

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2024. № 7

Том 90

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Продолжается 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

№ 7 2024
Том 90

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

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

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

Учредитель
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2024
Перепечатка материалов журнала «Заводская ла-
боратория. Диагностика материалов» допускает-
ся только с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.

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

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии
издательства «Фолиум»
127411, Москва,
Дмитровское ш., 157, стр. 6.
Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 19.07.2024
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.

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

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

СОДЕРЖАНИЕ

КОЛОНКА РЕДКОЛЛЕГИИ

Орлов А. И. Революция в математических методах исследования 5

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Жиличева А. Н., Пашкова Г. В., Кархова А. В., Ухова Н. Н., Чуба-
ров В. М. Определение S, Ni, Cu в сульфидных медно-никелевых рудах методом
рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением: опыт учас-
тия в программе проверки квалификации аналитических лабораторий 8
Григорьева Т. А., Горшков А. Г. Валидация методики определения приори-
тетных фталатов методом газовой хромато-масс-спектрометрии на следовом
уровне концентраций в поверхностных водах с фоновым уровнем загрязнения 17
Выборный А. Ю., Шувалова О. А., Зяблов А. Н., Као Ньят Линь. Примене-
ние пьезоэлектрических сенсоров для определения аспартама в жидких средах 27

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Комаровский Н. Ю., Журавлев Е. О., Молодцова Е. В., Кудря А. В., Коз-
лов Р. Ю., Белов А. Г., Кормилицина С. С. Определение критерия морфоло-
гической классификации ямок травления, образующихся в монокристаллах
InSb, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направле-
нии [111] и легированных теллуром 32
Ломов С. В., Морковкин А. И. Исследование микроструктуры асфальтобето-
на с использованием рентгеновской компьютерной томографии 40
Сегренев А. С., Проц М. Е. Оценка использования поливинилового спирта
при изготовлении прессованных образцов для рентгенофлуоресцентного
анализа 48

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Ботвина Л. Р., Белецкий Е. Н., Демина Ю. А., Иванов И. А. Усталостное
разрушение стали 316L, изготовленной методом селективного лазерного пла-
вления 56
Гаденин М. М. Сопротивление малоциклового разрушению жаропрочного
сплава при одно- и двухчастотном режимах нагружения 68
Монахов А. Д., Гриневич Д. В., Яковлев Н. О. Оценка ошибки измерения
остаточных напряжений методом сверления отверстий 76

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Абдушукуров А. А., Нурмухамедова Н. С., Эрисбаев С. Информация Фи-
шера, содержащаяся в неполных наблюдениях 84

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

КОТЮСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселоны, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,
академик РАН, Институт проблем
управления им. В. А. Трапезникова РАН,
Москва

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

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

ПЛЮИНАЖ 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

№ 7 2024
VOL. 90

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

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 19.07.2024

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

EDITORIAL COLUMN

Orlov A. I. The paradigm shift in mathematical methods of research 5

SUBSTANCES ANALYSIS

Zhilicheva A. N., Pashkova G. V., Karkhova A. V., Ukhova N. N., Chubarov V. M. Determination of S, Ni, Cu in copper-nickel sulfide ores by total reflection X-ray fluorescence analysis: experience of participation in the interlaboratory comparisons 8

Grigoryeva T. A., Gorshkov A. G. Validation of the method for determining priority phthalates by GC-MS at trace concentrations in surface water with a background pollution level 17

Vybornyi A. Yu., Shuvalova O. A., Zyablov A. N., Cao Nhat Linh. Application of piezoelectric sensors to aspartame determination in fluids 27

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

Komarovsky N. Yu., Zhuravlev E. O., Molodtsova E. V., Kudrya A. V., Kozlov R. Yu., Belov A. G., Kormilitsina S. S. Determination of the criterion for the morphological classification of etching pits formed in InSb single crystals grown by the Czochralski method in the crystallographic direction [111] and doped with tellurium 32

Lomov S. V., Morkovkin A. I. Study of the microstructure of asphalt concrete using X-ray computed tomography 40

Segrenev A. S., Prots M. E. Evaluation of the use of polyvinyl alcohol in the manufacture of pressed samples for X-ray fluorescence analysis 48

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Botvina L. R., Belecky E. N., Demina Yu. A., Ivanov I. A. Fatigue fracture of 316L steel manufactured by selective laser melting method 56

Gadenin M. M. Low cycle fracture resistance of the superalloy at single- and two-frequency modes of loading 68

Monakhov A. D., Grinevich D. V., Yakovlev N. O. Evaluation of the errors of measuring residual stresses by the hole drilling method 76

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

Abdushukurov A. A., Nurmukhamedova N. S., Erisbaev S. A. Fisher information contained in incomplete observations 84

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

Колонка редколлегии**Editorial column**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-5-7>**РЕВОЛЮЦИЯ В МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ**© **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

THE PARADIGM SHIFT IN MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH© **Alexander I. Orlov**

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

Математические методы исследования — интеллектуальные инструменты для применения в различных областях. На математические методы можно взглянуть с точек зрения как прикладников, применяющих такие методы, так и теоретиков, их разрабатывающих.

Прикладники обычно считают, что совокупность нужных им математических методов давно разработана, все необходимое для практического применения изложено в учебниках и справочниках, для проведения расчетов достаточно распространённых программных продуктов, а теоретики занимаются отдельными мелкими улучшениями и вникать в их работы нет необходимости, нецелесообразно, поскольку времени всегда не хватает.

Теоретики знают, что за последние десятилетия в области математических методов исследования произошла принципиально важная научная революция, в ходе которой создана новая методология, разработаны резко отличающиеся от прежних модели и методы. Усилиями этой категории исследователей научная революция осуществлена и продолжает развиваться. Весьма важно добиться широкого использования новых методов.

В настоящее время между воззрениями прикладников и теоретиков в области математических методов исследований наблюдаем значительное различие. Для его уменьшения необходимо разъяснить научному сообществу существо обсуждаемой научной революции.

В хорошо знакомых прикладникам учебниках и справочниках середины XX в. в качестве статистических данных рассматривались числовые величины, т.е. действительные числа, конечномерные вектора (т.е. конечные последовательности чисел), функции с числовыми значениями (временные ряды, случайные процессы). Термин «числовые» означает, что элементы выборки

можно складывать и умножать на число, т.е. эти элементы лежат в некотором линейном пространстве.

В результате научной революции конца XX — начала XXI вв. произошел отказ от предположения линейности. В качестве выборочных данных стали рассматривать элементы пространств произвольной природы. Центром математических методов исследования стала статистика нечисловых данных. Внутри нее надо выделить статистику в пространствах произвольной природы, которая включает научные результаты в наиболее общих формулировках, и области, посвященные анализу нечисловых данных конкретных видов. При таком анализе используются как результаты статистики в пространствах произвольной природы, так и специфические методы, предназначенные для данных конкретных видов нечисловых данных.

Другая принципиально важная черта научной революции — обобщение классических типов чисел путем явного учета размытости (нечеткости, расплывчатости) реальных статистических данных. Для всех видов измерений их результаты имеют погрешности, однако классические статистические методы не учитывают наличие погрешностей. Для преодоления этого недостатка разработана статистика интервальных данных, в которых элементы выборки — не числа, а интервалы. Учет погрешностей измерений может быть проведен и путем перехода к анализу нечетких данных, например, треугольных нечетких чисел, как это продемонстрировано в [1] на примере аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков.

Научная революция в области математических методов исследования началась в 1980-е годы прошлого столетия. В ходе создания Всесоюзной статистической ассоциации [2] профессиональным сообществом был проведен тщатель-

ный анализ состояния и перспектив развития рассматриваемой научной области. Эта работа проводилась в рамках отечественной научной школы в области теории вероятностей и математической статистики, созданной акад. А. Н. Колмогоровым. История ее дальнейшего развития отражена в [3].

Основные идеи научной революции сформулированы в новой парадигме математических методов исследования [4]. Их реализации посвящен новый раздел теоретической и прикладной математики — системная нечеткая интервальная математика [5, 6], которую мы рассматриваем как основу математики XXI в.

В соответствии с новой парадигмой выпущено довольно много книг и статей. Полные тексты большинства из них можно найти, например, с помощью Российского индекса научного цитирования. Значительная часть таких статей опубликована в разделе «Математические методы исследования» нашего журнала.

Однако наблюдается значительное отставание научного уровня основной массы работ по статистическому анализу конкретных данных от достигнутого на переднем крае фронта современных научных исследований. Причины и последствия такого отставания целесообразно обсудить.

В настоящее время активно используются три парадигмы математических методов исследования — примитивная, устаревшая и современная (новая). Примитивная основана на рецептах XIX в. Разнообразные таблицы Росстата выполнены в рамках этой парадигмы. Необходимо признать, что во многих случаях непосредственный анализ табличных статистических данных позволяет получить нужные исследователю научные и практические выводы.

В начале XX в. возникла необходимость в более углубленном анализе статистических данных, в частности, в области биометрии. В ответ на запросы практики возникла классическая математическая статистика. Его основоположник К. Пирсон предложил для описания реальных данных использовать функцию распределения из четырехпараметрического семейства (в настоящее время обычно используют подсемейства с меньшим числом параметров — нормальные, экспоненциальные, Вейбулла — Гнеденко и др.). Это предложение имело как положительные, так и отрицательные последствия.

Использование параметрических семейств распределений вероятностей позволило к середине XX в. разработать развитую математическую теорию, предназначенную для оценивания параметров и проверки гипотез. Ее обычно называют параметрической статистикой (в соответствии с базовым предположением, лежащим в ее основе). Эту теорию обычно излагают в вузовских курсах

по теории вероятностей и математической статистике, и ее основы обычно знакомы исследователям в прикладных областях. Отметим, что развитие отдельных аспектов этой теории продолжается. Так, сравнительно недавно установлено, что вместо оценок максимального правдоподобия для оценивания параметров целесообразно использовать одношаговые оценки, а также получены новые результаты в области оценивания параметров гамма-распределений и бета-распределений.

Однако давно известно, что базовое предположение параметрической статистики обычно не выполняется. В качестве примера обсудим часто принимаемое без достаточных оснований предположение, что рассматриваемые статистические данные получены в соответствии с нормальным законом распределения. По крайней мере с середины XX в. (из работ основателя раздела «Математические методы исследования» нашего журнала проф. В. В. Налимова) известно, что распределения реальных данных, как правило, не являются нормальными (современные обоснования этого принципиального утверждения приведены в [7]). Следовательно, научные результаты параметрической статистики являются чисто математическими (относятся к математике как науке о формальных системах), они не позволяют получать обоснованные выводы для реальных явлений и процессов. В соответствии с новой парадигмой следует использовать методы непараметрической статистики, которые к настоящему времени позволяют решать тот же круг задач, что и методы параметрической статистики.

Переход от устаревшей парадигмы к современной требует усилий от исследователей, занимающихся конкретными прикладными задачами. Необходимо изучить непараметрические модели и методы, соответствующее им теоретическое обоснование, перейти на новое программное обеспечение или разработать его. Приходится менять алгоритмы расчетов, нормативно-техническую документацию, а преподавателям — содержание читаемых курсов и соответствующую учебно-методическую литературу. Естественно, возникает сопротивление, как всегда при переходе от старого к новому.

Обсудим типовые возражения приверженцев устаревшей парадигмы.

Предлагают проверить нормальность распределения элементов выборки с помощью того или иного статистического критерия — показателей асимметрии и эксцесса, Шапиро – Уилка, типа Колмогорова, типа омега-квадрат и др. Если гипотеза нормальности не отклоняется, то считают возможным использовать методы, основанные на нормальности.

Почему это рассуждение не является корректным? Дело в том, что для тех же данных можно

проверить их соответствие другим распределениям. И для типовых объемов выборки (десятки или сотни наблюдений) ответ будет положительным. Другими словами, столь же обоснованно можно принять не только нормальность, но и многие другие распределения. Известно, что для достоверного (на уровне значимости 0,05) обнаружения различия между нормальным и логистическим распределениями необходима выборка объемом не менее 2500 (см., например, [7]).

Отклонения от нормальности могут сильно влиять на свойства статистических процедур, разработанных в предположении нормальности. В результате полученные на их основе выводы могут не иметь ничего общего с действительностью. Примером являются процедуры отбраковки выбросов, нацеленных на обнаружение в выборке резко выделяющихся ошибочных значений. При отклонении от нормальности свойства методов отбраковки крайне сильно меняются [7].

В пользу параметрической статистики приводят, например, такое рассуждение. «В задачах менеджмента безопасности требуется подтверждение сверхмалых рисков порядка одной миллионной — десяти миллиардных единицы (вероятность 0,999999 – 0,99999999). Уже для подтверждения вероятности 0,999999 непараметрическим методом требуется более двух миллионов статистических испытаний, что много даже при моделировании средствами современной вычислительной техники. Применение параметрического подхода позволяет снизить этот объем на порядок». Это рассуждение принципиально неверно. Выводы на основе необоснованной вероятностно-статистической модели сами являются необоснованными [8]. В известной притче сказано так: «Человек потерял ключи в кустах. Где их искать? Под фонарем. Почему под фонарем? Потому что там светлее». Параметрическую статистику можно сравнить с поиском потерянных в кустах ключей под фонарем.

Не всегда исследователи осознают и признают сам факт научной революции. У некоторых из них возникает желание объявить порождающие ее новые научные результаты малозначительными, находящимися на периферии математических методов исследования, а потому не требующими осмысления, не заслуживающими внимания, изучения и применения. Одна из причин этого явления — включение психологической защиты против нового, требующего решительного пересмотра привычных старых подходов. Важно также углубление в отдельные узкие проблемы, связанные с частными постановками задач, отсутствие широкого кругозора, а также желания и возможности проанализировать динамику развития математических методов исследования. Такому анализу мешает в том числе и громадный

объем накопленных к настоящему времени научных публикаций в рассматриваемой области. По нашей оценке, математическим методам исследования посвящены миллионы статей и книг. Именно понимание рассматриваемых причин разрыва между прикладниками и теоретиками послужило причиной написания данной статьи.

Обращаю внимание читателей всех разделов нашего журнала на происшедшую революцию в математических методах исследований, на необходимость овладения ее результатами. В частности, ссылки на незнание, например, непараметрической статистики, не могут оправдать применение устаревших неадекватных методов, образно говоря, поиска потерянных в кустах ключей под фонарем, где светлее.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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
2. Орлов А. И. Создана единая статистическая ассоциация / Вестник Академии наук СССР. 1991. № 7. С. 152 – 153.
3. Орлов А. И. Отечественная научная школа в области организационно-экономического моделирования, эконометрики и статистики / Контроллинг. 2019. № 73. С. 28 – 35.
4. Орлов А. И. Новая парадигма математических методов исследования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 5 – 5.
5. Орлов А. И., Луценко Е. В. Системная нечеткая интервальная математика. Монография (научное издание). — Краснодар, КубГАУ, 2014. — 600 с.
6. Орлов А. И., Луценко Е. В. Анализ данных, информации и знаний в системной нечеткой интервальной математике: научная монография. — Краснодар: КубГАУ, 2022. — 405 с.
7. Орлов А. И. Прикладной статистический анализ. — М.: Ай Пи Ар Медиа, 2022. — 812 с.
8. Орлов А. И. О требованиях к статистическим методам анализа данных (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 11. С. 98 – 106. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-11-98-106

REFERENCES

1. Orlov A. I. Generalized additive-multiplicative risk estimation model based on fuzzy and interval 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
2. Orlov A. I. The unified statistical association has been created / Vestn. AN SSSR. 1991. N 7. P. 152 – 153 [in Russian].
3. Orlov A. I. Native scientific school in the field of organizational and economic modeling, econometrics and statistics / Kontroling. 2019. N 73. P. 28 – 35 [in Russian].
4. Orlov A. I. New paradigm of mathematical research methods / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2015. Vol. 81. N 7. P. 5 – 5 [in Russian].
5. Orlov A. I., Lutsenko E. V. System Fuzzy Interval Mathematics. — Krasnodar: KubGAU. 2014. — 600 p. [in Russian].
6. Orlov A. I., Lutsenko E. V. Analysis of data, information and knowledge in system fuzzy interval mathematics. — Krasnodar: KubGAU, 2022. — 405 p. [in Russian].
7. Orlov A. I. Applied Statistical Analysis. — Moscow: Ai Pi Ar Media, 2022. — 812 p. [in Russian].
8. Orlov A. I. On the requirements for statistical methods on data analysis (generalizing article) / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 11. P. 98 – 106 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-11-98-106

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-8-16>**ОПРЕДЕЛЕНИЕ S, Ni, Cu В СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУДАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ: ОПЫТ УЧАСТИЯ В ПРОГРАММЕ ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ**

© **Алена Николаевна Жиличева^{1*}, Галина Валерьевна Пашкова^{1,2}, Анна Васильевна Кархова², Наталия Николаевна Ухова¹, Виктор Маратович Чубаров³**

¹ Институт Земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 128; *e-mail: alena.zhilicheva.13@mail.ru

² Иркутский государственный университет, Россия, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1.

³ Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А.

*Статья поступила 13 марта 2024 г. Поступила после доработки 26 апреля 2024 г.
Принята к публикации 23 мая 2024 г.*

Проведена оценка качества результатов определения S, Ni, Cu в медно-никелевых сульфидных рудах в рамках программы межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) с учетом критериев, предъявляемых к методикам при определении химического состава минерального сырья. Аттестованные методики анализа минерального сырья данным методом отсутствуют, и результаты, полученные в программе МСИ, были использованы для контроля и повышения точности измерений методом РФА ПВО. Образцы руд готовили в виде суспензий с применением мокрого измельчения. Аналитическим сигналом являлось отношение интенсивностей характеристических линий определяемых элементов и Ga, который применяли в качестве внутреннего стандарта. Для построения градуировочных характеристик использовали образцы сравнения, проанализированные в соответствии с аттестованными методиками: Cu и Ni определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), S — гравиметрически. Качество выполненного анализа оценивали по величине Z-индекса. Случайная погрешность измерений не превышала 5 % отн. Относительные расхождения между результатами, полученными методом РФА ПВО, и результатами межлабораторных сравнительных испытаний составляли не более 10 % отн. Описанная методика может быть использована для экспрессного анализа образцов сульфидных медно-никелевых руд.

Ключевые слова: сульфидные медно-никелевые руды; рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением; межлабораторные сравнительные испытания.

DETERMINATION OF S, Ni, Cu IN COPPER-NICKEL SULFIDE ORES BY TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS: EXPERIENCE OF PARTICIPATION IN THE INTERLABORATORY COMPARISONS

© **Alena N. Zhilicheva,^{1*} Galina V. Pashkova,^{1,2} Anna V. Karkhova,² Natalya N. Ukhova,¹ Victor M. Chubarov³**

¹ Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 128, ul. Lermontova, Irkutsk, 664033, Russia; *e-mail: alena.zhilicheva.13@mail.ru

² Irkutsk State University, 1, ul. Karla Marksa, Irkutsk, 664003, Russia.

³ Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1A, ul. Favorskogo, Irkutsk, 664033, Russia.

Received March 13, 2024. Revised April 26, 2024. Accepted May 23, 2024.

The quality of the determination of S, Ni, Cu in copper-nickel sulfide ores was assessed in the framework of the program for interlaboratory comparative tests (ICT) using total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) taking into account the criteria for methods for determining the chemical composition of mineral raw materials. Certified TXRF techniques for the analysis of mineral materials are absent, so the interlaboratory comparison test was used to control and improve the accuracy of measurements by TXRF. Powdered ore samples were prepared as suspensions by wet grinding: 100 mg of the powder, 4 ml of ultra-pure water and 250 μ l of the Ga standard solution were milled using 20 g of ZrO₂ balls 1 mm in diameter in the mixing mill for 10 minutes at a frequency of 20 Hz. The ratio of the intensities of the characteristic lines of the analyzed elements and the Ga internal standard was chosen as an analytical signal. To plot calibration curves, a set of ore reference samples was analyzed using certified procedures (atomic absorption spectrometry for Cu, Ni, gravimetry for S). The quality of the TXRF analysis was assessed by the value of Z-criterion. The measurement error did not exceed 5 rel. %. The relative percentage differences between the TXRF results and the results obtained in the interlaboratory study was less than 10%. The described method can be used for rapid analysis of copper-nickel sulfide ores.

Keywords: copper-nickel sulfide ores; total reflection X-ray fluorescence analysis; interlaboratory comparisons.

Введение

Межлабораторные сравнительные испытания (МСИ) являются одной из форм экспериментальной проверки деятельности исследовательской лаборатории. Ежегодно Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского (ФГБУ «ВИМС») проводит различные МСИ [1]. Цель данных испытаний — подтверждение качества выполняемых анализов, а также оценка компетентности лаборатории [2]. Центр коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН [3, 4] с 2021 г. принимает участие в программах МСИ элементного состава руд, предоставляемых провайдером ФГБУ «ВИМС». Объектами анализа были руды цветных металлов, а определяемыми показателями — массовые доли S, Cu, Ni. Контролировали показатели качества для методики определения элементного состава руд в суспензиях методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) [5]. Одиннадцать образцов сульфидных медно-никелевых руд (табл. 1) готовили в виде суспензий и анализировали. По полученным результатам провайдером было выдано заключение: 1) S: 11 результатов неудовлетворительны; 2) Cu: 5 результатов неудовлетворительны, 5 — удовлетворительны, 1 — сомнителен; 3) Ni: 9 результатов удовлетворительны, 1 — неудовлетворителен, 1 — сомнителен.

В работах [5–9] показано, что на точность анализа руд, приготовленных в виде суспензий, в значительной степени влияют размер частиц порошка и равномерность распределения внутреннего стандарта в пробе. Методика определения элементного состава руд в суспензиях методом РФА ПВО была усовершенствована за счет мокрого измельчения порошка руды с предварительным введением внутреннего стандарта для полу-

чения однородной суспензии со средним размером частиц менее 6 мкм, а также дополнительных градуировочных процедур [10].

В данной работе представлены результаты оценки качества методики определения S, Ni, Cu методом РФА ПВО в образцах сульфидных медно-никелевых руд, предоставленных в рамках участия в МСИ, с использованием описанной процедуры мокрого измельчения в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Экспериментальная часть

Объекты анализа. В табл. 1 приведены шифры образцов сульфидных медно-никелевых руд и значения содержаний элементов, приписанные в рамках программы МСИ. Видно, что массовые доли S, Cu и Ni изменяются в широких пределах: S $\approx$ 2 – 40 %, Cu $\approx$ 0,5 – 30 %, Ni $\approx$ 0,3 – 6 %.

Для некоторых образцов минеральный состав был определен методом порошковой дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0. Соотношения компонентов, рассчитанные по корундовым числам методом Ритвельда [11] для образцов 693, 792, 697, 696, приведены в табл. 2. Видно, что основными минералами исследуемых руд являются пирротин и халькопирит с небольшим количеством пентландита и борнита.

Аппаратура. Для анализа использовали настольный рентгенофлуоресцентный спектрометр с полным внешним отражением S2 PICOFOX™ (Bruker Nano GmbH, Германия), оснащенный рентгеновской трубкой с Мо-анодом и воздушным охлаждением, многослойным монохроматором (Ni/C) и кремниевым дрейфовым детектором XFlash® (площадь чувствительной области — 30 мм², разрешение для линии MnK α — 150 эВ). Все измерения осуществляли при рабочем напря-

жении 40 кВ и токе 400 мкА. Экспозиция для одной пробы составляла 500 с, что обеспечивало уровень статистической погрешности счета импульсов менее 1 % отн. для характеристических линий определяемых элементов. Для обработки и деконволюции спектров, основанных на теореме Байеса (Profile bayes, normal fit), использовали программу SPECTRA 7.8.2. Аналитическим сигналом служила интегральная интенсивность характеристической *Kα*-линии элемента после вычитания интенсивности фона. Мельницу MM400 (Retsch, Германия) с размольными стаканами и шарами из оксида циркония применяли для мокрого измельчения образцов.

Подготовка проб. В размольный стакан объемом 10 мл помещали 20 г шаров диаметром 1 мм, навеску массой 100 мг, 250 мкл раствора Ga с концентрацией 1 г/л в качестве внутреннего стандарта и 4 мл воды. Конечная концентрация Ga в готовой суспензии в пересчете на твердое вещество составляла 2500 мкг/г. Измельчение проводили при частоте вибрации 20 Гц в течение 10 мин. Готовую суспензию отделяли от шаров при помощи сита. Шары промывали дистиллиро-

ванной водой. Объем суспензии вместе со смывами составлял 50 мл. Аликвоту объемом 10 мкл наносили на подложку-отражатель и высушивали на воздухе. Перед каждым нанесением суспензию тщательно встряхивали.

Способ расчета концентраций. Как правило, для расчета концентраций при РФА ПВО используют способ внутреннего стандарта и заложенные в программное обеспечение относительные чувствительности, определенные с использованием стандартных растворов [5, 10]. Улучшение точности анализа возможно при использовании для градуировки спектрометра образцов сравнения, близких по составу к анализируемым пробам. Опираясь на полученные данные о минеральном составе (табл. 2), для построения градуировочных функций было выбрано 13 образцов сульфидных медно-никелевых руд Норильск-Талнахского месторождения (Россия), минеральный состав которых представлен преимущественно пирротинном, халькопиритом, пентландином [12]. Элементный состав этих руд был ранее определен с помощью аттестованных

Таблица 1. Шифры образцов сульфидных медно-никелевых руд и приписанные значения содержаний S, Ni, Cu
Table 1. Ciphers of samples of copper-nickel sulfide ores and assigned contents of S, Ni, and Cu

Шифр образца в лаборатории	Приписанное значение ± неопределенность, % масс.		
	S	Ni	Cu
577	17,78 ± 0,17	1,695 ± 0,021	6,32 ± 0,08
578	30,95 ± 0,32	5,32 ± 0,06	25,55 ± 0,20
690	2,85 ± 0,09	0,36 ± 0,01	0,72 ± 0,03
691	6,21 ± 0,13	0,65 ± 0,02	1,37 ± 0,04
692	29,2 ± 0,2	3,36 ± 0,06	3,69 ± 0,06
693	36,0 ± 0,2	4,94 ± 0,14	3,79 ± 0,08
694	15,1 ± 0,1	1,37 ± 0,03	6,81 ± 0,12
695	16,1 ± 0,1	1,52 ± 0,04	4,01 ± 0,09
696	35,4 ± 0,2	4,51 ± 0,10	3,65 ± 0,07
697	35,6 ± 0,2	4,83 ± 0,13	4,00 ± 0,09
792	35,16 ± 0,13	5,085 ± 0,034	4,631 ± 0,016

Примечание. Приписанные значения и их неопределенности взяты из заключений, предоставленных провайдером программы МСИ.

Таблица 2. Результаты определения минерального состава образцов методом рентгеновской порошковой дифракции
Table 2. Results of determining the mineral composition of samples by X-ray powder diffraction

Шифр	Соотношение компонентов, % масс.			
	Пирротин (Fe ₇ S ₈)	Халькопирит (CuFeS ₂)	Пентландит ((Fe, Ni) ₉ S ₈)	Борнит (Cu ₅ FeS ₄)
693	80 ± 5	10 ± 5	10 ± 5	—
792	75 ± 5	15 ± 5	5 ± 2	5 ± 2
697	70 ± 5	15 ± 5	10 ± 5	5 ± 2
696	55 ± 5	20 ± 5	15 ± 5	8 ± 4

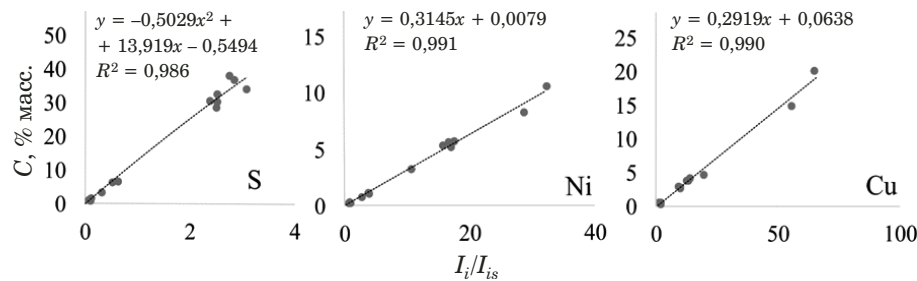


Рис. 1. Градуировочные графики для определения S, Ni, Cu (R^2 — коэффициент детерминации)
Fig. 1. The calibration curves for S, Ni, Cu determination (R^2 — determination coefficient)

методик — атомно-абсорбционной¹ для Cu, Ni и гравиметрической² для S.

В качестве аналитического сигнала использовали отношение интенсивностей характеристических линий аналита (I_i) и внутреннего стандарта (I_{is}). На рис. 1 приведены зависимости $C = f(I_i/I_{is})$, которые аппроксимировали линейной или квадратичной регрессией, где C — содержание аналита в образцах сравнения в градуировочной выборке.

Обсуждение результатов

Для установления инструментальной погрешности измерения выбрали образцы с минимальным и максимальными содержаниями аналитов в исследуемых рудах (см. табл. 1). Один излучатель анализировали десять раз в течение дня и рассчитывали относительное среднее квадратичное отклонение (СКО) между результатами измерения I_i/I_{is} . Значения СКО составили 0,5 – 2 % для всех элементов и мало зависели от содержания аналита, так как S, Ni и Cu, являясь основными рудными компонентами, имеют стабильный аналитический сигнал (рис. 2).

Из спектра на рис. 2 видно, что наряду с пиками определяемых элементов S, Ni, Cu и Ga присутствуют пики Ca, Ba, Ti, Fe, Se, которые входят в состав руд. Присутствие в спектре сигналов Si, Mo и Ar связано с условиями измерений и подготовки проб: кремний входит в состав кварцевой подложки-отражателя, молибден является материалом анода рентгеновской трубки, аргон присутствует в воздушной среде, в которой проводятся измерения. Сигналы в области 12 – 14 кэВ являются пиками двойной энергии,

возникающими в детекторе вследствие одновременной регистрации двух фотонов (например, $FeK\alpha + FeK\alpha$, 12,8 кэВ).

Ранее было показано, что наибольший вклад в случайную погрешность анализа вносит погрешность приготовления излучателей, обусловленная нестабильностью процессов отбора аликвоты, в которой анализируемое вещество и внутренний стандарт распределены равномерно, ее нанесения и высушивания [5].

В табл. 3 приведены значения относительных СКО, которые характеризуют разброс результатов 10 параллельных определений элементов в излучателях, приготовленных из одной суспензии. Видно, что СКО между 10 параллельными определениями составляет не более 5 % и нет явной зависимости значений СКО от содержания аналита.

Чтобы учесть погрешности, обусловленные отбором, нанесением и высушиванием аликвоты, из каждой суспензии было приготовлено по 5 излучателей, каждый из которых анализировали один раз. За результат анализа принимали среднее значение полученных концентраций.

Таблица 3. Значения относительных средних квадратических отклонений

Шифр образца	Относительные СКО, %		
	S	Ni	Cu
577	3,7	3,7	3,4
578	2,9	2,9	3,1
690	4,7	2,0	2,0
691	4,2	3,0	3,8
692	1,7	1,8	2,0
693	2,5	1,1	1,8
694	3,7	3,0	2,2
695	4,3	3,0	3,4
696	1,9	1,9	1,6
697	1,7	1,1	1,5
792	2,1	1,2	3,0

¹ НСАМ № 155-ХС. Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его переработки, отходах, объектах окружающей среды атомно-абсорбционным методом.

² НСАМ № 3-Х. Определение общего содержания серы в горных породах, рудах и продуктах их переработки гравиметрическим методом.

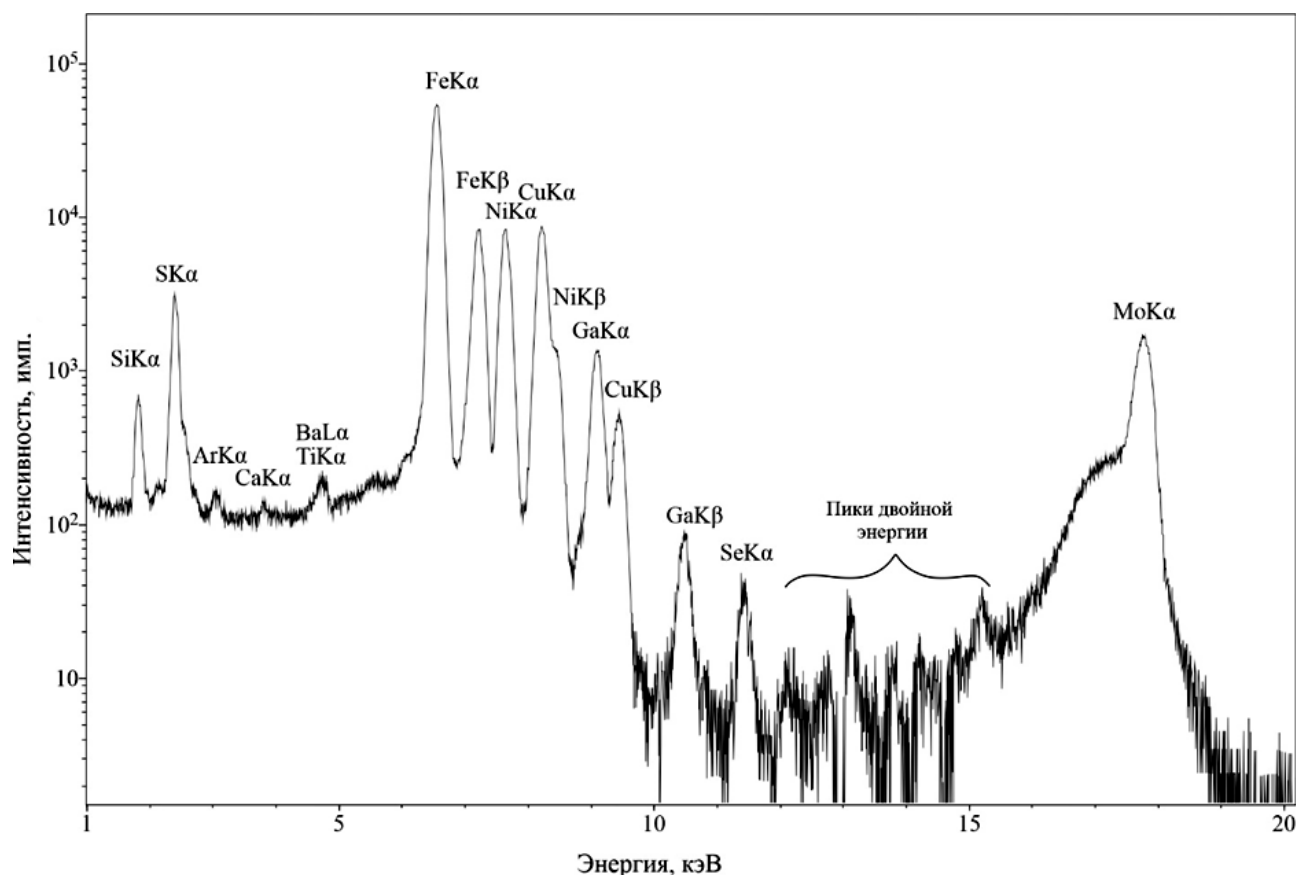


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентный спектр образца 792

Fig. 2. TXRF spectrum of sample 792

Согласно ОСТ 41-0-212-04³ допустимые относительные средние квадратические отклонения $\sigma_{д,р}$ результатов анализа, выполняемого методами III категории точности, установлены в зависимости от содержания элементов в пробе. В табл. 4 анализируемые образцы разделены на группы в соответствии с диапазонами, указанными в ОСТ 41-08-212-04. Рассчитать отдельные показатели внутрилабораторной прецизионности для каждого диапазона затруднительно вследствие ограниченного количества образцов. Для метода РФА ПВО характерен широкий рабочий диапазон определяемых концентраций, и, как показано в табл. 3, значения случайных погрешностей измерения и приготовления излучателей для исследуемых образцов не зависят от концентрации. Поэтому для оценки внутрилабораторной прецизионности было принято решение объединить все образцы.

В условиях внутрилабораторной прецизионности из каждого образца руды было пригото-

но по две суспензии, для каждой из которых был получен средний результат измерения C_{i1} и C_{i2} . Поскольку содержание аналитов в образцах изменяется в широких пределах, для расчетов использовали не абсолютное $(C_{i1} - C_{i2})$, а относительное отклонение [13]:

$$\sigma_{вт,р} = 100\% \sqrt{\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^m \left[\frac{C_{i1} - C_{i2}}{\bar{C}} \right]^2}, \quad (1)$$

где C_{i1} , C_{i2} — содержания компонента в первой и второй суспензиях соответственно; $\bar{C}$ — среднее двух результатов определения; m — число образцов.

Рассчитанные значения относительных средних квадратических отклонений $\sigma_{вт,р}$ приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, значения относительных СКО для всех определяемых элементов близки ($\sim 3\%$). При анализе методом РФА ПВО, как правило, случайная погрешность менее 5% отн. считается приемлемой [14]. Сравнивая величины $\sigma_{д,р}$ и $\sigma_{вт,р}$, можно сделать вывод, что для Ni значение $\sigma_{вт,р}$ не превышает допустимого СКО для всех диапазонов содержаний, для S и Cu обеспечить требуемую точность не удастся при

³ Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификации методик лабораторного анализа по точности результатов. 2005. — 23 с.

высоких содержаниях (>10 % масс. для S, >5 % масс. для Cu).

Экспериментальные данные, полученные при проведении программы проверки квалификации лабораторий, обрабатывали по алгоритму оценки качества с использованием Z-индекса (характеристики функционирования)⁴:

$$Z = \frac{C_i - C_0}{\sigma_d},$$

(2)

где C_i — результат испытаний, полученный в лаборатории, C_0 — предписанное значение показателя, σ_d — допустимое СКО.

В качестве σ_d принимали значение, взятое для соответствующего диапазона содержаний определяемого показателя из ОСТ 41-08-212-04.

При $|Z| \leq 2,0$ характеристика функционирования для лаборатории признается удовлетворительной, при $2,0 < |Z| \leq 3,0$ характеристика функционирования сомнительна, требуется выполнение предупреждающих действий, значение $|Z| > 3,0$ указывает на неудовлетворительную характеристику функционирования, требуется выполнение корректирующих действий.

В табл. 5 для каждого элемента приведены рассчитанные значения Z-индекса, показывающие неудовлетворительные результаты для трех образцов при определении серы. Это может быть связано с тем, что характеристические рентгеновские линии серы находятся в низкоэнергетической области спектра, где влияние размера частиц и матричных эффектов на результаты РФА ПВО возрастает. На градуировочном графике (см. рис. 1) видно, что для высоких содер-

⁴ ГОСТ Р 50779.60–2017. Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний.

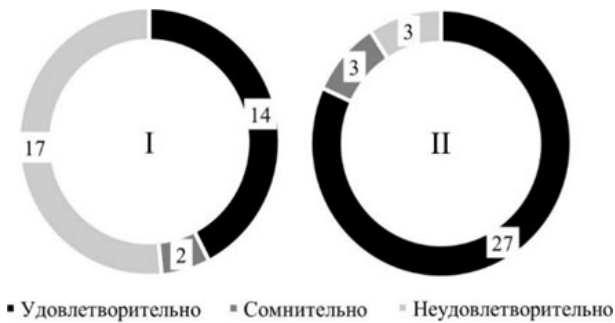


Рис. 3. Количество удовлетворительных, сомнительных и неудовлетворительных заключений при участии в программе МСИ (I) и после доработки методики в данной работе (II)

Fig. 3. The number of satisfactory, questionable and unsatisfactory results of participation in the interlaboratory comparative (I) and after the technique correction provided in this work (II)

жаний серы нарушается линейная корреляция между известными значениями и аналитическим сигналом: при одном и том же значении C наблюдается разброс значения I_i/I_{is} , что также характеризует нестабильность результатов определения серы (остаточная дисперсия — 2 % масс.). Надежной зависимости появления выбросов от химического состава образцов не выявлено. Так, например, фазовый состав и уровень содержания основных компонентов для образцов под номерами 792 и 697 близки, но результаты неудовлетворительны только для образца 792.

Несмотря на то, что расчет Z-индекса показал несколько неудовлетворительных и сомнительных результатов определений, доля удовлетворительных результатов РФА ПВО после дополнительного измельчения и градуировочных процедур значительно увеличилась по сравнению с первоначальными результатами участия в программе МСИ. На рис. 3 показаны соотношения

Таблица 4. Рассчитанные значения экспериментальных относительных средних квадратических отклонений

Table 4. Calculated experimental relative standard deviations values

Элемент	Диапазон содержаний по ОСТ 41-08-212-04, % масс.	Шифр образца	$\sigma_{д,г}, \%$	$\sigma_{вт,г}, \%$
S	30,0 – 39,9	578, 693, 696, 697, 792	1,0	2,6
	20,0 – 29,9	692	1,2	
	10,0 – 19,9	577, 694, 695	1,5	
	5,0 – 9,9	691	3,3	
	2,0 – 4,9	690	5,4	
Ni	1,0 – 9,9	577, 578, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 792	5,0	2,6
	0,20 – 0,49	690	9,6	
Cu	5,0 – 25,55	577, 578, 792	2,1	3,5
	2,0 – 4,9	692, 693, 695, 696, 697	3,5	
	1,0 – 1,9	691	5,0	
	0,50 – 0,99	690	7,0	

Таблица 5. Значения Z-индекса для способа градуировочного графика
Table 5. Z-criterion values for calibration curve

Шифр образца	C ₀ , % масс.	C _i , % масс.	σ _д	Z	Заключение
S					
577	17,78	18,39	0,267	5,4	Неудовл.
578	30,95	30,65	0,310	0,3	Удовл.
690	2,85	2,83	0,154	0,1	Удовл.
691	6,21	6,21	0,205	1,6	Удовл.
692	29,2	28,15	0,350	1,4	Удовл.
693	36	38,67	0,360	6,1	Неудовл.
694	15,1	14,03	0,227	1,3	Удовл.
695	16,1	14,97	0,242	1,4	Удовл.
696	35,4	36,13	0,354	1,6	Удовл.
697	35,6	36,12	0,356	1,1	Удовл.
792	35,16	38,57	0,352	8,4	Неудовл.
Ni					
577	1,70	1,86	0,085	1,9	Удовл.
578	5,32	5,18	0,266	0,5	Удовл.
690	0,36	0,38	0,035	0,5	Удовл.
691	0,65	0,65	0,033	0,1	Удовл.
692	3,36	3,09	0,168	1,6	Удовл.
693	4,94	5,02	0,247	0,3	Удовл.
694	1,37	1,42	0,069	0,7	Удовл.
695	1,52	1,36	0,076	2,0	Удовл.
696	4,51	4,3	0,226	0,2	Удовл.
697	4,83	5,06	0,242	1,0	Удовл.
792	5,085	5,12	0,254	0,1	Удовл.
Cu					
577	6,32	6,46	0,133	1,1	Удовл.
578	25,55	25,52	0,537	0,1	Удовл.
690	0,72	0,68	0,050	0,8	Удовл.
691	1,37	1,32	0,069	0,7	Удовл.
692	3,69	3,56	0,129	1,0	Удовл.
693	3,79	4,06	0,133	2,0	Удовл.
694	6,81	6,48	0,143	2,3	Сомнительно
695	4,01	3,66	0,140	2,5	Сомнительно
696	3,65	3,55	0,128	0,8	Удовл.
697	4,00	4,00	0,140	0,01	Удовл.
792	4,63	4,87	0,097	2,5	Сомнительно

результатов испытаний, полученных ранее при участии в программе МСИ (I) и после доработки методики в данной работе (II).

Для оценки значимости систематического расхождения между полученным результатом анализа и приписанным значением для всей группы проб использовали *t*-критерий, сравнивая его табличное значение (*t*(0,05; 10) = 2,23) с

рассчитанным для всей группы проб. Значение рассчитанного *t*-критерия составило: для S — 0,26, для Ni — 0,05, для Cu — 0,89. Поскольку все рассчитанные значения *t*-критерия меньше табличного, систематическая погрешность незначима.

Дополнительно для характеристики правильности методики РФА ПВО для каждого элемента рассчитано относительное расхождение между

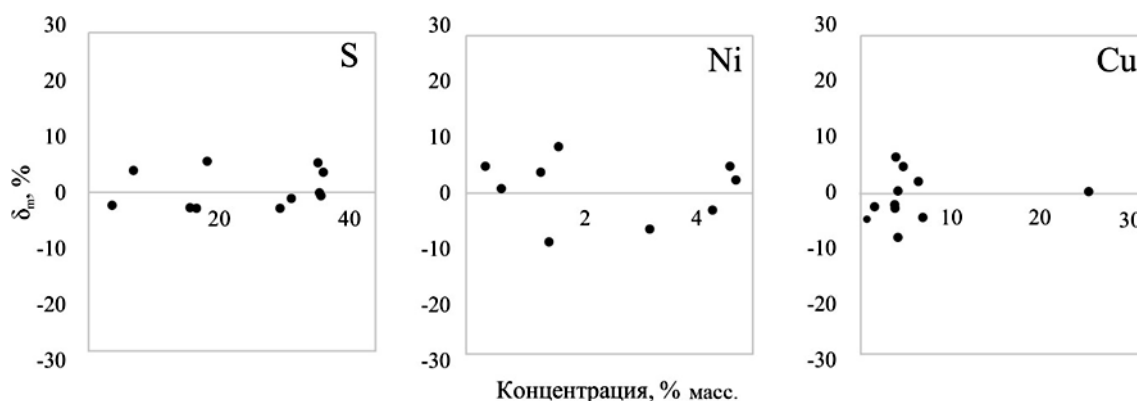


Рис. 4. Относительное расхождение между результатами РФА ПВО и приписанными значениями содержаний элементов в сульфидных медно-никелевых рудах (δ_m , %)

Fig. 4. Relative deviation between TXRF results and assigned values of the element content in copper-nickel sulfide ores (δ_m , %)

полученными и приписанными значениями для сульфидных медно-никелевых руд (δ_m , %):

$$\delta_m = \frac{C_i - C_0}{C_0} \cdot 100 \%. \quad (3)$$

На рис. 4 представлены диаграммы, на которых наглядно показана степень близости результатов, полученных методом РФА ПВО, к приписанным значениям.

Из представленных данных видно, что значение δ_m для S, Ni, Cu составляет не более 10 %.

Заключение

Проведенная оценка качества результатов определения S, Ni, Cu методом РФА ПВО в образцах сульфидных медно-никелевых руд в рамках программы МСИ позволила модернизировать используемую методику и повысить точность результатов. Образцы готовили в виде суспензий с предварительным измельчением с раствором внутреннего стандарта. Для построения градуировочных зависимостей использовали образцы сравнения, проанализированные по аттестованным методикам, аналитическим сигналом служило отношение интенсивностей характеристических линий аналита и внутреннего стандарта. Относительные расхождения между результатами РФА ПВО и значениями содержаний элементов, приписанными в программе МСИ, составили не более 10 %. Описанная методика может быть использована для экспрессного элементного анализа рудных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского. <https://vims-geo.ru/ru/activity/mimo/msi> (дата обращения 05.03.2024).

2. Чепкова И. Ф., Крейнин С. В., Пономарева О. И. Межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания как доказательная база компетентности лабораторий / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 2. С. 70 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-70-72
3. Иванов А. В., Демонтерова Е. И., Ревенко А. Г. и др. История и современное состояние аналитических исследований в институте земной коры СО РАН: центр коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» / Геодинамика и тектонофизика. 2022. Т. 13. № 2. DOI: 10.5800/GT-2022-13-2-0582
4. Мальцев А. С., Пашкова Г. В. Применение метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии с полным внешним отражением (TXRF) к геологическим объектам: опыт лаборатории TXRF (ЦКП «Геодинамика и геохронология») / Геодинамика и тектонофизика. 2022. Т. 13. № 2. DOI: 10.5800/GT-2022-13-2s-0601
5. Pashkova G. V., Chubarov V. M., Akhmetzhanov T. F., et al. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules / Spectrochim. Acta. Part B. 2020. Vol. 168. 105856. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105856
6. Alov N., Sharanov P. Elemental Analysis of Copper-Zinc Ores by Total Reflection X-Ray Fluorescence using Nonaqueous Suspensions / Anal. Lett. 2018. Vol. 51. N 11. P. 1789 – 1795. DOI: 10.1080/00032719.2017.1390758
7. Fernández-Ruiz R., Friedrich K. E. J., Redrejo M. J. Effect of modulation of the particle size distributions in the direct solid analysis by total-reflection X-ray fluorescence / Spectrochim. Acta. Part B. 2018. Vol. 140. P. 76 – 83. DOI: 10.1016/j.sab.2017.12.007
8. Sharanov P. Y., Volkov D. S., Alov N. V. Quantification of elements in copper-zinc ores at micro- and macro-levels by total reflection X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Anal. Methods. 2019. Vol. 11. P. 3750 – 3756. DOI: 10.1039/C9AY01055F
9. Шарапов П. Ю., Алов Н. В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением твердотельных объектов металлургической промышленности / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 868 – 876. DOI: 10.1134/S0044450218110129
10. Pashkova G. V., Zhilicheva A. N., Chubarov V. M., et al. Improvement of suspension-assisted total reflection X-ray fluorescence analysis of ores using wet grinding and empirical calibrations / Spectrochim. Acta. Part B. 2022. Vol. 198. 106549. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106549
11. Hubbard C. R., Snyder R. L. RIR — Measurement and Use in Quantitative XRD / Powder Diffraction. 1988. Vol. 3. N 2. P. 74 – 77. DOI: 10.1017/S0885715600013257

12. **Дюжиков О. А., Дистлер В. В., Струнин Б. М. и др.** Геология и рудоность Норильского района. 1988. — 279 с.
13. **Смагунова А. Н., Карпукова О. М.** Методы математической статистики в аналитической химии: учеб. пособие. — Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2008. — 339 с.
14. **Unterumsberger R., Beckhoff B., Gross A., et al.** A round robin test for total reflection X-ray fluorescence analysis using preselected and well characterized samples / *J. Anal. At. Spectrom.* 2021. Vol. 36. N 9. P 1933 – 1945. DOI: 10.1039/D1JA00103E

REFERENCES

1. N. M. Fedorovsky All-Russian Research Institute of Mineral Raw Materials. <https://vims-geo.ru/ru/activity/mimo/msi> [in Russian] (accessed 12.03.2024).
2. **Chepkova I. F., Kreynin S. V., Ponomareva O. I.** Interlaboratory comparisons as evidence base for the competence of laboratories / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 2. P 70 – 72 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-70-72
3. **Ivanov A. V., Demonterova E. I., Revenko A. G., et al.** History and current state of analytical research at the Institute of the Earth's Crust SB RAS: Centre for geodynamics and geochronology / *Geodin. Tektonofiz.* 2022. Vol. 13. N 2 [in Russian]. DOI: 10.5800/GT-2022-13-2-0582
4. **Maltsev A. S., Pashkova G. V.** Application of total-reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) to geological objects: experience of the TXRF laboratory, center for geodynamics and geochronology / *Geodin. Tektonofiz.* 2022 [in Russian]. DOI: 10.5800/GT-2022-13-2s-0601
5. **Pashkova G. V., Chubarov V. M., Akhmetzhanov T. F., et al.** Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules / *Spectrochim. Acta, Part B.* 2020. Vol. 168. 105856. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105856
6. **Alov N., Sharanov P.** Elemental Analysis of Copper-Zinc Ores by Total Reflection X-Ray Fluorescence using Nonaqueous Suspensions / *Anal. Lett.* 2018. Vol. 51. N 11. P 1789 – 1795. DOI: 10.1080/00032719.2017.1390758
7. **Fernández-Ruiz R., Friedrich K. E. J., Redrejo M. J.** Effect of modulation of the particle size distributions in the direct solid analysis by total-reflection X-ray fluorescence / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2018. Vol. 140. P 76 – 83. DOI: 10.1016/j.sab.2017.12.007
8. **Sharanov P. Y., Volkov D. S., Alov N. V.** Quantification of elements in copper-zinc ores at micro- and macro-levels by total reflection X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *Anal. Methods.* 2019. Vol. 11. P 3750 – 3756. DOI: 10.1039/C9AY01055F
9. **Sharanov P. Yu., Alov N. V.** Total reflection X-ray fluorescence analysis of solid metallurgical samples / *J. Anal. Chem.* 2018. Vol. 73. N 11. P 1085 – 1092. DOI: 10.1134/S1061934818110126
10. **Pashkova G. V., Zhilicheva A. N., Chubarov V. M., et al.** Improvement of suspension-assisted total reflection X-ray fluorescence analysis of ores using wet grinding and empirical calibrations / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2022. Vol. 198. 106549. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106549
11. **Hubbard C. R., Snyder R. L.** RIR — Measurement and Use in Quantitative XRD / Powder Diffr. 1988. Vol. 3. N 2. P 74 – 77. DOI: 10.1017/S0885715600013257
12. **Diuzhikov O. A., Distler V. V., Strunin B. M., et al.** Geology and ore content of the Norilsk region. 1988. — 279 p. [in Russian].
13. **Smagunova A. N., Karpukova O. M.** Methods of mathematical statistics in analytical chemistry. — Irkutsk, 2008. — 339 p. [in Russian].
14. **Unterumsberger R., Beckhoff B., Gross A., et al.** A round robin test for total reflection X-ray fluorescence analysis using preselected and well characterized samples / *J. Anal. At. Spectrom.* 2021. Vol. 36. N 9. P 1933 – 1945. DOI: 10.1039/D1JA00103E

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-17-26>

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ФТАЛАТОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ НА СЛЕДОВОМ УРОВНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ С ФОНОВЫМ УРОВНЕМ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

© Татьяна Аркадьевна Григорьева*, Александр Георгиевич Горшков

Лимнологический институт СО РАН, Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, д. 3; *e-mail: krom_07@mail.ru

*Статья поступила 10 февраля 2024 г. Поступила после доработки 10 февраля 2024 г.
Принята к публикации 27 марта 2024 г.*

Валидирована методика определения следовых содержаний приоритетных фталатов в поверхностных водах с фоновым уровнем загрязнения. В качестве природной модели для исследования выбрано озеро Байкал, которое отличается минимальным содержанием взвешенного органического вещества, низкой степенью минерализации и фоновым уровнем концентраций органических поллютантов. В водах Байкала обнаружены четыре приоритетных фталата — диметилфталат, диэтилфталат ди-*n*-бутилфталат и ди-(2-этилгексил)фталат в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,66 мкг/л. Методика определения фталатов включает однократную жидкость-жидкостную экстракцию аналитов ($V_{\text{пробы}} = 1$ л) и прямой анализ экстрактов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Учитывая минимальное содержание взвешенных частиц в воде и высокую чувствительность метода масс-спектрометрии, стадии фильтрования проб и концентрирования экстрактов из методики исключены. В качестве суррогатных внутренних стандартов использовали дейтерированные фталаты. Лабораторный фон фталатов оценивали проведением контрольного опыта и многократной экстракцией. Оценены пределы определения фталатов (0,01 – 0,17 мкг/л), погрешность определения составила от 12 до 38 %. Методика валидирована в ходе мониторинга стойких органических веществ в водах Байкала в течение 2015 – 2023 гг.

Ключевые слова: приоритетные фталаты; поверхностные воды; следовой уровень концентраций; хромато-масс-спектрометрия; точность определения; озеро Байкал.

VALIDATION OF THE METHOD FOR DETERMINING PRIORITY PHTHALATES BY GC-MS AT TRACE CONCENTRATIONS IN SURFACE WATER WITH A BACKGROUND POLLUTION LEVEL

© Tatyana A. Grigoryeva*, Alexander G. Gorshkov*

Limnological Institute, SB RAS, 3, Ulan-Batorskaya ul., Irkutsk, 664033, Russia; *e-mail: krom_07@mail.ru

Received February 10, 2024. Revised February 10, 2024. Accepted March 27, 2024.

A methodology for determining priority phthalates (PP) at trace concentrations in surface waters with a background pollution level has been validated. Lake Baikal, the largest natural reservoir that retains up to 20% of the world's fresh surface waters, was chosen as a natural model for the study. Baikal is characterized by a minimal content of suspended organic matter, a low degree of mineralization and a background level of organic pollutants. Four priority phthalates were found in Baikal water: dimethyl phthalate, diethyl phthalate di-*n*-butyl phthalate and di-(2-ethylhexyl) phthalate present in the concentration range from 0.01 to 0.66 µg/liter. The method for phthalate determination includes a single liquid-liquid extraction of phthalates ($V_{\text{sample}} = 1$ liter) and direct analysis of the extracts by GC-MS. Considering the minimum content of suspended particles in water and the use of high sensitivity of the mass spectrometry, the stages of sample filtration and concentration of extracts are excluded from the procedure. Deuterated phthalates are used as surrogate internal standards for the quantitative determination of priority phthalates. The laboratory background of phthalates was assessed using reagent-blank methods, exhaustive multiple extraction and subsequent exclusion of the resulting value from the determination result as a systematic error. The limits of phthalate determination (0.01 – 0.17 µg/liter) and the error of determination ($\pm\delta$ from 12 to 38%) were assessed in the concentration range from 0.01 to 0.66 µg/liter. The method was validated during monitoring of persistent organic pollutants in water of Lake Baikal for the period 2015 – 2023.

Keywords: priority phthalates; surface water; trace concentration; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); determination accuracy; Lake Baikal.

Введение

Диэфиры орто-фталевой кислоты (фталаты) — важнейшие продукты химической промышленности, основная область их применения — производство полимерных материалов, в которые их вводят в качестве пластификаторов для достижения требуемых характеристик пластмасс. Мировой объем производства полимерных материалов в 2021 г. достиг 380 млн т [1]. Фталаты химически не связаны с полимерной матрицей, поэтому поступают в окружающую среду не только в процессе производства, но и при эксплуатации и утилизации изделий из пластмасс [2, 3]. При мониторинговых исследованиях фталаты обнаружены в атмосферном аэрозоле, питьевой, морской, речной и сточных водах, донных отложениях, а также в муниципальных твердых бытовых отходах и иле очистных сооружений [4 – 11].

Исследование биологической активности фталатов свидетельствует об их гепато-, нейро-, цитотоксичности и негативном воздействии на репродуктивные функции и эндокринную систему человека. Отмечено токсическое воздействие фталатов на многие виды живой природы — моллюсков, ракообразных, рыб и беспозвоночных [4, 12, 13]. Учитывая биологические свойства фталатов и объемы производства пластмасс, соединения этого класса включены в число стойких органических загрязнителей (СОЗ). Шесть фталатов — диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), ди-*n*-бутилфталат (Д_нБФ), бензилбутилфталат (ББФ), ди-(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ), диоктилфталат (ДОФ) — отнесены к приоритетным фталатам (ПФ) и подлежат постоянному контролю в природных объектах, среди которых водоемам — источникам питьевой воды уделено особое внимание.

В поверхностных водах ПФ обнаружены в широком диапазоне концентраций — от 0,01 мкг/л в чистых фоновых районах до 200 мкг/л на участках с потенциальными источниками, такими как выбросы промышленных предприятий и очистных сооружений, свалки и полигоны отходов. Согласно рекомендациям ВОЗ предельно допустимая концентрация (ПДК) ДЭГФ — потенциального канцерогена [14] — в питьевой воде регламентирована значением 8 мкг/л, в пресной и морской водах согласно стандартам ЕЭС — 1,3 мкг/л. В России ПДК ДЭГФ в водных объектах установлена на уровне, соответствующем 8 мкг/л.

Для определения ПФ в воде разработаны методики, включающие стадии фильтрования, жидкость-жидкостной (ЖЖЭ) или твердофазной экстракции (ТФЭ) на картриджах и с дисками с обращенно-фазным сорбентом, концентрирова-

ние экстрактов и определение методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) или газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) [15 – 18]. ВЭЖХ применяют для определения моноэфиров *o*-фталевой кислоты, метаболитов фталатов, разделения смесей изомеров, например, диизонилфталата и диизодоцилфталата, определения отдельных фталатов из приоритетного ряда. ГХ-МС отличается от ВЭЖХ более высокой чувствительностью и является основным методом, используемым при мониторинговых исследованиях.

Определение фталатов сопряжено с риском «вторичного» загрязнения исследуемых образцов фталатами из объектов окружающей среды на стадии отбора, транспортировки и хранения, а также наличием лабораторного фона фталатов, присутствующих в органических растворителях, окружающем воздухе лабораторий, оборудовании из пластика. Это может приводить к ложноположительной идентификации и завышенным результатам определения фталатов: данные факторы становятся критически значимыми при определении фталатов на уровне следов [20, 21], в частности, результат определения ПФ в воде может быть завышен на 0,005 – 0,49 мкг/л [22]. Поэтому нижняя граница диапазона определяемых содержаний фталатов ограничена не чувствительностью используемого аналитического метода, а уровнем лабораторного фона фталатов. Предложенные варианты микроэкстракции [17, 23 – 25] дают возможность снизить предел определения ПФ в воде до 0,01 – 0,5 мкг/л, но требуют специального оборудования и не нашли должного применения в рамках мониторинга ПФ в поверхностных водах [26 – 28].

Цель настоящей работы — валидация методики определения ПФ на следовом уровне концентраций в системе мониторинга СОЗ в водах озера Байкал — крупнейшего природного водоема, содержащего до 20 % мировых поверхностных пресных вод. Воды Байкала, характеризующиеся минимальным содержанием взвешенного органического вещества, низкой степенью минерализации и концентрацией СОЗ на уровне следов [29 – 31], рассмотрены в качестве природной модели поверхностных вод с фоновым уровнем загрязнения. Валидируемая методика включала стандартные унифицированные стадии серийного анализа, необходимые при проведении мониторинга СОЗ: отбор проб объемом 1 л, жидкость-жидкостную экстракцию и определение приоритетных ПФ методом ГХ-МС. В ходе валидации были выбраны объем отбираемых проб, экстрагент, колонки хроматографирования экстрактов при определении приоритетных СОЗ в одной пробе, способ детектирования аналитиче-

ского сигнала и оценены уровень лабораторного фона, пределы обнаружения и определения, а также правильность и прецизионность определения ПФ.

Экспериментальная часть

Пробы воды верхнего водного слоя пелагиаля Байкала отбирали в ходе кругобайкальских экспедиций в 2015 – 2023 гг. с глубины 5 м с помощью кассетного пробоотборника SBE-32 (Carousel Water Sampler, Sea-Bird Electronics, США) в две стеклянные бутылки емкостью 1 л и добавляли 0,5 мл 1 М водного раствора азида натрия осч (Merck, Германия) в качестве консерванта. Бутылки с водой закрывали крышкой с прокладкой из алюминиевой фольги и хранили при температуре +5 °С до анализа в лаборатории.

Пробы байкальской воды 900 – 1000 мл (точный объем) без фильтрования переносили в делительную воронку вместимостью 1,5 л и добавляли 20 мкл суррогатных внутренних стандартных растворов — дейтерированных фталатов (Witega, Германия): диметилфталата (ДМФ-d₄), дипропилфталата (ДПФ-d₄), дигексилфталата (ДГФ-d₄), диоктилфталата (ДОФ-d₄) с концентрацией 100 нг/мкл каждого. Пробу воды встряхивали и выдерживали не менее часа при комнатной температуре, затем добавляли 25 мл экстрагента — *n*-гексана или дихлорметана, смесь энергично встряхивали в течение 5 мин и оставляли до полного расслоения фаз. Верхний слой *n*-гексана (нижний слой — дихлорметан) отделяли в колбу вместимостью 100 мл, сушили над безводным сульфатом натрия и отбирали аликвоту экстракта объемом 1 мл во флакон автодозатора хромато-масс-спектрометра.

Дихлорметан хч (АО Экос 1, Россия) и *n*-гексан сорт 1 (Криохром®, Россия), которые использовали в качестве экстрагентов, перегоняли перед анализом, сульфат натрия хч (Невареактив®, Россия) прокаливали при 600 °С в течение 6 ч.

Аликвоты и концентраты экстрактов анализировали с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies 7890B GC System 7000C GC-MS Triple Quad с капиллярной колонкой HT-8, SCE Analytical Science (30 м × × 0,25 мм × 0,25 мкм) в режиме программирования температуры колонки от 50 до 300 °С со скоростью нагрева 25 °С/мин и выдерживанием при 300 °С в течение 5 мин. Температура инжектора составляла 280 °С, температура источника — 230 °С, энергия ионизирующих электронов — 70 эВ. В колонку хроматографа вводили 2 мкл аликвоты в режиме без деления потока (газ-носитель — гелий). Пики ПФ и внутренних стандартов регистрировали в режиме мониторинга выбранных ионов (МВИ) с *m/z* 149, 153, 163, 167 и идентифицировали на хроматограммах по относительным временам удерживания.

Хромато-масс-спектрометр калибровали в интервале ожидаемых концентраций от 0,01 до 6,0 мкг/л. Растворы сравнения готовили смешиванием соответствующих объемов стандартной смеси приоритетных фталатов (ЕРА 606-M Phthalate Esters Mix, Supelco) и дейтерированных стандартов в смеси растворителей *n*-гексан: ацетон в соотношении 1:1 по объему. Каждый раствор хроматографировали дважды, измеряли площади пиков ПФ и внутренних стандартов и строили градуировочную зависимость:

$$S_{\text{ПФ}}/S_{\text{ст}} = k(m_{\text{ПФ}}/m_{\text{ст}}) + b,$$
(1)

где $S_{\text{ПФ}}/S_{\text{ст}}$ — отношение площадей пиков ПФ и внутреннего стандарта на хроматограмме; k — градуировочный коэффициент (коэффициент чувствительности); $m_{\text{ПФ}}/m_{\text{ст}}$ — отношение масс ПФ и стандарта в растворе сравнения, введенном в колонку хроматографа; b — коэффициент, оценивающий вклад фталатов лабораторного фона в результат анализа (чистота растворителей и оборудования).

Результаты единичных определений ПФ в двух емкостях, содержащих пробы анализируе-

Таблица 1. Характеристики градуировочных зависимостей для определения ПФ
Table 1. Characteristics of calibration curves for PP determination

ПФ	Внутренние стандарты											
	ДМФ-d ₄			ДПФ-d ₄			ДГФ-d ₄			ДОФ-d ₄		
	<i>k</i>	<i>R</i> ²	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ²	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ²	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ²	<i>b</i>
ДМФ	1,084	0,9999	0,003	0,699	0,9971	0,016	0,956	0,9972	0,014	2,426	0,9940	0,019
ДЭФ	1,032	0,9934	0,025	0,669	0,9992	0,004	0,915	0,9987	0,012	2,125	0,9976	0,026
ДнБФ	1,842	0,9944	0,041	1,189	0,9956	0,003	1,477	0,9926	0,022	4,124	0,9895	0,123
БВФ	0,260	0,9964	0,005	0,168	0,9997	0,002	0,229	0,9998	0,002	0,581	0,9974	0,015
ДЭГФ	0,730	0,9954	0,005	0,470	0,9976	0,007	0,644	0,9973	0,003	1,456	0,9925	0,019
ДОФ	0,501	0,9945	0,002	0,323	0,9973	0,008	0,441	0,9983	0,007	1,098	0,9997	0,001

Таблица 2. Показатели повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности определения ПФ в воде озера Байкал

ПФ	Диапазон определяемых содержаний ПФ, мкг/л	Показатель повторяемости, $\sigma_{\text{гортн}}$, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{\text{Рлаб}}$, % ($n = 2$)	Показатель точности, $\pm \delta$, % ($n = 2, P = 0,95$)
ДМФ	0,01 – 0,02	3	6	12
ДЭФ	0,06 – 0,09	3	7	13
ДнБФ	0,47 – 0,66	6	19	38
ДЭГФ	0,26 – 0,34	7	16	31

мой воды ($m_{\text{ПФ}}$, нг), рассчитывали с использованием градуировочных характеристик (табл. 1) по уравнению:

$$m_{\text{ПФ}} = [(S_{\text{ПФ}}/S_{\text{ст}}) - b]/km_{\text{ст}}.$$

(2)

Концентрацию ПФ ($C_{\text{ПФ}}$, мкг/л) в единичной пробе воды рассчитывали с учетом значения лабораторного фона ПФ, которое вычитали из результата определения как систематическую ошибку:

$$C_{\text{ПФ}} = m_{\text{ПФ}}/V - \Delta_{\text{ф}},$$

(3)

где $m_{\text{ПФ}}$ — результат определения массы ПФ по уравнению 2, мкг; V — объем пробы воды, л; $\Delta_{\text{ф}}$ — значение лабораторного фона ПФ, мкг/л.

Лабораторный фон ПФ оценивали двумя способами: 1) проведением контрольного опыта определением ПФ в экстракте, полученном в условиях подготовки проб без анализируемой воды [17]; 2) путем многократной экстракции одной пробы воды и определения ПФ в получаемых экстрактах. За лабораторный фон в последнем способе принимали минимальный уровень концентрации ПФ, обнаруженный в экстракте. Лабораторный фон оценивали с использованием одного комплекта реактивов, растворов сравнения, набора стеклянной посуды, хромато-масс-спектрометрического оборудования в один временной интервал отбора, подготовки проб и хроматографического анализа.

Концентрацию ПФ в пробе рассчитывали как среднее значение двух результатов единичных определений в двух емкостях, содержащих пробу. Абсолютную погрешность определения ПФ ($\Delta_{\text{л}}$, мкг/л) вычисляли по формуле:

$$\Delta_{\text{л}} = 0,01\delta_{\text{л}}C_{\text{ПФ}},$$

(4)

где $\delta_{\text{л}}$ — относительное значение погрешности определения ПФ, % (табл. 2).

Показатели повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов определения ПФ (см. табл. 2) оценивали по рабочим пробам согласно рекомендациям РМГ 61–2010 и РМГ 76–2014. Показатель внутрилабораторной

Таблица 3. Степени извлечения дейтерированных фталатов из воды (%)

Фталат-d ₄	Концентрация, мкг/л	Экстрагент	
		Дихлорметан	n-Гексан
ДМФ-d ₄	2,0	91	30
ДПФ-d ₄	2,0	91	83
ДГФ-d ₄	2,0	83	85
ДОФ-d ₄	2,0	80	93

прецизионности оценивали с использованием алгоритма оценки среднеквадратичного отклонения через относительные размахи результатов измерений, полученных в соответствующих условиях по рекомендациям. Результат оценки показателя точности включает как вклад от оценки показателя прецизионности измерений, так и вклад от оценки правильности измерений методом добавок [32].

Степень извлечения ПФ-d₄ из воды n-гексаном и дихлорметаном (табл. 3) была оценена с использованием проб ($V = 1$ л), содержащих по 2,0 мкг ДМФ-d₄, ДПФ-d₄, ДГФ-d₄ и ДОП-d₄. Фталаты извлекали по валидируемой методике, концентрации ПФ-d₄ в экстрактах рассчитывали методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали нафталин-d₈ (10 мкл, 20 нг/мкл), добавляемый в экстракты непосредственно перед ГХ-МС анализом.

Пределы обнаружения (LOD) и определения ПФ (LOQ) оценены по концентрациям ПФ, при которых соотношение сигнал/шум (S/N) для аналитических пиков на хроматограмме соответствовало условиям $S/N \geq 3$ (LOD) и $S/N \geq 10$ (LOQ). С учетом лабораторного фона пределы обнаружения и определения оценены по уравнению:

$$LOD(LOQ) = S_o k_q,$$

(5)

где S_o — стандартное отклонение лабораторного фона фталатов; k_q — коэффициент, установленный рекомендациями IUPAC, $k_q = 3$ (LOD), $k_q = 10$ (LOQ).

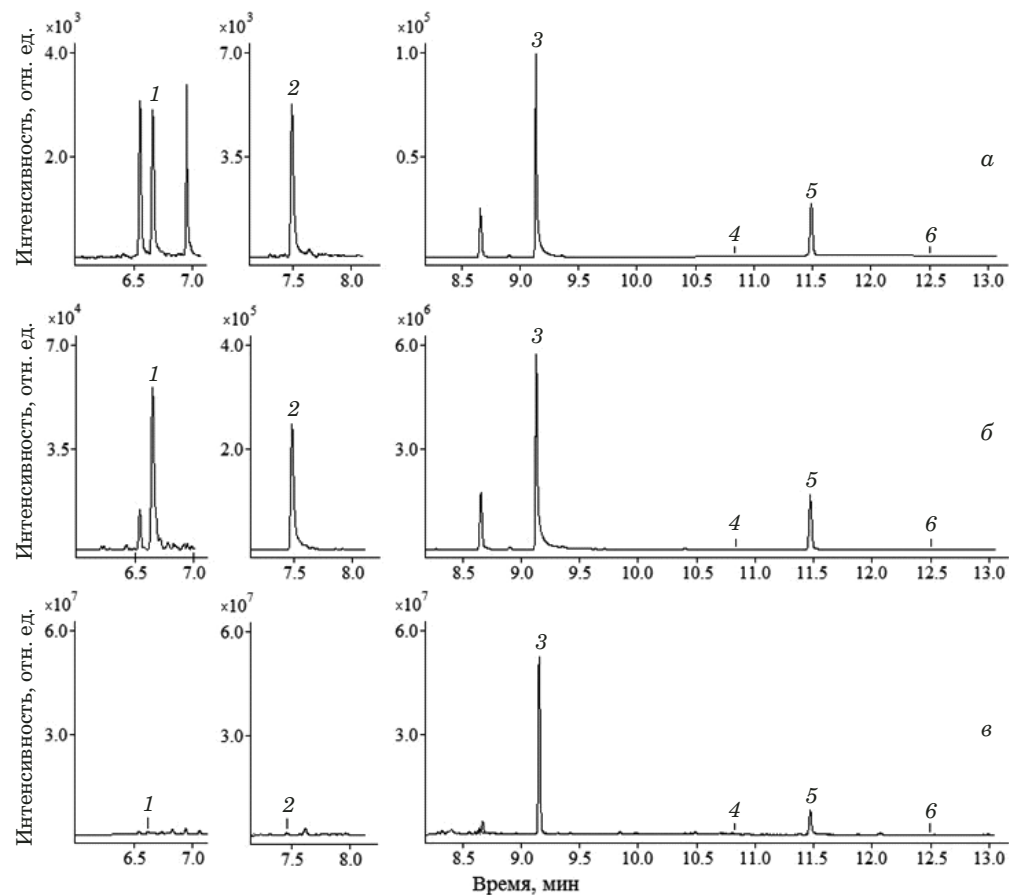


Рис. 1. Хроматограммы аликвоты экстракта, $k = 40$, детектирование в режиме МВИ (а); концентрированного экстракта, $k = 1000$, детектирование в режиме МВИ (б); аликвоты экстракта, $k = 40$, детектирование по полному ионному току (в): 1 — ДМФ; 2 — ДЭФ; 3 — ДнБФ; 4 — ББФ; 5 — ДЭГФ; 6 — ДОФ (проба поверхностной воды (5 м), Южный Байкал, $V_{\text{пробы}} = 1 \text{ л}$)

Fig. 1. Chromatograms of an aliquot of the extract, $k = 40$ (a); concentrated extract, $k = 1000$; detection in SIM mode (b); aliquot of the extract, $k = 40$, detection in IIC mode (c): 1 — DMP; 2 — DEP; 3 — DnBP; 4 — BBP; 5 — DEHP; 6 — DOP (surface water sample (5 m), Southern Baikal, $V = 1 \text{ liter}$)

Правильность определения ПФ оценивали методом добавок (табл. 4) с использованием проб речной воды (р. Ангара, отбор проб в городской черте). В качестве добавки использовали растворы ПФ с концентрациями 2 и 20 нг/мкл каждого, приготовленные разбавлением аттестованной смеси фталатов метанолом. Введение добавок не приводило к увеличению объема пробы по отношению к начальному более чем на 1 %.

Обсуждение результатов

Методика определения ПФ в поверхностных водах на следовом уровне концентраций валидирована в системе мониторинга СОЗ озера Байкал, в котором обнаружены четыре ПФ — ДМФ, ДЭФ, ДнБФ и ДЭГФ в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,66 мкг/л. Концентрации ББФ (за исключением единичных проб) и ДОФ не превышали 0,01 мкг/л (рис. 1, а). Найдено, что в рамках серийного анализа (при проведении монито-

Таблица 4. Результаты определения ПФ в воде методом «введено – найдено» ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4. Results of PP determination in water by the spike test, $\mu\text{g/liter}$ ($n = 3$; $P = 0.95$)

ПФ	Концентрация ПФ в воде, мкг/л	Концентрация добавки ПФ, мкг/л		Концентрация ПФ в воде с добавкой, мкг/л	
		I	II	I	II
ДМФ	<0,01	0,050	0,50	$0,052 \pm 0,006$	$0,52 \pm 0,06$
ДЭФ	<0,02	0,050	0,50	$0,050 \pm 0,007$	$0,54 \pm 0,07$
ДнБФ	<0,14	0,50	2,0	$0,57 \pm 0,22$	$2,1 \pm 0,8$
ДЭГФ	<0,17	0,50	2,0	$0,61 \pm 0,19$	$2,2 \pm 0,7$

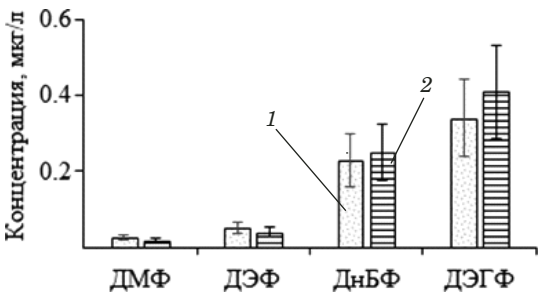


Рис. 2. Результаты определения ПФ в пробах воды после экстракции *n*-гексаном (1) и дихлорметаном (2)

Fig. 2. Results of PP determination in water samples after extraction by *n*-hexane (1) and dichloromethane (2)

ринга СОЗ) эффективный способ определения ПФ в воде включает их однократную экстракцию из всего объема пробы (1 л) и прямой анализ экстракта без концентрирования методом ГХ-МС.

В качестве экстрагента для извлечения фталатов из воды предложен *n*-гексан. Фталаты с короткими алкильными заместителями в структуре (ДМФ и ДЭФ) плохо извлекаются из воды *n*-гексаном, тогда как степень извлечения всех ПФ дихлорметаном высока [17] (см. табл. 3). В поверхностных водах максимальная концентрация ПФ (мкг/л) убывает в ряду: 200 (ДЭГФ) > 120 (ДнБФ) >> 33 (ДЭФ) ~ 32 (ДМФ) > 6,1 (ДОФ) ~ ~ 4,4 (ББФ) [12], поэтому применение *n*-гексана может быть обосновано при определении доминирующих ДЭГФ и ДнБФ, для определения минорных ДМФ и ДЭФ возможно применение другого экстрагента, например, дихлорметана [17, 25, 26]. Установлено, что результаты определения ПФ при экстракции аналитов из параллельных проб *n*-гексаном и дихлорметаном сопоставимы в границах доверительных интервалов при использовании дейтерированных фталатов в качестве суррогатных внутренних стандартов (рис. 2). Поэтому для комплексного анализа, основанного на определении приоритетных СОЗ в одной пробе, в одном экстракте, предложен один экстрагент, *n*-гексан. При выборе *n*-гексана учитывали его применение в методиках опреде-

ления других приоритетных СОЗ в байкальской воде — ПАУ, ПХБ [33, 34], его меньшую токсичность (LD_{50} *n*-гексана = 25 мг/кг, LD_{50} CH₂Cl₂ = 1 – 3 мг/кг) и растворимость в воде (K_{ow} *n*-гексана = 1,25, K_{ow} CH₂Cl₂ = 4,0). Отмечено, что двухкратная экстракция и концентрирование экстракта ($k \sim 1000$) увеличивают интенсивность аналитических пиков более чем на порядок величины (см. рис. 1, б), но повышает и лабораторный фон фталатов, увеличивая неопределенность последующих измерений.

Стадии фильтрования проб воды и концентрирования экстрактов исключены из методики в целях снижения вклада лабораторного фона фталатов в результат измерения. Смеси фталатов разделяют, как правило, на колонках с неполярными фазами (5 % дифенил, 95 % диметилполисилоксан: НР-5 ms, DB-5 ms, Rxi-5 ms), тогда как ПАУ — на колонках с фазами средней полярности (ОРТМА-17 ms, 50 % фенил, 50 % метилполисилоксан), ПХБ — на колонках с карборановой фазой (НТ-8,8 % фенилполикарборансилоксан). Выбор колонки НТ-8 для определения ПФ является компромиссом между определением всего ряда приоритетных загрязнителей в одной пробе и более продолжительным и дорогостоящим отдельным анализом.

Масс-спектры ПФ (ионизация электронным ударом) характеризуются наличием доминирующего иона с m/z 149 за исключением ДМФ, в случае которого наиболее интенсивным является пик иона с m/z 163. При детектировании в режиме МВИ (ионы с m/z 149 и 163) пики ПФ регистрируют при соотношении $S/N \geq 100$, концентрации ПФ в воде от 0,01 до 0,66 мкг/л и выбранном способе подготовки пробы. Минимальное содержание мешающих и сопутствующих компонентов в экстрактах проб (см. рис. 1, в), собранных в фоновых районах, дает возможность сократить хроматографический цикл на колонке НТ-8 до 13 мин.

Результаты оценки лабораторного фона разными способами представлены в табл. 5 и характеризуются сопоставимыми значениями. Оценка

Таблица 5. Результаты определения приоритетных фталатов в водах озера Байкал (2015 – 2023 гг.)

Table 5. Results of priority phthalates determination in waters of Lake Baikal (2015 – 2023)

ПФ	Значение лабораторного фона, Δ _ф , мкг/л		Предел обнаружения, мкг/л	Предел определения, мкг/л	ПФ, мкг/л*	ПДК, мкг/л
	Контрольный опыт, n = 40	Множественная экстракция, n = 5				
ДМФ	0,003	0,003	0,002	0,008	0,02 (0,01 – 0,02)	300
ДЭФ	0,005	0,003	0,007	0,022	0,07 (0,06 – 0,09)	3000
ДнБФ	0,032	0,030	0,042	0,140	0,55 (0,47 – 0,66)	200
ДЭГФ	0,033	0,010	0,060	0,170	0,30 (0,26 – 0,34)	8,0

* В скобках приведены диапазоны статистически значимых концентраций в водах Байкала (мониторинг 2015 – 2023 гг.).

фона проведением контрольного опыта менее трудоемка и может быть включена в цикл серийного анализа. Среднее значение лабораторного фона, рассчитанное по данным серийного анализа при проведении мониторинга ($n = 40$), отражает статистически значимый уровень фона, например ДЭГФ, и учитывает возможное неконтролируемое повышение вклада фоновых ПФ (новая партия растворителей, оборудования), тем самым обеспечивая правильность определения.

Пределы обнаружения и определения для ДнБФ и ДЭГФ оценивали с учетом лабораторного фона этих фталатов (см. табл. 5): их значения в 20 и менее раз выше, чем концентрации фталатов, при которых выполняются условия $S/N = 3$ (LOD) и $S/N = 10$ (LOQ) для соответствующих пиков на хроматограммах. ДМФ и ДЭФ отличаются минимальным уровнем лабораторного фона, поэтому пределы их обнаружения и определения характеризуются более низкими значениями 0,002 – 0,022 мкг/л. Установленные пределы LOD и LOQ приоритетных фталатов обеспечивают их контроль в поверхностных водах на фоновом уровне загрязнения (более низком, чем установленные ПДК) и главное — на уровне экологического риска для биоты [35].

Объем отбираемых проб воды, равный 1 л, оценен как оптимальный для определения ПФ в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,66 мкг/л с установленными пределами определения. Уменьшение объема пробы и, соответственно, количества извлекаемых фталатов приводит к завышению результата определения ДнБФ и ДЭГФ на 30 – 40 % вследствие вклада постоянного лабораторного фона. Минимальный лабораторный фон ДМФ и ДЭФ не влияет на результат их определения при уменьшении объема пробы (рис. 3).

При отсутствии аттестованных стандартных образцов воды показатели правильности определения ПФ оценены методом добавок. Концентрацию добавки выбрали в соответствии со средним содержанием ПФ в воде пелагиаля Байкала (0,01 – 0,66 мкг/л, добавка I) и с экстремальным содержанием в единичных пробах, определенным в воде прибрежной зоны, заливов, в пелагиале подо льдом (до 5,0 мкг/л, добавка II). Результат определения ПФ в пробе с добавкой (при концентрации ПФ в пробе ниже предела оп-

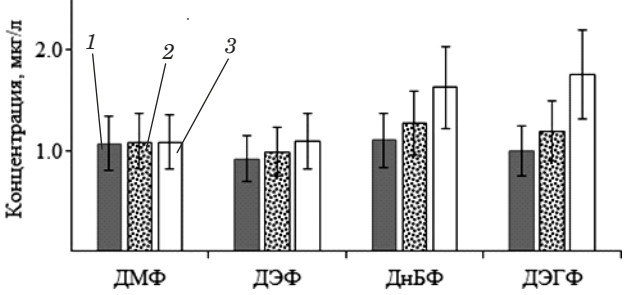


Рис. 3. Результаты определения ПФ в воде при различных объемах проб: 1 — 1 л; 2 — 0,5 л; 3 — 0,1 л

Fig. 3. Results of PP determination in water for different volume of the sample: 1 — 1 liter; 2 — 0.5 liter; 3 — 0.1 liter

ределения без добавки) соответствовал ожидаемому в границах доверительных интервалов, подтверждая правильность результатов определения по валидируемой методике (см. табл. 4).

В ряду приоритетных фталатов ДЭГФ отнесен к числу потенциальных канцерогенов [14], ПДК в питьевой воде для этого поллютанта установлена на минимальном уровне (8,0 мкг/л). Правильность определения этого ПФ оценена методом добавок и альтернативным методом ВЭЖХ, который отличается минимальным вкладом лабораторного фона в результат определения, так как стадии концентрирования и хроматографирования проводятся в режиме on-line [20]. Анализ проб воды методом ВЭЖХ на борту научно-исследовательского судна (НИС) непосредственно после их отбора уменьшает вероятность вторичного загрязнения образцов фталатами. В табл. 6 представлены результаты определения ДЭГФ в пробах глубинной воды методом ВЭЖХ на борту НИС и методом ГХ-МС по валидируемой методике в лаборатории. Относительное расхождение результатов определения ДЭГФ разными методами не превышает 5 % и подтверждает правильность определения этого фталата.

Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов определения ДЭГФ с применением метода ВЭЖХ оценен равным 16 % [20].

Заключение

Валидирована методика определения ПФ в воде на следовом уровне концентраций в системе мониторинга СОЗ в поверхностных водах с фоно-

Таблица 6. Результаты определения ДЭГФ в воде методами ВЭЖХ и ГХ-МС

Table 6. Results of determination of DEHP in water by HPLC and GC-MS

$C_{ВЭЖХ}, \text{ мкг/л}$	$C_{ГХ-МС}, \text{ мкг/л}$	$\Delta_{\text{ф}}, \text{ мкг/л}$	$C_{ГХ-МС} - \Delta_{\text{ф}}, \text{ мкг/л}$	$C_{ГХ-МС} - \Delta_{\text{ф}} - C_{ВЭЖХ}, \text{ мкг/л}$	$(C_{ГХ-МС} - \Delta_{\text{ф}} - C_{ВЭЖХ})/C_{ВЭЖХ}, \%$
0,30	0,34	0,03	0,31	0,01	3,3
0,25	0,28	0,03	0,25	0,00	0,0
0,24	0,28	0,03	0,25	0,01	4,2

вым уровнем загрязнения. Методика включает стандартные унифицированные стадии и отвечает требованиям серийного анализа. Показано, что для определения ПФ достаточно однократной ЖЖЭ из всего объема пробы (1 л) и последующего прямого анализа экстракта без его концентрирования. Хроматографирование экстрактов на колонках с карборановой фазой и масс-спектрометрическое детектирование обеспечивают требуемую селективность и определение ПФ на уровне биологического риска для биоты. Применение дейтерированных фталатов в качестве суррогатных внутренних стандартов дает возможность определять ПФ, различающиеся как уровнем концентрации в пробах, так и степенью извлечения из воды, по единой методике. Предложено два способа оценки лабораторного фона, который учитывают при расчете результатов определения ПФ. Озеро Байкал исследовано в качестве природной модели поверхностных вод с фоновым уровнем загрязнения, в котором обнаружено четыре приоритетных фталата — ДМФ, ДЭФ, ДнБФ и ДЭГФ в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,66 мкг/л. Точность определения ПФ оценена интервалом ± 8 от 12 до 38 %, пределы определения — 0,01–0,17 мкг/л. Методика валидирована в ходе мониторинга СОЗ в водах Байкала в течение 2015–2023 гг. и может быть использована для других водоемов с близкими характеристиками вод.

Финансирование

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0279-2021-0005 (№ гос. регистрации 121032300224-8) с использованием оборудования приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикрoанализа ЛИН СО РАН (ЦКП «Ультрамикрoанализ»).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Annual production of plastics worldwide. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950> (дата обращения 21 октября 2023).
- Karim A. V., Krishnan S., Sethulekshmi S., Shrivastav A. Phthalate Esters in the Environment: An Overview on the Occurrence, Toxicity, Detection, and Treatment Options / S. P. Singh, A. K. Agarwal, T. Gupta, S. M. Maliyekkal (eds.). *New Trends in Emerging Environmental Contaminants. Energy, Environment, and Sustainability*. — Singapore: Springer, 2022. P. 131–160. DOI: 10.1007/978-981-16-8367-1_7
- Benjamin S., Pradeep S., Josh M. S., Kumar S. A monograph on the remediation of hazardous phthalates / *J. Hazard. Mater.* 2015. Vol. 298. P. 58–72. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.05.004
- Net S., Sempéré R., Delmont A., et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices / *Environ. Sci. Technol.* 2015. Vol. 49. N 7. P. 4019–4035. DOI: 10.1021/es505233b
- Li P.-H., Jia H.-Y., Wang Y., et al. Characterization of PM 2.5-bound phthalic acid esters (PAEs) at regional background site in northern China: Long-range transport and risk assessment / *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 659. P. 140–149. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.246
- Xie Z., Ebinghaus R., Temme C., et al. Occurrence and Air-Sea Exchange of Phthalates in the Arctic Environ / *Sci. Technol.* 2007. Vol. 41. P. 4555–4560. DOI: 10.1021/es0630240
- Gao D.-W., Wen Z.-D. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes / *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 541. P. 986–1001. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.148
- Zheng X., Zhang B.-T., Teng Y. Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities / *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 476. P. 107–113. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.111
- Chen C.-F., Chen C.-W., Ju Y.-R., Dong C.-D. Determination and assessment of phthalate esters content in sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan / *Marine Pollut. Bull.* 2017. Vol. 124. P. 767–774. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.11.064
- Zhang Z.-M., Zhang H.-H., Zou Y.-W., Yang G.-P. Distribution and ecotoxicological state of phthalate esters in the sea-surface microlayer, seawater, and sediment of the Bohai Sea and the Yellow Sea / *Environ. Pollut.* 2018. Vol. 240. P. 235–247. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.056
- Lee Y.-M., Lee J.-E., Choe W., et al. Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea / *Environ. Intern.* 2019. Vol. 126. P. 635–643. DOI: 10.1016/j.envint.2019.02.059
- Mondal T., Mondal S., Ghosh S.-K., et al. Phthalates — A family of plasticizers, their health risks, phytotoxic effects, and microbial bioaugmentation approaches / *Environ. Res.* 2022. Vol. 214. 114059. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114059
- Huang L., Zhu X., Zhou S., et al. Phthalic Acid Esters: Natural Sources and Biological Activities / *Toxins*. 2021. Vol. 13. 495. DOI: 10.3390/toxins13070495
- IARC. Agents Classified by the IARC Monographs. — Geneva, Switzerland: IARC Monographs, 2011. Vol. 1–102.
- Net S., Delmont A., Sempere R., et al. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment, and soil): A review / *Sci. Total Environ.* 2015. Vol. 515. P. 162–180. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.013
- Барам Г. И., Азарова И. Н., Горшков А. Г. и др. Определение бис-(2-этилгексил)фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке / *Журн. аналит. химии*. 2000. Т. 55. № 8. С. 834–839.
- Васильева И. А., Михеева А. Ю. Определение фталатов в водных образцах методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии / *Масс-спектрометрия*. 2008. Т. 5. № 2. С. 133–138.
- Холова Ф. Р., Вождаева М. Ю., Кантор Л. И. и др. Определение эфиров фталевой кислоты в питьевой и природной воде методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием / *Вода: химия и экология*. 2012. № 5. С. 85–91.
- Авдеева Н. М., Амелин В. Г. Определение фталатов в молоке, молочных продуктах, воде, соках и напитках методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии/квардруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 9. С. 21–27. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-21-27

20. Крылов В. А., Волкова В. В. Источники систематических погрешностей при газохроматографическом определении диалкил-о-фталатов в воде / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 5. С. 510 – 516. DOI: 10.7868/S0044450215050084
21. Зенкевич И. Г., Ротару К. И., Селиванов С. И., Кости-ков Р. Р. Дискуссионные моменты определения диалкил-фталатов в различных объектах / Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 2015. Т. 2(60). № 4. С. 386 – 394.
22. Prokupkova G., Holadova K., Poustka J., Hajšlova J. Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water / Anal. Chim. Acta. 2002. Vol. 457. N 2. P 211 – 223. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00020-X
23. Penalver A., Pocurull E., Borrull F., Marce R. M. Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection / J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 872. P 191 – 201. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01284-4
24. Lee M.-R., Lai F.-Y., Dou Ji., et al. Determination of Trace Leaching Phthalate Esters in Water and Urine from Plastic Containers by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry / Anal. Lett. 2011. Vol. 44. N 4. P 676 – 686. DOI: 10.1080/00032711003783077
25. Крылов В. А., Волкова В. В. Определение о-фталатов в воде с хромато-масс-спектрометрическим детектированием и концентрированием с ультразвуковым диспергированием экстрагента / Вестн. Нижегородского ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2014. № 1(1). С. 119 – 125.
26. Yang Q., Huang X., Wen Z., et al. Evaluating the spatial distribution and source of phthalate esters in the surface water of Xingkai Lake, China during summer / J. Great Lakes Res. 2021. Vol. 47. P 437 – 446. DOI: 10.1016/j.jglr.2021.01.001
27. Luo X., Shu S., Feng H., et al. Seasonal distribution and ecological risks of phthalic acid esters in surface water of Taihu Lake, China / Sci. Total Environ. 2021. Vol. 768. N 10. 144517. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144517
28. Le T. M., Nguyena H. M. N., Nguyen Vy. K., et al. Profiles of phthalic acid esters (PAEs) in bottled water, tap water, lake water, and wastewater samples collected from Hanoi, Vietnam / Sci. Total Environ. 2021. Vol. 788. N 20. 147831. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147831
29. Yoshioka T., Ueda S., Khodzher T., et al. Distribution of dissolved organic carbon in Lake Baikal and its watershed / Limnology. 2002. N 3. P 159 – 168. DOI: 10.1007/s102010200019
30. Домышева В. М., Сорокикова Л. М., Синюкович В. Н. и др. Ионный состав воды озера Байкал, его притоков и истока реки Ангара в современный период / Метеорология и гидрология. 2019. № 10. С. 77 – 86.
31. Gorshkov A. G., Kustova O. V., Izosimova O. N., Babenko T. A. POPs Monitoring System in Lake Baikal — Impact of Time or the First Need? / Limnol. Freshwater Biol. 2018. N 1. P 43 – 49. DOI: 10.31951/2658-3518-2018-A-1-43
32. Кадис Р. Л. Метрологический и статистический смысл понятия «точность» в химическом анализе. ИСО 5725, показатели точности и неопределенность измерений / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 2. С. 53 – 60.
33. Горшков А. Г., Изосимова О. Н., Кустова О. В. Определение приоритетных полициклических ароматических углеводородов в воде на следовом уровне концентраций / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 580 – 587. DOI: 10.1134/S0044450219080085
34. Кустова О. В., Степанов А. С., Горшков А. Г. Определение индикаторных конгенов полихлорированных бифенилов в воде на ультраследовом уровне концентраций методом газовой хроматографии — тандемной масс-спектрометрии / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 11. С. 1028 – 1037. DOI: 10.31857/S0044450221110074
35. Gorshkov A., Grigoryeva T., Bukin Y., Kuzmin A. Case study of Diesters of o-Phthalic Acids in Surface Waters with Background Level of Pollution / Toxics. 2023. Vol. 11. 869. DOI: 10.3390/toxics11100869

REFERENCES

1. Annual production of plastics worldwide. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950> (accessed October 21, 2023).
2. Karim A. V., Krishnan S., Sethulekshmi S., Shrivastav A. Phthalate Esters in the Environment: An Overview on the Occurrence, Toxicity, Detection, and Treatment Options / S. P. Singh, A. K. Agarwal, T. Gupta, S. M. Maliyekkal (eds.). New Trends in Emerging Environmental Contaminants. Energy, Environment, and Sustainability. — Singapore: Springer, 2022. P. 131 – 160. DOI: 10.1007/978-981-16-8367-1_7
3. Benjamin S., Pradeep S., Josh M. S., Kumar S. A monograph on the remediation of hazardous phthalates / J. Hazard. Mater. 2015. Vol. 298. P 58 – 72. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.05.004
4. Net S., Sempéré R., Delmont A., et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices / Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 49. N 7. P 4019 – 4035. DOI: 10.1021/es505233b
5. Li P.-H., Jia H.-Y., Wang Y., et al. Characterization of PM 2.5-bound phthalic acid esters (PAEs) at regional background site in northern China: Long-range transport and risk assessment / Sci. Total Environ. 2019. Vol. 659. P 140 – 149. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.246
6. Xie Z., Ebinghaus R., Temme C., et al. Occurrence and Air-Sea Exchange of Phthalates in the Arctic Environ / Sci. Technol. 2007. Vol. 41. P 4555 – 4560. DOI: 10.1021/es0630240
7. Gao D.-W., Wen Z.-D. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes / Sci. Total Environ. 2016. Vol. 541. P 986 – 1001. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.148
8. Zheng X., Zhang B.-T., Teng Y. Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities / Sci. Total Environ. 2014. Vol. 476. P 107 – 113. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.111
9. Chen C.-F., Chen C.-W., Ju Y.-R., Dong C.-D. Determination and assessment of phthalate esters content in sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan / Marine Pollut. Bull. 2017. Vol. 124. P 767 – 774. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.11.064
10. Zhang Z.-M., Zhang H.-H., Zou Y.-W., Yang G.-P. Distribution and ecotoxicological state of phthalate esters in the sea-surface microlayer, seawater, and sediment of the Bohai Sea and the Yellow Sea / Environ. Pollut. 2018. Vol. 240. P 235 – 247. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.056
11. Lee Y.-M., Lee J.-E., Choe W., et al. Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea / Environ. Intern. 2019. Vol. 126. P 635 – 643. DOI: 10.1016/j.envint.2019.02.059
12. Mondal T., Mondal S., Ghosh S.-K., et al. Phthalates — A family of plasticizers, their health risks, phytotoxic effects, and microbial bioaugmentation approaches / Environ. Res. 2022. Vol. 214. 114059. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114059
13. Huang L., Zhu X., Zhou S., et al. Phthalic Acid Esters: Natural Sources and Biological Activities / Toxins. 2021. Vol. 13. 495. DOI: 10.3390/toxins13070495
14. IARC. Agents Classified by the IARC Monographs. — Geneva, Switzerland: IARC Monographs, 2011. Vol. 1 – 102.
15. Net S., Delmont A., Sempere R., et al. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment, and soil): A review / Sci. Total Environ. 2015. Vol. 515. P 162 – 180. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.013
16. Baram G. I., Azarova I. N., Gorshkov A. G., et al. Determination of Bis(2-ethylhexyl) Phthalate in Water by High-Performance Liquid Chromatography with Direct On-Column Pre-concentration / J. Anal. Chem. 2000. Vol. 55. N 8. P 750 – 754. DOI: 10.1007/BF02757910
17. Vasilyeva I. A., Mikheeva A. Yu. Determination of phthalates in aqueous samples by gas chromatography/mass spectrometry / Mass-Spektrometriya. 2008. Vol. 5. N 2. P 133 – 138 [in Russian].
18. Kholova A. R., Vozhdaeva M. Y., Kantor L. I., et al. Gas chromatography with mass selective detection for of phthalic

- acid esters determination in drinking and natural water / *Voda: Khim. Ékol.* 2012. N 5. P 85 – 91 [in Russian].
19. **Avdeeva N. M., Amelin V. G.** Determination of phthalates in milk, dairy products, water, juices and beverages using ultra-high liquid performance chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry of high resolution / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 9. P 21 – 27 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-21-27
 20. **Krylov V. A., Volkova V. V.** Sources of systematic errors in the gas-chromatographic determination of dialkyl-*o*-phthalates in water / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 5. P 586 – 592. DOI: 10.1134/S106193481505007X
 21. **Zenkevich I. G., Rotary K. I., Selivanov S. I., et al.** Determination of dialkyl phthalates in different objects (Problems for discussion) / *Vestn. SPbGU. Ser. 4.* 2015. Vol. 2(60). N 4. P 386 – 394 [in Russian].
 22. **Prokupkova G., Holadova K., Poustka J., Hajšlova J.** Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water / *Anal. Chim. Acta.* 2002. Vol. 457. N 2. P 211 – 223. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00020-X
 23. **Penalver A., Pocurull E., Borrull F., Marce R. M.** Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection / *J. Chromatogr. A.* 2000. Vol. 872. P 191 – 201. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01284-4
 24. **Lee M.-R., Lai F.-Y., Dou Ji., et al.** Determination of Trace Leaching Phthalate Esters in Water and Urine from Plastic Containers by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry / *Anal. Lett.* 2011. Vol. 44. N 4. P 676 – 686. DOI: 10.1080/00032711003783077
 25. **Krylov V. A., Volkova V. V.** Determination of *o*-phthalates in water with chromatography-mass spectrometric detection and concentration with ultrasonic dispersion of the extractant / *Vestn. Nizhegorodskogo Univ. im. N. I. Lobachevskogo.* 2014. N 1(1). P 119 – 125 [in Russian].
 26. **Yang Q., Huang X., Wen Z., et al.** Evaluating the spatial distribution and source of phthalate esters in the surface water of Xingkai Lake, China during summer / *J. Great Lakes Res.* 2021. Vol. 47. P 437 – 446. DOI: 10.1016/j.jglr.2021.01.001
 27. **Luo X., Shu S., Feng H., et al.** Seasonal distribution and ecological risks of phthalic acid esters in surface water of Taihu Lake, China / *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 768. N 10. 144517. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144517
 28. **Le T. M., Nguyena H. M. N., Nguyen Vy. K., et al.** Profiles of phthalic acid esters (PAEs) in bottled water, tap water, lake water, and wastewater samples collected from Hanoi, Vietnam / *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 788. N 20. 147831. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147831
 29. **Yoshioka T., Ueda S., Khodzher T., et al.** Distribution of dissolved organic carbon in Lake Baikal and its watershed / *Limnology.* 2002. N 3. P 159 – 168. DOI: 10.1007/s102010200019
 30. **Domyшева V. M., Sorokovikova L. M., Sinyukovich V. N., et al.** Ionic Composition of Water in Lake Baikal, Its Tributaries, and the Angara River Source during the Modern Period / *Russ. Meteorol. Hydrol.* 2019. N 10. P 77 – 86 [in Russian].
 31. **Gorshkov A. G., Kustova O. V., Izosimova O. N., Babenko T. A.** POPs Monitoring System in Lake Baikal — Impact of Time or the First Need? / *Limnol. Freshwater Biol.* 2018. N 1. P 43 – 49. DOI: 10.31951/2658-3518-2018-A-1-43
 32. **Kadis R. L.** Metrological and statistical meaning of the concept “accuracy” in chemical analysis. ISO 5725, indexes of accuracy and measurement uncertainty / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2006. Vol. 72. N 2. P 53 – 60 [in Russian].
 33. **Gorshkov A. G., Izosimova O. N., Kustova O. V.** Determination of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water at The Trace Level / *J. Anal. Chem.* 2019. Vol. 74. N 8. P 771 – 777. DOI: 10.1134/S1061934819080082
 34. **Kustova O. V., Stepanov A. S., Gorshkov A. G.** Determination of Indicator Congeners of Polychlorinated Biphenyls in Water at Ultratrace Levels by Gas Chromatography — Tandem Mass Spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 11. P 1336 – 1344. DOI: 10.1134/S106193482111006X
 35. **Gorshkov A., Grigoryeva T., Bukin Y., Kuzmin A.** Case study of Diesters of *o*-Phthalic Acids in Surface Waters with Background Level of Pollution / *Toxics.* 2023. Vol. 11. 869. DOI: 10/3390/toxics11100869

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-27-31>

ПРИМЕНЕНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АСПАРТАМА В ЖИДКИХ СРЕДАХ

© Антон Юрьевич Выборный¹, Оксана Андреевна Шувалова¹,
Александр Николаевич Зяблов^{1*}, Као Ньят Линь²

¹ Воронежский государственный университет, Российская Федерация, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1;
*e-mail: alex-n-z@yandex.ru

² Приморское отделение, Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, Вьетнам, 57127, г. Нячанг, Нгуен Тхьен Тхуат, д. 30.

*Статья поступила 2 апреля 2024 г. Поступила после доработки 15 мая 2024 г.
Принята к публикации 23 мая 2024 г.*

Методом нековалентного импринтинга синтезирован молекулярно-импринтированный полимер (МИП) с отпечатком аспартама, использованный для модификации поверхности электрода пьезоэлектрического сенсора. Рассчитаны значения коэффициентов селективности и импринтинг-факторов полученного сенсора МИП-E951 по отношению к целевым молекулам и к другим подсластителям, подтверждающие его способность селективно определять аспартам. Диапазон определяемых концентраций составляет $1 - 1 \cdot 10^{-3}$ г/л, предел обнаружения аспартама — $5 \cdot 10^{-4}$ г/л. При анализе модельных растворов установлено, что посторонние компоненты, обычно присутствующие в безалкогольных напитках, не мешают определению аспартама с использованием МИП-сенсора. Полученные результаты сравнили с данными референтного метода ВЭЖХ: показано, что результаты двух методов хорошо согласуются. Разработанный МИП-сенсор может быть использован для простого и экспрессного определения аспартама в безалкогольных напитках.

Ключевые слова: подсластитель; аспартам; пьезоэлектрические сенсоры; молекулярно-импринтированные полимеры.

APPLICATION OF PIEZOELECTRIC SENSORS TO ASPARTAME DETERMINATION IN FLUIDS

© Anton Yu. Vybornyi,¹ Oksana A. Shuvalova,¹
Alexander N. Zyablov,^{1*} Cao Nhat Linh²

¹ Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russia; *e-mail: alex-n-z@yandex.ru

² Coastal Branch of the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, 30, Nguyen Thien Thuat, Nha Trang, 57127, Vietnam.

Received April 2, 2024. Revised May 15, 2024. Accepted May 23, 2024.

The study touches the development of piezoelectric sensors based on molecularly imprinted polymers (MIPs) with an aspartame imprint. The values of the imprinting factors and the selectivity coefficients of the developed sensor MIP-E951 in relation to target molecules and other sweeteners were calculated to confirm the ability of MIP -951 to selective detection of aspartame. The range of determined concentrations is $1 - 1 \times 10^{-3}$ g/liter, the detection limit of aspartame is 5×10^{-4} g/liter. When analyzing model solutions, it was found that foreign components usually present in soft drinks do not interfere with the determination of aspartame using the developed sensor. The obtained sensors were tested for the determination of aspartame in soft drinks. Chromatographic analysis was used as a reference method. The results obtained by both methods indicate that piezo sensors can be successfully used for the analysis of aspartame in liquid media. The error of determination does not exceed 8%.

Keywords: sweetener; aspartame; piezoelectric sensors; molecularly imprinted polymers.

Введение

Сахар является важным продуктом питания: он снабжает организм необходимой энергией и поддерживает нормальную работу мозга. Однако современные исследования показывают, что

чрезмерное употребление сахара способствует появлению лишнего веса и провоцирует возникновение ряда опасных заболеваний, наиболее тяжелым из которых является диабет. В связи с этим появляется необходимость создания альтер-

нативных подсластителей для тех, кто стремится снизить потребление сахара. Подсластители являются его популярной заменой, однако имеют другую химическую структуру и не увеличивают уровень глюкозы в крови. Существует несколько классификаций подсластителей, одна из них — по калорийности: подсластители разделяют на калорийные и бескалорийные. Калорийные добавки гораздо менее резко, по сравнению с сахаром, но все же вызывают инсулиновый отклик организма, а употребление бескалорийных добавок не приводит к повышению уровня инсулина. На сегодняшний день активно используют подсластитель аспартам, известный как пищевая добавка Е951. Данное вещество не содержит калорий и почти в 200 раз слаще сахара. Эту добавку не используют в горячих блюдах, так как она термически неустойчива [1]. В настоящее время нет четкой позиции о вреде данного подсластителя [2], однако ряд исследований свидетельствует о пагубном влиянии аспартама на поджелудочную железу [3], а некоторые исследователи считают, что он может также способствовать развитию рака [4]. Кроме того, в организме человека аспартам превращается в фенилаланин, который может истощить запасы серотонина, что ведет к развитию маниакально-депрессивного состояния, приступов паники и агрессии [5].

Содержание подслащивающих добавок в продуктах питания, как правило, определяют хроматографическими и спектральными методами анализа [6, 7]. Тем не менее активно ведется разработка более доступных экспресс-методов на основе сенсорных систем — простых в эксплуатации и характеризующихся высокой точностью, специфичностью и чувствительностью определения [8 – 10]. Благодаря своей компактности они позволяют осуществлять анализ непосредственно на месте. Для достижения высокой селективности в сенсорных устройствах используют различные модифицирующие материалы: одними из наиболее перспективных являются молекулярно-импринтированные полимеры (МИП), которые обладают высоким сродством к молекулам-шаблонам, благодаря чему возможно их распознавание в многокомпонентных смесях. В целом использование МИП в качестве модифицирующих материалов позволяет существенно повысить селективность и чувствительность сенсоров, что расширяет их возможности для обнаружения и определения целевых веществ в различных средах [11, 12].

Цель данной работы — разработка сенсорной системы, способной селективно определять молекулы аспартама в жидких средах в присутствии посторонних веществ.

Экспериментальная часть

Для модификации сенсоров на поверхность их электродов наносили полимеризационную смесь, которая состоит из сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, растворенного в N,N-диметилформамиде (ДМФА) (производства ОАО МИПП НПО «Пластик», Москва) и 0,5 М водно-спиртового раствора аспартама, взятых в объемном соотношении 1 : 1. Сенсоры подвергали термоимидизации в сушильном боксе, где путем нековалентного импринтинга [13 – 15] формировался молекулярно-импринтированный полимер. Чтобы получить МИП с отпечатком аспартама термоимидизацию осуществляли в два этапа (при 80° С в течение 1 ч, затем – при 120° С в течение 30 мин) [16]. В подобных условиях, но без использования шаблона, получили чистый полиимид (неимпринтированный полимер, НПИ).

С использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO производства (ООО «НТ-МДТ», Зеленоград) были исследованы полученные полимерные пленки. Толщина пленок составила 1,1 мкм, морфология поверхностей имела перепад высот от 1,4 до 2,6 нм.

В данной работе использовали пьезокварцевые резонаторы РК-170 АТ-среза с серебряными электродами (ОАО «Пьезокварц», Москва). Их номинальная резонансная частота составляет 4,608 МГц. Частоты колебаний сенсоров при контакте с анализируемыми растворами измеряли с помощью установки, включающей в себя портативный генератор, USB-частотомер MP732 и пьезоэлектрический сенсор [17]. Для этого регистрировали изменения частоты колебаний пьезосенсора при контакте с растворами различных концентраций. Далее вычисляли относительный сдвиг частоты по формуле:

$$\Delta f = f_1 - f_2, \quad (1)$$

где f_1 , f_2 — частоты колебаний сенсора при контакте с дистиллированной водой и анализируемым раствором соответственно, кГц.

Для определения аспартама использовали метод градуировочного графика, для построения которого приготовили серию растворов сравнения аспартама (Foodchem International Corporation, Китай, степень чистоты — 99 %) в диапазоне концентраций 1 – 0,0001 г/л.

Для оценки способности полученных сенсоров распознавать целевые молекулы-шаблоны использовали импринтинг-фактор (IF) и коэффициент селективности (k), значения которых рассчитывали по формулам:

$$IF = \Delta f_{\text{МИП}} / \Delta f_{\text{НПИ}}, \quad (2)$$

где $\Delta f_{\text{МИП}}$ — сигналы пьезосенсоров на основе МИП и неимпринтированного полимера соответственно, Гц;

$$k = S_j/S_i, \tag{3}$$

где S_j, S_i — коэффициенты чувствительности МИП-сенсора к постороннему подсластителю и аспарту соответственно. Коэффициент чувствительности рассчитывали по формуле:

$$S = \Delta f_{\text{МИП}}/C, \tag{4}$$

где $\Delta f_{\text{МИП}}$ — разностная частота колебаний сенсора, Гц; C — концентрация подсластителя, г/дм³.

Для определения аспарта методом ВЭЖХ использовали хроматограф Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, США) с колонкой Zorbax Extend-C18 (Rapid Resolution HT 2,1 × 50 мм, 1,8 мкм). Осуществляли масс-спектрометрическое детектирование в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов. В качестве подвижной фазы использовали смесь фосфатного буферного раствора с ацетонитрилом в объемном соотношении 80:20, скорость потока подвижной фазы составляла 0,8 см³/мин, объем вводимой пробы — 10 мм³.

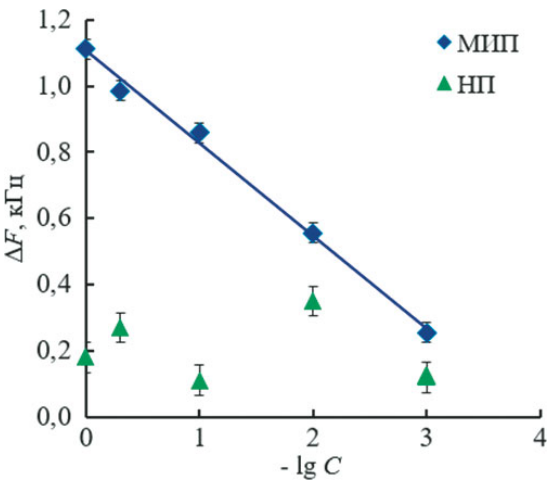
Обсуждение результатов

Были получены сенсоры на основе МИП с отпечатками аспарта. Линейная градуировочная зависимость описывается уравнением: $\Delta f = -(0,28 \pm 0,02)C + (1,11 \pm 0,04)$ ($n = 5$; $P = 0,95$; $R^2 = 0,988$). Для сенсора, модифицированного исходным полиимидом (НП), линейной зависимости не наблюдается (рисунок).

Для оценки селективности и способности распознавать целевые молекулы-шаблоны рассчитали значения импринтинг-фактора (IF) и коэффициента селективности сенсоров (табл. 1). Результаты показывают, что эти параметры выше у сенсоров на основе МИП с отпечатками аспарта. Таким образом, эти сенсоры способны распо-

Таблица 1. Значения импринтинг-фактора (IF) и коэффициента селективности (k) для пьезосенсоров на основе МИП-E951

Аналит	IF	k
Аспартам	5,7	1,0
Цикламат натрия	1,2	0,09
Аскорбиновая кислота	1,2	0,08
Бензоат натрия	1,5	0,12



Зависимость разностной частоты пьезосенсоров от pC

Dependence of the difference frequency of the piezoelectric sensors on pC

знавать целевые молекулы-шаблоны в отличие от сенсоров без отпечатков.

Оценены метрологические характеристики определения аспарта с использованием полученного сенсора: диапазон определяемых концентраций составил $1 - 1 \cdot 10^{-3}$ г/л, предел обнаружения — $5 \cdot 10^{-4}$ г/л, S_r — 4,8 %.

Для оценки влияния посторонних компонентов на величину сигнала сенсора использовали метод «введено – найдено». Для этого готовили растворы веществ, обычно присутствующих в безалкогольных напитках (аскорбиновая кислота, цикламат натрия, лимонная кислота, ацесульфам калия). Результаты определения представлены в табл. 2.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что посторонние вещества не оказывают значимого влияния на аналитический сигнал, а следовательно, не влияют на определение содержания аспарта в растворе.

В качестве референтного метода при определении аспарта в модельных растворах исполь-

Таблица 2. Результаты определения компонентов безалкогольных напитков с использованием сенсора МИП-E951 в модельных растворах методом «введено – найдено» ($n = 5$; $P = 0,95$)

Table 2. Results of determining some components of soft drinks using a MIP-E951 sensor in model solutions by the spike recovery test ($n = 5$; $P = 0,95$)

Аналит	Концентрация, мг/л		$S_r, \%$
	Введено	Найдено	
Аскорбиновая кислота	100,0	$1,4 \pm 0,3$	7,8
Лимонная кислота	100,0	$1,2 \pm 0,3$	8,6
Цикламат натрия	50,0	$0,7 \pm 0,2$	9,2
Ацесульфам калия	50,0	—	—

Таблица 3. Результаты определения аспартама методом ВЭЖХ и с использованием МИП-сенсора ($n = 5$; $P = 0,95$; $F_{\text{табл}} = 6,39$; $t_{\text{табл}} = 2,306$)

Table 3. Results of aspartame determination by HPLC and MIP sensor ($n = 5$; $P = 0.95$; $F_{\text{tab}} = 6.39$; $t_{\text{tabl}} = 2.306$)

Метод определения	C, мг/дм ³		F	t
	Введено	Найдено		
ВЭЖХ	500,0	498 ± 3	4,67	1,699
МИП-сенсор		501,7 ± 2		
ВЭЖХ	100,0	102 ± 4	1,52	2,142
МИП-сенсор		99 ± 3		
ВЭЖХ	50,0	50,4 ± 1,9	3,77	1,122
МИП-сенсор		52 ± 5		
ВЭЖХ	10,0	10,2 ± 1,4	2,21	0,0581
МИП-сенсор		9,8 ± 1,3		

зовали высокоэффективную жидкостную хроматографию. Результаты определения приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что результаты определения аспартама методом ВЭЖХ хорошо согласуются с полученными при использовании пьезоэлектрических сенсоров.

Заключение

Пьезоэлектрический сенсор, модифицированный МИП с отпечатком аспартама, использовали для определения этого подсластителя в модельных растворах, имитирующих безалкогольные напитки. Оценена способность сенсора МИП-E951 распознавать целевые молекулы: установлено, что он селективен по отношению к молекулам аспартама, в том числе в многокомпонентных растворах. Это позволяет использовать сенсор МИП-E951 для определения аспартама в безалкогольных напитках.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громова О. А., Ребров В. Г. Сахарозаменители. Вопросы эффективности и безопасности применения / Трудный пациент. 2007. Т. 5. № 12 – 13. С. 47 – 49.

2. Santos N. C., De Araujo L. M., De Luca G. C., et al. Metabolic effects of aspartame in adulthood: A systematic review and meta-analysis of randomized clinical trials / Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2018. Vol. 58. N 12. P 2068 – 2081. DOI: 10.1080/10408398.2017.1304358

3. Hu H., Zhang P., Yin J., et al. The effect of aspartame on accelerating caspase-dependent apoptosis of pancreatic islet via ZIPK/STAT3/caspase 3 signaling pathway / J. Physiol. Biochem. 2024. Vol. 80. P 53 – 65. DOI: 10.1007/s13105-023-00980-2

4. Landrigan P. J., Straif K. Aspartame and cancer — new evidence for causation / Environ. Health (London, UK). 2021. Vol. 20. P 1 – 5. DOI: 10.1186/s12940-021-00725-y

5. Казанцев А. В., Махонько М. Н. Сладкие безалкогольные газированные напитки современного промышленного производства и заболевания, обусловленные их употреблением / Бюллетень медицинских Интернет-конференций. 2014. Т. 4. № 11. С. 1253 – 1256.

6. ГОСТ 30059–93. Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия. — М.: Изд-во стандартов, 1996. — 6 с.

7. de Sousa R. C. S., de Fatima Gomides M., Costa K., et al. Optimization and Validation of an Analytical Method for the Determination of Sweeteners in Beverages by HPLC-ELSD / Food Anal. Methods. 2024. Vol. 17. P 207 – 225. DOI: 10.1007/s12161-023-02562-w

8. Hamid M. A., Habib A., Mabrouk M., et al. Dual fluorescence-colorimetric sensor based on silver nanoparticles for determination of tobramycin in its pharmaceutical preparations / Spectrochim. Acta, Part A. 2023. Vol. 303. 123172. DOI: 10.1016/j.saa.2023.123172

9. Wenhao Ma, Wanyi Xie, Shaoxi Fang, et al. Nanopore electrochemical sensors for emerging hazardous pollutants detection / Electrochim. Acta. 2024. Vol. 475. P 143678. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.143678

10. Gültekin A., Karanfil G., Kuş M., et al. Preparation of MIP-based QCM nanosensor for detection of caffeic acid / Talanta. 2014. Vol. 119. P 533 – 537. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.11.053

11. Лисичкин Г. В., Крутяков Ю. А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение / Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 998 – 1017.

12. Yeganegi A., Fardindoost S., Tasnim N., Hoorfar M. Molecularly imprinted polymers (MIP) combined with Raman spectroscopy for selective detection of Δ^9 -tetrahydrocannabinol (THC) / Talanta. 2024. Vol. 267. 1252721. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.125271

13. Бу Х. И., Као Н. Л., Зяблов А. Н. Анализ свойств пленок молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимида / Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 3. С. 360 – 368. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3469

14. Yahan Cui, Jie Ding, Yu Su, Lan Ding. Facile construction of magnetic hydrophilic molecularly imprinted polymers with enhanced selectivity based on dynamic non-covalent bonds for detecting tetracycline / Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.). 2023. Vol. 52. Part 1. 139291. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139291

15. Ruixia Gao, Yi Hao, Lili Zhang, et al. A facile method for protein imprinting on directly carboxyl-functionalized magnetic nanoparticles using non-covalent template immobilization strategy / Chem. Eng. J. (Amsterdsm, Neth.). 2016. Vol. 284. P 139 – 148. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.123

16. Пат. РФ 137946, МПК H01L 41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В., Володина Л. В. и др. № 2013144500/28. Оpubл. 27.02.2014.

17. Меренкова А. А., Жужукин К. В., Зяблов А. Н., Бельчинская Л. И. Определение формальдегида в производственных растворах пьезоэлектрическими сенсорами / Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 2. С. 140 – 145. DOI: 10.15826/anakitika.2021.25.2.003

REFERENCES

1. Gromova O. A., Rebrov V. G. Sweeteners. Effectiveness and safety of application / Trudnyi Patsient. 2007. Vol. 5. N 12 – 13. P 47 – 49 [in Russian].

2. Santos N. C., De Araujo L. M., De Luca G. C., et al. Metabolic effects of aspartame in adulthood: A systematic review and meta-analysis of randomized clinical trials / Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2018. Vol. 58. N 12. P 2068 – 2081. DOI: 10.1080/10408398.2017.1304358

3. Hu H., Zhang P., Yin J., et al. The effect of aspartame on accelerating caspase-dependent apoptosis of pancreatic islet via

- ZIPK/STAT3/caspase 3 signaling pathway / *J. Physiol. Biochem.* 2024. Vol. 80. P. 53 – 65. DOI: 10.1007/s13105-023-00980-2
4. **Landrigan P. J., Straif K.** Aspartame and cancer — new evidence for causation / *Environ. Health* (London, UK). 2021. Vol. 20. P. 1 – 5. DOI: 10.1186/s12940-021-00725-y
 5. **Kazantsev A. V., Makhon'ko M. N.** Sweet non-alcoholic carbonated drinks of modern production and diseases caused by their drinking / *Byull. Med. Internet-Konf.* 2014. Vol. 4. N 11. P. 1253 – 1256 [in Russian].
 6. Interstate Standard GOST 30059–93. Non-alcoholic drinks. Methods of determination of aspartame, saccharin, caffeine, and sodium benzoate. — Moscow: Izd. standartov, 1996. — 6 p. [in Russian].
 7. **de Sousa R. C. S., de Fatima Gomides M., Costa K., et al.** Optimization and Validation of an Analytical Method for the Determination of Sweeteners in Beverages by HPLC-ELSD / *Food Anal. Methods.* 2024. Vol. 17. P. 207 – 225. DOI: 10.1007/s12161-023-02562-w
 8. **Hamid M. A., Habib A., Mabrouk M., et al.** Dual fluorescence-colorimetric sensor based on silver nanoparticles for determination of tobramycin in its pharmaceutical preparations / *Spectrochim. Acta, Part A.* 2023. Vol. 303. 123172. DOI: 10.1016/j.saa.2023.123172
 9. **Wenhao Ma, Wanyi Xie, Shaoxi Fang, et al.** Nanopore electrochemical sensors for emerging hazardous pollutants detection / *Electrochim. Acta.* 2024. Vol. 475. P. 143678. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.143678
 10. **Gültekin A., Karanfil G., Kuş M., et al.** Preparation of MIP-based QCM nanosensor for detection of caffeic acid / *Talanta.* 2014. Vol. 119. P. 533 – 537. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.11.053
 11. **Lisichkin G. V., Krutyakov Yu. A.** Molecularly imprinted materials: synthesis, properties, applications / *Russ. Chem. Rev.* 2006. Vol. 75. N 10. P. 901 – 918. DOI: 10.1070/RC2006v075n10ABEH003618
 12. **Yeganegi A., Fardindoost S., Tasnim N., Hoorfar M.** Molecularly imprinted polymers (MIP) combined with Raman spectroscopy for selective detection of Δ^9 -tetrahydrocannabinol (THC) / *Talanta.* 2024. Vol. 267. 1252721. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.125271
 13. **Vu H. I., Kao N. L., Zyablov A. N.** Analysis of the properties of films of molecularly imprinted polymers based on polyimide / *Sorb. Khromatogr. Prots.* 2021. Vol. 21. N 3. P. 360 – 368 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3469
 14. **Yahan Cui, Jie Ding, Yu Su, Lan Ding.** Facile construction of magnetic hydrophilic molecularly imprinted polymers with enhanced selectivity based on dynamic non-covalent bonds for detecting tetracycline / *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.).* 2023. Vol. 52. Part 1. 139291. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139291
 15. **Ruixia Gao, Yi Hao, Lili Zhang, et al.** A facile method for protein imprinting on directly carboxyl-functionalized magnetic nanoparticles using non-covalent template immobilization strategy / *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.).* 2016. Vol. 284. P. 139 – 148. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.123
 16. RF Pat. 137946, MPK H01L41/08. Piezoelectric sensor based on molecularly imprinted polymer for determination of oleic acid / Zyablov A. N., Duvanova O. V., Volodina L. V., et al. N 2013144500/28. Publ. 27.02.2014 [in Russian].
 17. **Merenkova A. A., Zhuzhukin K. V., Zyablov A. N., Belchinskaya L. I.** Determination of formaldehyde in production solutions using the piezoelectric sensors / *Anal. Kontrol'.* 2021. Vol. 25. N 2. P. 140 – 145 [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/10.26896/1028-6861-2024-90-7-32-39>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТЕРИЯ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ЯМОК ТРАВЛЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ InSb, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМ НАПРАВЛЕНИИ [111] И ЛЕГИРОВАННЫХ ТЕЛЛУРОМ

© **Никита Юрьевич Комаровский^{1,2*}, Евгений Олегович Журавлев^{1,2},
Елена Владимировна Молодцова¹, Александр Викторович Кудря²,
Роман Юрьевич Козлов^{1,2}, Александр Георгиевич Белов¹,
Светлана Сергеевна Кормилицина^{1,2}**

¹ Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Россия, 111524, Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1; *e-mail: nickkomarovskiy@mail.ru

² НИТУ «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1.

*Статья поступила 30 ноября 2023 г. Поступила после доработки 6 февраля 2024 г.
Принята к публикации 29 апреля 2024 г.*

Для оценки структурного совершенства (плотности дислокаций) монокристаллов в производственных условиях используют метод избирательного травления в связи с его высокой информативностью и достаточно низкой трудоемкостью. Однако в зависимости от выбора типа нормативной документации трактовка получаемых данных может быть различной. В работе представлены результаты определения критерия морфологической классификации ямок травления с использованием цифровой обработки изображений. Анализировали монокристаллы InSb (111), выращенные методом Чохральского и легированные теллуром. Методом последовательного избирательного травления установлено, что островершинные ямки на поверхности InSb (111) вне зависимости от их размера с большой вероятностью имеют дислокационную природу. В свою очередь скопления ямок «правильной» формы, исчезающие в ходе повторного травления, вероятно, возникают в местах выхода на поверхность точечных дефектов и не связаны с образованием барьеров Ломер – Коттрелла или иных дислокационных скоплений. На основе анализа поля яркости предложен критерий дифференцирования ямок травления путем определения величины средней интенсивности пикселей. Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении структур для матричных и линейных фотоприемников, а также оптимизации технологических параметров процесса роста монокристаллов по методу Чохральского.

Ключевые слова: метод Чохральского; антимонид индия; плотность дислокаций; метод избирательного травления.

DETERMINATION OF THE CRITERION FOR THE MORPHOLOGICAL CLASSIFICATION OF ETCHING PITS FORMED IN InSb SINGLE CRYSTALS GROWN BY THE CZOCHRALSKI METHOD IN THE CRYSTALLOGRAPHIC DIRECTION [111] AND DOPED WITH TELLURIUM

© **Nikita Yu. Komarovskiy^{1,2*}, Evgeny O. Zhuravlev^{1,2}, Elena V. Molodtsova,¹ Aleksandr V. Kudrya,² Roman Yu. Kozlov,^{1,2} Aleksandr G. Belov,¹ Svetlana S. Kormilitsina^{1,2}**

¹ Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2, str. 1, ul. Elektrodnaya, Moscow, 111524, Russia; *e-mail: nickkomarovskiy@mail.ru

² National University of Science and Technology “MISiS”, 4, str. 1, Leninsky prosp., Moscow, 119049, Russia.

Received November 30, 2023. Revised February 6, 2024. Accepted April 29, 2024.

The method of selective etching is used to assess the structural imperfection (dislocation density) of single crystals in production conditions due to high informativity and rather low labor consumption. However, the interpretation of the data obtained may differ depending on the choice of the type of regulatory documentation. We present the results of determining the criterion of morphological classification of etch pits using digital image processing. InSb (111) single crystals grown by the Czochralski method and doped with tellurium were analyzed. It was found by the method of sequential selective etching that the island-shaped pits on the surface of InSb (111), are highly likely to be dislocation in nature, regardless of their size. In turn, the clusters of pits of “regular” shape, disappearing in the course of repeated etching, probably arise in the places where point defects come to the surface and are not associated with the formation of Lomer-Cottrell barriers or other dislocation clusters. A criterion for differentiation of etching pits by determining the value of the average pixel intensity is proposed on the basis of brightness field analysis. The results obtained can be used in manufacturing structures for matrix and linear photodetectors, as well as in optimizing process parameters of the single crystal growth by the Czochralski method.

Keywords: Czochralski method; indium antimonide; dislocation density; selective etching method.

Введение

Монокристаллический антимоид индия (InSb) для модернизации методики избирательного травления был выбран неслучайно. Помимо того, что InSb — один из наиболее востребованных материалов при производстве линейных и матричных фотоприемников, он также является малодислокационным и обладает сопоставимой плотностью ямок травления ($N_{\text{я}} \sim 1 \cdot 10^2 - 6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$) с плотностью, наблюдаемой в монокристаллах группы $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, выращенных методом вертикально направленной кристаллизации (ВНК) [1 – 4].

Оценку качества монокристаллов в производственных условиях проводят с применением избирательного травления (световой микроскопии), поскольку метод имеет низкую трудоемкость в сочетании с высокой информативностью. Помимо определения наличия в кристалле дефектов той или иной природы (ламелей, двойников и пр.), данный подход позволяет оценить плотность дислокаций — ключевой параметр, во многом определяющий качество готовой продукции [5, 6].

Как известно, в местах выхода дислокаций на поверхность кристалла скорость протекания химической реакции выше, чем скорость химической полировки поверхности. Это обуславливает возникновение ямок травления, имеющих характерную огранку по кристаллографическим плоскостям, обладающим наибольшей ретикулярной плотностью [7, 8]. Кроме того, образование ямки травления имеет вероятностный характер и зависит от множества факторов: подбора травителя, природы атмосфер Коттрелла, угла между линией дислокации и поверхностью и др. Так как достоверно определить величину вероятности расчетным путем не представляется возможным, при работе с экспериментальными данными необходимо принимать ряд допущений, что ведет к погрешности измерений плотности дислокаций.

Заметим, что на данный момент государственные стандарты, которые регламентировали бы трактовку результатов исследований при работе с полупроводниковыми соединениями $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, не приняты. Четкие критерии разделения фигур травления на дислокационные и недислокационные не сформулированы, поэтому в процессе измерений приходится полагаться, в первую очередь, на эмпирическую оценку геометрических параметров фигур травления — их размеры и глубину (островершинность).

В случае международной стандартизации наибольшее распространение получила величина плотности ямок травления без морфологической классификации (etch pit density), что при работе с кристаллически высокосоввершенными слитками (плотность дислокации $< 10^3 \text{ см}^{-2}$), выращенными методом ВНК, позволяет получать достаточно объективную информацию о структуре образца [9]. Однако для монокристаллов, выращенных по методу Чохральского, объективность такого подхода значительно ниже, что связано с высокой плотностью структурных дефектов (плотность дислокации $< 10^5 \text{ см}^{-2}$).

Цель работы — определение критерия морфологической классификации ямок травления с использованием цифровой обработки изображений.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали монокристаллические пластины InSb, отрезанные от слитков, выращенных методом Чохральского в направлении [111] и легированных теллуром (пат. 2482228 РФ) (число свободных носителей заряда $n = (2 - 5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, 77 К) [10]. Резку образцов осуществляли алмазным диском с внутренней режущей кромкой на станке «Алмаз-6» (скорость вращения диска — 600 об./мин, скорость подачи кристалла — 2 мм/мин, диаметр пластин $\geq 55 \text{ мм}$, толщина — 1,5 мм).

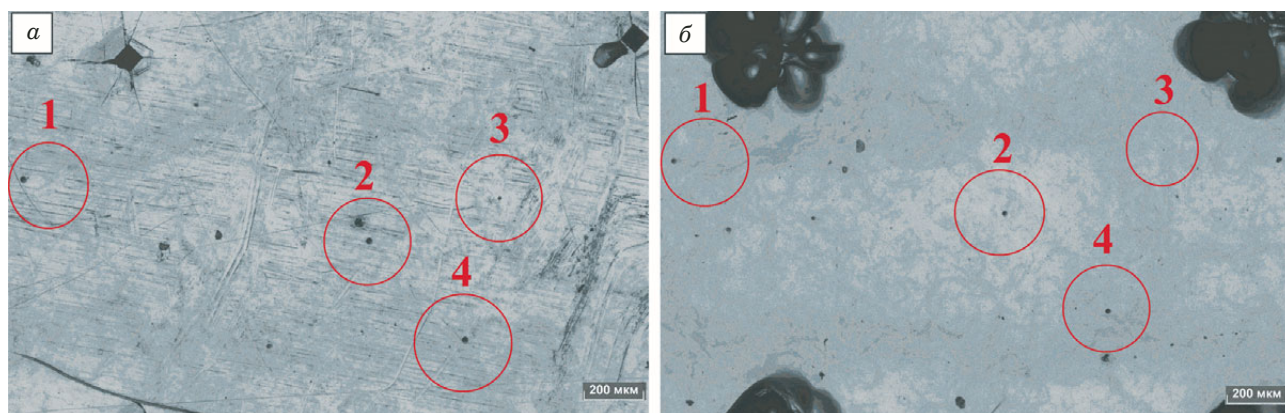


Рис. 1. Фигуры травления на поверхности InSb (111) при одной (а) и двух (б) процедурах травления (1 – 4 — островершинные ямки травления)

Fig. 1. Etching figures on the surface of InSb (111) obtained in one (a) and two (b) etching procedures (1 – 4 — deep etch pits)

Поверхность пластин для световой цифровой микроскопии готовили путем шлифования, полирования и химического травления. Контролируемые поверхности пластин шлифовали абразивным материалом (М-10 или М-7) с небольшим добавлением воды на стекле до получения матовой поверхности без трещин, сколов и визуально различимых царапин. Для удаления остаточного нарушенного слоя после механической обработки образцов использовали полирующий травитель СР-4, селективный для монокристаллов с кристаллографической ориентацией {111} [11 – 13]. Цифровую обработку изображений проводили в программном пакете ImageJ [14].

Исследуемые участки отмечали отпечатками индентора на установке Tukon 1102. Установка работала по методу Виккерса (индентор в виде алмазной пирамиды) при нагрузке 50 г ($\times 50$) [15].

Обсуждение результатов

Эксперимент с последовательным травлением дает возможность ввести физически обоснованный критерий классификации фигур травления. В случае если после двух последовательных процедур избирательного травления ямка травления сохраняется на поверхности пластины, то ее можно считать дислокационной [16].

На рис. 1 представлены микрофотографии ямок на поверхности InSb (111) после одной и двух последовательных процедур травления. Предварительно ямки травления классифицировали следующим образом:

островершинные и островершинные размером значительно меньше среднего (площадь менее 30 мкм^2);

ямки с плоским дном и менее четко выраженном контуром;

скопление ямок, обусловленное выходом на поверхность точечных дефектов.

Видно, что в ходе травления островершинные ямки сохраняются на поверхности пластины, несмотря на существенное растворение InSb (толщина пластины уменьшается на 100 – 150 мкм). При этом геометрические размеры островершинных фигур травления принципиально не меняются (исключая фигуру 3, площадь которой уменьшилась на 20 % — с 107 до 85 мкм^2). Из этого следует, что размерный критерий, обозначенный в методике измерения плотности дислокаций (ТУ 1775-330/0-0198396-11), не объективен, и его не следует рассматривать в отрыве от глубины фигуры травления.

На рис. 2 представлена реконструкция дна ямки, построенная на основе анализа поля яркости исследуемых участков изображения.

Заметим, что реконструированные профили дна ямок не отражают реальную глубину ямки и позволяют провести лишь сравнительный анализ. Определение геометрических размеров фигур травления — задача отдельного исследования, возможным подходом к решению которой может стать применение атомно-силовой микроскопии [17].

Помимо непосредственной реконструкции профиля, с помощью анализа поля яркости можно ввести воспроизводимый критерий классификации фигур травления на основе среднего значения относительной интенсивности яркости отдельных пикселей, принадлежащих дислокационной ямке. Отметим, что изображения представлены в оттенках серого (отдельные пиксели хранят дискретные значения $\in [0; 255]$, где 0 — черный, 255 — белый цвет) [18].

В таблице представлены статистические параметры выборки относительной интенсивности яркости пикселей для ямок травления различной

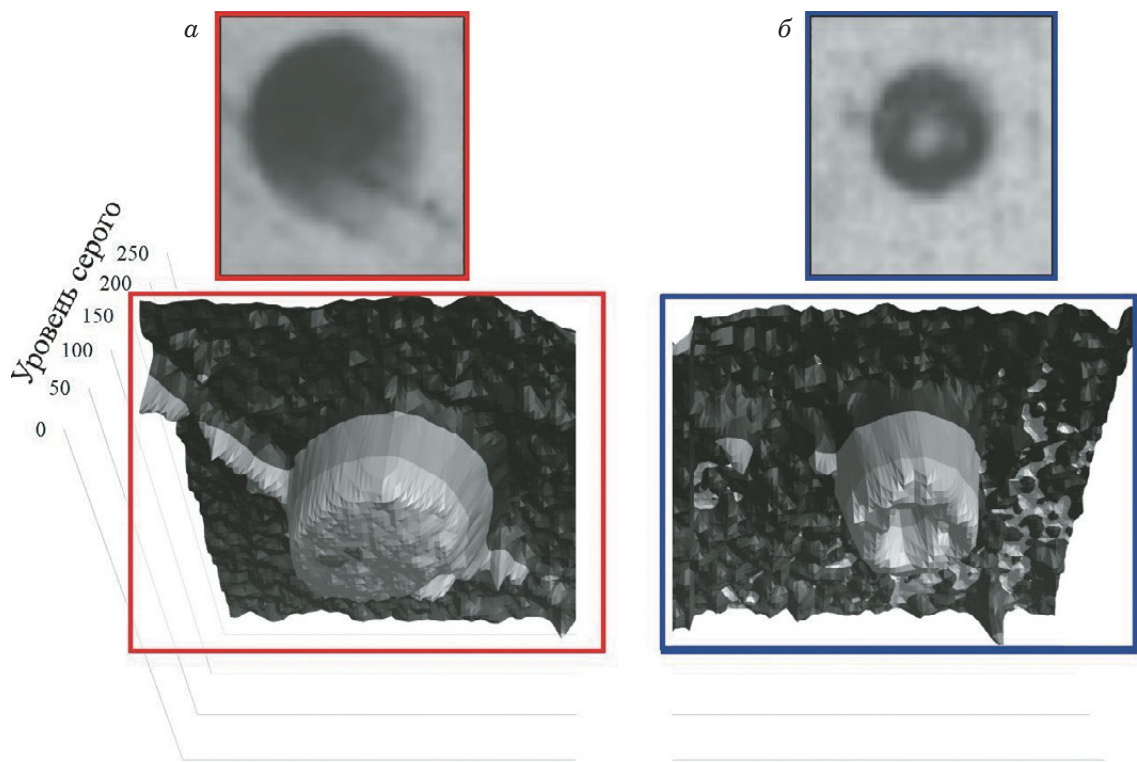


Рис. 2. Модель дна островершинной ямки (а) и ямки с плоским дном (б)
Fig. 2. Model of the bottom of a deep pit (a) and a flat-bottomed pit (b)

морфологии, включая средние значения относительной интенсивности.

Получили, что для пластины InSb (Te) ямки со средней относительной интенсивностью яркости пикселей менее 85 классифицируются как островершинные и с большой вероятностью имеют дислокационную природу.

В общем виде процесс формирования дислокационной ямки определяется результирующим вектором скоростей травления, от которого зависит движение элементарных ступеней растворения. Можно резюмировать, что в процессе роста по методу Чохральского возможно движение дислокаций как по механизму скольжения, так и по механизму переползания [19, 20]. Это не позволяет выбрать какого-либо единого положения дислокационных линий относительно поверхности монокристалла для построения модели образования ямки травления.

На рис. 3 приведена схема образования ямки травления на дислокациях, расположенных под различными углами к поверхности пластины.

Главный критерий разделения ямок на дислокационные и образованные точечными дефектами — их глубина, определяемая визуально (ГОСТ 16153–80). Наиболее вероятно, глубина ямки травления непосредственно определяется протяженностью линейного дефекта.

Данный критерий был доработан и перенесен в актуальную на сегодняшний день нормативную документацию (ТУ 1775-330/0-0198396-11). При подсчете учитываются только глубокие (дислокационные) ямки, исключая ямки с плоским дном и занимающие промежуточное положение (блюдообразные), а также ямки, размер которых существенно меньше дислокационных. К микродефектам относят те из них, размер которых значительно меньше среднего.

Обосновать этот критерий можно путем сравнения микрофотографий структуры монокри-

Статистические параметры выборок относительной интенсивности яркости пикселей для ямок травления различной морфологии
Statistical parameters of samplings of the relative pixel brightness intensity for etch pits of various morphology

Ямки травления	Среднее значение относительной интенсивности	Объем выборки, ед.	Коэффициент асимметрии	Экссесс
Островершинные	80,2 ± 4,8	22	–0,496	0,190
С плоским дном	101,8 ± 10,4	21	0,649	–0,419

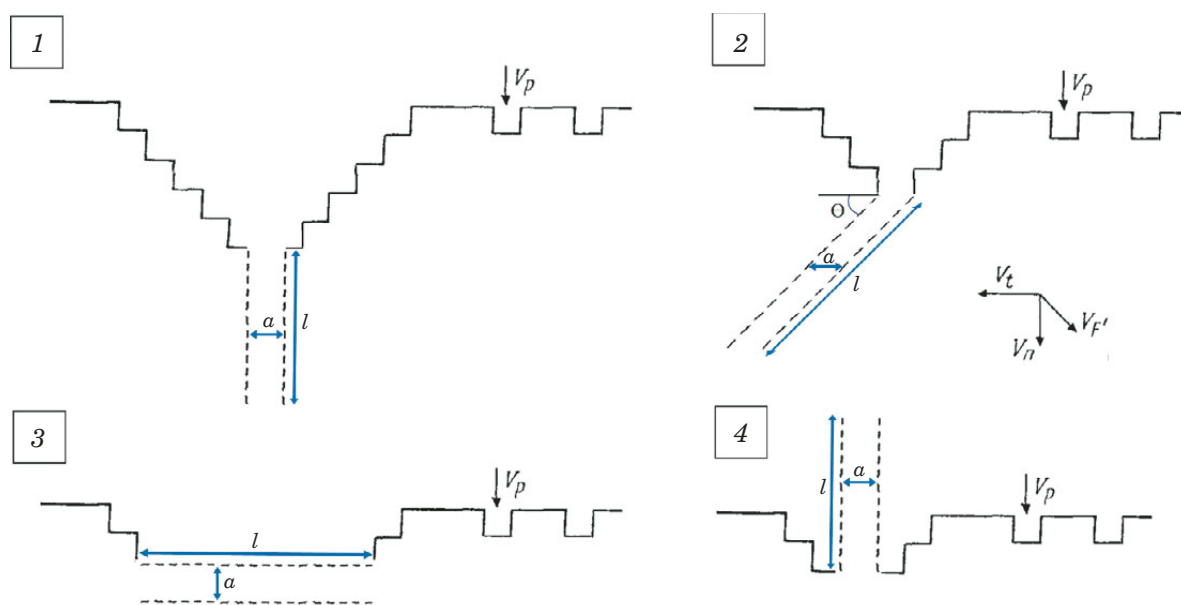


Рис. 3. Схема образования ямки травления на дислокациях, расположенных под различными углами к поверхности пластины: 1, 2 — линия дислокации перпендикулярна и лежит под углом θ к поверхности; 3 — дислокация лежит в плоскости поверхности; 4 — в плоскости шлифа лежит лишь часть дислокации (l , a — длина и ширина дислокации; V_F — результирующая скорость травления в месте выхода дислокации на поверхность; V_p — скорость травления поверхности без структурных дефектов)

Fig. 3. A scheme of the etch pit formation on dislocations located at different angles to the surface of the plate: 1, 2 — dislocation line is perpendicular and lies at an angle θ to the surface; 3 — dislocation lies in the surface plane; 4 — only part of the dislocation lies in the plane of the slot (l , a — the length and width of the dislocation; V_F — resultant etching rate at the site of the dislocation exit to the surface; V_p — the rate on etching surface without structural defects)

сталла после процедур последовательного травления. Поскольку поперечный размер точечных дефектов много меньше изменения толщины пластины в ходе химической полировки, ямки травления, возникающие в местах их выхода на поверхность пластины, должны исчезнуть с поверхности шлифа [13].

Вместе с тем наклон линии дислокации, помимо вероятности возникновения ямки, может определять и ее геометрию. Так, ямки с плоским дном, предположительно, могут образовываться в местах залегания продольных плоскости шлифа дислокаций и в местах, где линия дислокации пересекалась плоскостью реза, и, соответственно, ее длина существенно уменьшилась. В свою очередь блюдцеобразные ямки, занимающие промежуточное положение между дислокационными и пустыми (ТУ 1775-330/0-0198396-11), вероятно, могут возникать в местах выхода дислокаций под некоторым углом θ к поверхности.

Кроме того, нельзя однозначно утверждать, что все дислокации в монокристалле одного размера. Доказать или опровергнуть это утверждение затруднительно. Оценить линейные размеры дефектов можно лишь посредством микроскопии высокого разрешения, которая дает возможность исследовать локальную область, но не позволяет оценить размер хаотично расположенных дислокаций, двигавшихся по механизму переползания

в процессе роста и термической обработки монокристалла [21].

С точки зрения диффузионной теории процесс образования ямки травления обусловлен в первую очередь градиентом концентрации (Δc) реагентов химической реакции или, другими словами, градиентом химического потенциала ($\Delta \mu$). На величину $\Delta \mu$, помимо числа разветвленных связей, оказывает влияние ансамбль точечных дефектов [1], тогда размер ямки (x) лимитируется диффузией и описывается следующим выражением:

$$x = \sqrt{2D\tau},$$

где D — коэффициент диффузии; τ — время протекания химической реакции.

На основе диффузионной теории можно сделать предположение, что идентичные по геометрии и положению дислокации, но имеющие отличные друг от друга атмосферы Коттрелла, могут формировать ямки различного размера и морфологии (рис. 4).

Оценить состав ансамбля точечных дефектов вдоль линии дислокации и точечных дефектов вне ее достаточно сложно. Можно утверждать, что дислокации — сток точечных дефектов, которыми могут выступать атомы внедрения и замещения и неравновесные вакансии [19, 22]. Диффузионные процессы, активируемые, в частно-

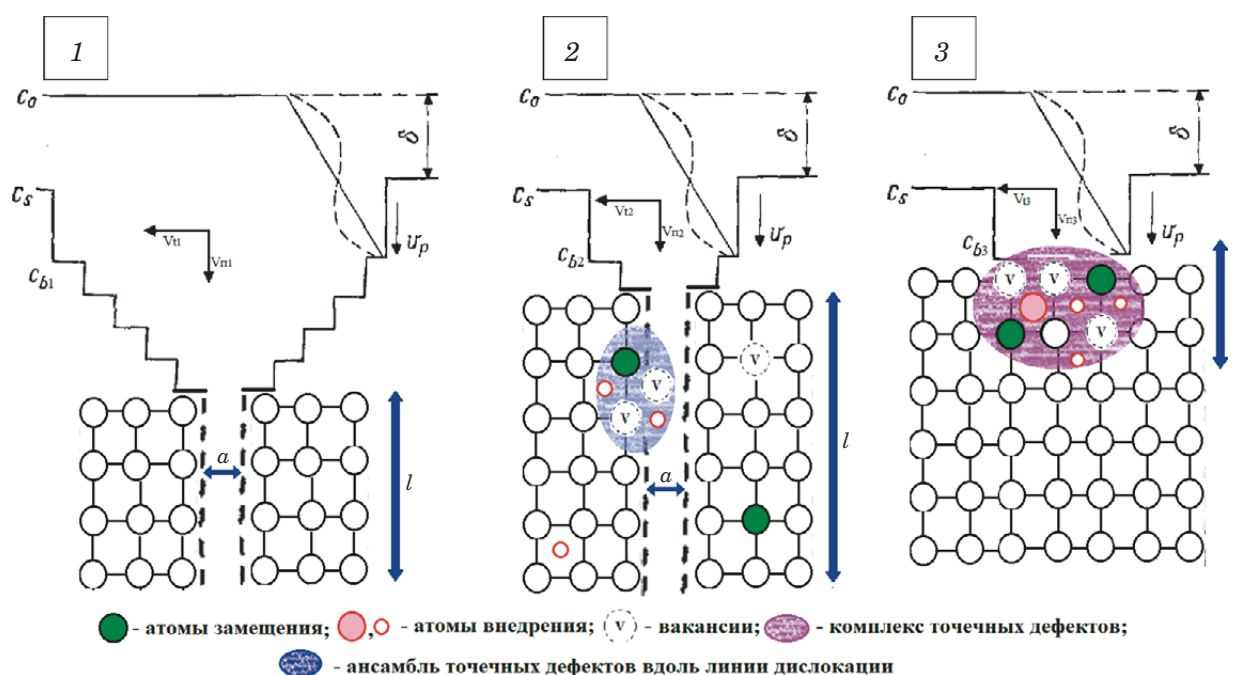


Рис. 4. Формирование ямки травления в месте выхода на поверхность пластины дислокации без атмосферы Коттрелла (1), дислокации с ансамблем точечных дефектов (2), комплекса точечных дефектов (3) (l , a — длина и ширина дислокации; C_0 , C_S , C_b — концентрации реагентов химической реакции в травителе, реагентов на поверхности монокристалла и в месте выхода дефектов; δ — диффузионный путь)

Fig. 4. Formation of the etching pit at the site of the dislocation plate exit to surface without the Cottrell atmosphere (1), dislocation with an ensemble of point defects (2), a complex of point defects (3) (l , a — the length and width of the dislocation; C_0 , C_S , C_b — concentrations of reagents of the chemical reaction in the etcher, reagents on the surface of a single crystal and in the exit sites of defects; δ — diffusion rout)

сти, постростовой термической обработкой, в свою очередь, значительно увеличивают вероятность формирования ансамбля точечных дефектов различной природы вдоль дислокационной линии. Возможна также и обратная картина — образование дислокаций в процессе роста InSb в местах активного захвата примесных атомов плоскостями с определенной кристаллографической ориентацией и, как следствие, возникновение атмосфер Коттрелла [20].

Можно предположить, что вариант дислокации без атмосферы Коттрелла (см. рис. 4) наименее вероятен. Следовательно, в случае реального монокристалла вдоль линии дислокаций формируется ансамбль точечных дефектов, влияние которого на градиент химического потенциала (и на морфологию ямки травления) оценить сложно, так как природу и количественное соотношение точечных дефектов в таком кластере определить пока не представляется возможным.

Очевидно, что не связанные с дислокациями кластеры точечных дефектов в ходе избирательного травления формируют ямки меньшего, чем дислокационные, размера. Отметим, что геометрические размеры фигур травления однозначным критерием классификации ямок по природе их формирования быть не могут, поскольку они, помимо типа дефекта, вышедшего на поверх-

ность пластины, определяются многими факторами: расположением дефекта относительно поверхности, ретикулярной плотностью и др.

Учитывая вышесказанное, классифицировать фигуры травления с плоским дном на данный момент не представляется возможным в силу того, что они, согласно теоретической модели, могут образовываться на менее протяженных дислокациях и на комплексах точечных несовершенств. Их исчезновение на поверхности пластины после повторного травления может быть связано с кинетикой химической реакции, в ходе которой толщина образца может уменьшаться на 100 – 150 мкм за каждые 5 – 8 с, а следовательно, часть структурных дефектов может уходить в раствор вместе с растворенным материалом. В свою очередь снижение времени реакции (менее 5 с) не позволяет получить на поверхности пластины отчетливые контуры ямок.

Заметим, что зарождающиеся при высоких температурах дислокации могут перемещаться по механизмам переползания и скольжения. Это не позволяет постулировать какое-либо определенное их расположение относительно поверхности пластины и, следовательно, вероятность формирования видимой в световой микроскоп фигуры травления и особенности ее геометрии. Однозначные данные по средней протяженности

дислокационных линий в монокристаллах InSb также отсутствуют, что вносит дополнительную неопределенность.

Фигуры травления, контур которых состоит из большого числа мелких ямок правильной формы (см. рис. 1), с высокой вероятностью формируются в местах выхода на поверхность точечных дефектов, что хорошо согласуется с теоретической моделью. Действительно, так как плотность линейных дефектов очень мала, вероятностью соответствия подобного скопления ямок барьеру Ломер – Коттрелла можно пренебречь. Кроме того, в случае такого скопления дислокации могут принадлежать разным плоскостям скольжения и, соответственно, формировать разные по своей морфологии ямки, которые с некой вероятностью должны сохраняться в ходе процедуры последовательного травления, чего в эксперименте замечено не было.

Заключение

Таким образом, исследования микрофотографий, полученных в результате последовательного избирательного травления, показали, что островершинные ямки, выявляемые на поверхности монокристаллического InSb (111) Те, могут быть классифицированы как дислокационные. Анализ поля яркости панорамных изображений позволяет ввести критерий классификации фигур травления путем определения средней относительной интенсивности (I_{cp}) яркости пикселей в области ямки. Для островершинных ямок, сохранившихся на поверхности экспериментальной пластины антимонида индия в ходе двух последовательных процедур травления, $I_{cp} < 85$. Выявлено также, что фигуры травления с контуром из однотипных ямок правильной формы образуются в местах выхода на поверхность точечных дефектов. Классифицировать фигуры травления с плоским дном на данный момент не представляется возможным, поскольку они могут формироваться как на менее протяженных дислокациях, так и на комплексах точечных несовершенств.

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. Комаровский Н. Ю., Молодцова Е. В., Белов А. Г. и др. Исследование монокристаллов антимонида индия, полученных модернизированным методом Чохральского в различных кристаллографических направлениях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 8. С. 38 – 46. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-8-38-46
2. Kim H., Zimmerman A., Beyerlein J., Hunter A. Phase field modeling of dislocations and obstacles in InSb / Journal of Applied Physics. 2022. Vol. 132. N 2. DOI: 10.1063/5.0092285
3. Shen G., Zhao Y., Sun J., et al. A Comparison of Defects Between InAs Single Crystals Grown by LEC and VGF Methods / J. Electron. Mater. 2020. Vol. 49. P. 5104 – 5109. DOI: 10.1007/s11664-020-08073-2
4. Козлов Р. Ю., Кормилицина С. С., Молодцова Е. В., Журавлев Е. О. Выращивание монокристаллов антимонида индия диаметром 100 мм модифицированным методом Чохральского / Известия вузов. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24. № 3. С. 190 – 198. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-190-198
5. Yang J., Lu W., Duan M., et al. VGF growth of high quality InAs single crystals with low dislocation density / Journal of Crystal Growth. 2020. Vol. 531. P. 125350. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125350
6. Kumar A., Kedjar B., Su Y., et al. Atomic-level calculations and experimental study of dislocations in InSb / Journal of Applied Physics. 2020. Vol. 127. N 13. P. 5104. DOI: 10.1063/1.5139285
7. Бублик В. Т., Кожитов Л. В., Кондратенко Т. Т. Рентгеноструктурный анализ непланарных автоэпитаксиальных слоев кремния / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 12. С. 9 – 10.
8. Li M., Qiu Y., Liu G., et al. Distribution of dislocations in GaSb and InSb epilayers grown on GaAs (001) vicinal substrates / Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 105. N 9. P. 2 – 5. DOI: 10.1063/1.3115450
9. Venables J. D., Broudy R. M. Dislocations and selective etch pits in InSb / Journal of Applied Physics. 1958. Vol. 29. N 7. P. 1025 – 1028. DOI: 10.1063/1.1723356
10. Ежлов В. С., Мильвидская А. Г., Молодцова Е. В. и др. Исследование свойств крупногабаритных монокристаллов антимонида индия, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100] / Известия вузов. Материалы электронной техники. 2015. № 2. С. 13 – 17.
11. Комаровский Н. Ю., Молодцова Е. В., Трофимов А. А. и др. Исследование зависимости прочностных характеристик монокристаллического InSb от кристаллографической ориентации и условий роста / Прикладная физика. 2023. № 3. С. 63. DOI: 10.51368/1996-0948-2023-3-63-72
12. Горин С. Н. Травление полупроводников. — М.: Мир, 1965.
13. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, практика / Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — 483 с.
14. Хрипушин В. В., Мокшина Н. Я., Пахомова О. А. Оценка качества порошковых материалов для 3D-печати на основе полиамида-12 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 36 – 40. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-36-40
15. 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.
16. Меженный М. В., Мильвидский М. Г., Резник В. Я. Особенности генерации дислокаций от внутренних источников в термообработанных бездислокационных пластинах кремния при воздействии внешних нагрузок / Известия вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 1. С. 11 – 15.
17. Кравчук К. С., Меженный М. В., Югова Т. Г. Определение типов дислокаций и их плотности в эпитаксиальных слоях GaN различной толщины с помощью методов оптической и атомно-силовой микроскопии / Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2. С. 325.

18. Соколовская Э. А. О воспроизводимости результатов измерений структур и изломов с использованием компьютеризированных процедур / Вопросы материаловедения. 2013. № 4. С. 143 – 153.
19. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. — М.: Металлургия, 1988. — 575 с.
20. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. — М.: Металлургия, 1984. — 256 с.
21. Knyazev S. N., Kudrya A. V., Komarovskiy N. Yu., et al. Methods of dislocation structure characterization in $A^{III}B^V$ semiconductor single crystals / Modern Electronic Materials. 2022. Vol. 8. N 4. P. 131 – 140. DOI: 10.3897/j.moem.8.4.99385
22. Чередов В. Н., Петраков А. П. Определение ориентации внутренних линейных дефектов в изотропных оптических кристаллах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 2. С. 29 – 32. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-29-32
9. Venables J. D., Broudy R. M. Dislocations and selective etch pits in InSb / Journal of Applied Physics. 1958. Vol. 29. N 7. P. 1025 – 1028. DOI: 10.1063/1.1723356
10. Ezhlov V. S., Milvidskaya A. G., Molodtsova E. V., et al. Investigation of properties of large-sized single crystals of indium antimonide grown by the Czochralski method in the crystallographic direction [100] / Izv. Vuzov. Mater. Elektron. Tekhn. 2015. N 2. P. 13 – 17 [in Russian].
11. Komarovskiy N. Yu., Molodtsova E. V., Trofimov A. A., et al. Study of dependence of strength characteristics of single-crystal InSb on crystallographic orientation and growth conditions / Applied Physics. 2023. N 3. P. 63 [in Russian]. DOI: 10.51368/1996-0948-2023-3-63-72
12. Gorin S. N. Semiconductor etching. — Moscow: Mir, 1965 [in Russian].
13. Sangval K. Crystal etching: Theory, Experiment, Practice. — Moscow: Mir, 1990. — 483 p [in Russian].
14. Khrpushin V. V., Mokshina N. Ya., Pakhomova O. A. A method for assessing the quality of powder materials for 3D printing based on polyamide-12 / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2018. Vol. 84. N 5. P. 36 – 40 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-36-40
15. Matyunin V. M., Terentyev V. F., Marchenkov A. Yu., Slizov A. K. Determination of Hardness and Other Mechanical Properties of Thin-sheet Trip Steels by Indentation / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 7. P. 49 – 53 [in Russian].
16. Mezheny M. V., Milvidsky M. G., Reznik V. Ya. Peculiarities of dislocation generation from internal sources in heat-treated dislocation-free silicon wafers under the influence of external loads / Izv. Vuzov. Mater. Elektron. Tekhn. 2007. N 1. P. 11 – 15 [in Russian].
17. Kravchuk K. S., Mezheny M. V., Yugova T. G. Determination of the types and densities of dislocations in GaN epitaxial layers of different thicknesses by optical and atomic force microscopy / Kristallografiya. 2012. Vol. 57. N 2. P. 325 [in Russian].
18. Sokolovskaya E. A. On the reproducibility of the results of measurements of structures and fractures using computerised procedures / Vopr. Materialoved. 2013. N 4. P. 143 – 153 [in Russian].
19. Gorelik S. S., Dashevskiy M. Ya. Materials science of semiconductors and dielectrics. — Moscow: Metallurgiya, 1988. — 575 p. [in Russian].
20. Milvidsky M. G., Osvensky V. B. Structural defects in semiconductor single crystals. — Moscow: Metallurgiya, 1984. — 256 p. [in Russian].
21. Knyazev S. N., Kudrya A. V., Komarovskiy N. Yu., et al. Methods of dislocation structure characterization in $A^{III}B^V$ semiconductor single crystals / Modern Electronic Materials. 2022. Vol. 8. N 4. P. 131 – 140. DOI: 10.3897/j.moem.8.4.99385
22. Cheredov V. N., Petrakov A. E. Determination of the orientation of internal linear defects in isotropic optical crystals / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 2. P. 29 – 32 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-29-32

REFERENCES

1. Komarovskiy N. Yu., Molodtsova E. V., Belov A. G., et al. Study of indium antimonide single crystals obtained by the modernized Chochralsky method in several crystallographic directions / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 8. P. 38 – 46 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-8-38-46
2. Kim H., Zimmerman A., Beyerlein J., Hunter A. Phase field modeling of dislocations and obstacles in InSb / Journal of Applied Physics. 2022. Vol. 132. N 2. DOI: 10.1063/5.0092285
3. Shen G., Zhao Y., Sun J., et al. A Comparison of Defects Between InAs Single Crystals Grown by LEC and VGF Methods / J. Electron. Mater. 2020. Vol. 49. P. 5104 – 5109. DOI: 10.1007/s11664-020-08073-2
4. Kozlov R. Yu., Kormilitsina S. S., Molodtsova E. V., Zhuravlev E. O. Growing indium antimonide single crystals with a diameter of 100 mm by the modified Chochralsky method / Izv. Vuzov. Mater. Elektron. Tekhn. 2021. Vol. 24. N 3. P. 190 – 198 [in Russian]. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-190-198
5. Yang J., Lu W., Duan M., et al. VGF growth of high quality InAs single crystals with low dislocation density / Journal of Crystal Growth. 2020. Vol. 531. P. 125350. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125350
6. Kumar A., Kedjar B., Su Y., et al. Atomic-level calculations and experimental study of dislocations in InSb / Journal of Applied Physics. 2020. Vol. 127. N 13. P. 5104. DOI: 10.1063/1.5139285
7. Bublik V. T., Kozhitov L. V., Kondratenko T. T. X-ray diffraction analysis of non-planar autoepitaxial silicon layers / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2008. Vol. 74. N 12. P. 9 – 10 [in Russian].
8. Li M., Qiu Y., Liu G., et al. Distribution of dislocations in GaSb and InSb epilayers grown on GaAs (001) vicinal substrates / Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 105. N 9. P. 2 – 5. DOI: 10.1063/1.3115450

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-40-47>

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ АСФАЛЬТОБЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ

© Степан Владимирович Ломов*, Андрей Игоревич Морковкин

Сколковский институт науки и технологий, Центр добычи углеводородов, Россия, 121205, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр. 1; *e-mail: S.Lomov@skoltech.ru

*Статья поступила 15 декабря 2023 г. Поступила после доработки 17 декабря 2023 г.
Принята к публикации 23 апреля 2024 г.*

В рамках проекта по утилизации полимерных композиционных материалов с волоконным армированием (стеклопластика) при производстве асфальтобетона разработан механический цифровой двойник образца материала — механическая конечно-элементная модель. В работе представлены результаты исследования микроструктуры асфальтобетона и расчета его эффективных механических параметров с использованием методов рентгеновской микрокомпьютерной томографии (КТ). Представлена последовательность обработки данных для создания цифрового двойника микроструктуры асфальтобетона на основе КТ-изображения, включающая следующие этапы: 1) предварительная обработка; 2) сегментация изображения; 3) анализ морфологии пор и твердых частиц; 4) преобразование сегментированного изображения в модель конечных элементов (КЭ) на основе вокселей. Показано, что разрешения КТ-изображения в 40 мкм достаточно для надежной идентификации параметров микроструктуры асфальтобетона: объемных долей фракций, распределения размеров, формы и положения пор, размеров измельченных хрупких добавок (крошки стеклопластика). КЭ-модель — цифровой двойник материала — после задания характеристик составляющих материала может применяться для моделирования термомеханических и функциональных свойств. Моделирование проиллюстрировано для расчета статистики модулей сжатия и сдвига асфальтобетона с добавлением крошки стеклопластика. Проведен анализ зависимости расчетных упругих характеристик от размера цифрового двойника. Выявлено, что при размере более 10 мм репрезентативность микроструктуры материала достаточна для расчета гомогенизированных свойств. Полученные результаты могут быть использованы для анализа микроструктуры и структурно-зависимых термомеханических свойств асфальтобетонов, предложенная КЭ-модель — для расчета вязкоупругого поведения асфальтобетона и циклических нагрузок.

Ключевые слова: асфальтобетон; цифровой двойник; микрокомпьютерная томография.

STUDY OF THE MICROSTRUCTURE OF ASPHALT CONCRETE USING X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY

© Stepan V. Lomov*, Andrey I. Morkovkin

Skolkovo Institute of Science and Technology, Center for Petroleum Science and Engineering, 30, str. 1, Bolshoy bulvar, Moscow, 121205, Russia; *e-mail: S.Lomov@skoltech.ru

Received December 15, 2023. Revised December 17, 2023. Accepted April 23, 2024.

A mechanical digital twin (a mechanical finite-element model) of an asphalt concrete sample has been developed in the framework of a project for recycling polymer composite materials with fibrous reinforcement (fiberglass) as an alternative for crushed stone in the asphalt concrete production. A methodology of using X-ray computed tomography (XCT) for analysis of the asphalt concrete microstructure and calculation of the mechanical properties is developed. The data processing chain for developing a digital twin of the asphalt concrete microstructure, based on X-ray micro-computed tomography (XCT) image includes the following steps: 1) image enhancement; 2) image segmentation; 3) analysis of the morphology of pores and solid particles; 4) transformation of the segmented image into a voxels-based finite element (FE) model. It is demonstrated that the XCT resolution of 40 μm is sufficient for a reliable identification of microstructural parameters, i.e., volume fractions of the components, distributions of voids (pores) in size, shape and spatial position, as well as distributions of the crushed brittle additives (fiberglass chips) in size. The FE model constitutes a digital twin of the material, and, after specifying the characteristics of the material components, can be used for simulation of the thermomechanical and functional properties of the material. The developed procedure is exemplified in the calculation of statistics of the compression and shear moduli of the asphalt concrete with addition of crushed fiberglass particles. The dependence of the

calculated elastic properties on the size of the digital twin is studied. It is shown that a model size of 10 mm and more is sufficient for the microstructural representativity and calculation of the homogenization characteristics. The results can be used for analysis of the microstructure and structure-dependent thermomechanical properties of asphalt concrete. The developed finite element model can be used for modelling of the visco-elastic response of asphalt concrete and its behavior under cyclic loading.

Keywords: asphalt concrete; digital twin; micro-computed tomography.

Введение

Один из возможных подходов при утилизации дробленых отработавших полимерных композиционных материалов с волокнистым армированием и термореактивным связующим, в частности угле- и стеклопластиков, — утилизация их в асфальтобетоне в виде крошки. Для оценки поведения модифицированного таким образом асфальтобетона в различных условиях нагружения необходимы исследование микроструктуры материала и создание его механического цифрового двойника — механической конечно-элементной (КЭ) модели микроструктуры. Такая модель позволяет проводить виртуальные механические испытания (статическое, циклическое, динамическое нагружения, ползучесть и др.), конструировать на основе их результатов состав материала и планировать натурные эксперименты [1, 2].

Исследовать и количественно оценить микроструктуру материалов можно методами рентгеновской микрокомпьютерной томографии (КТ) [3, 4]. При этом для создания цифровых двойников материалов важна возможность преобразования КТ-изображений в КЭ-модели.

В современных 3D КЭ-моделях на основе КТ в основном используют тетраэдрические сетки, соответствующие форме микроструктурных составляющих (наполнителя, битума, пустот), или сетки воксельного типа [5 – 10]. Первые (конформные сетки) приводят к очень большому количеству элементов вследствие необходимости представления тонких объемов битума или мас-

тики между частицами наполнителя. Вторые (сетки воксельного типа) не отражают точно границы фаз, но имеют преимущества простой и вычислительно экономичной структуры КЭ, обладают хорошей репрезентативностью гомогенизированного поведения и, в определенной степени, локальных полей напряжений-деформаций. Отметим, что под гомогенизированным поведением (свойствами, параметрами) понимается механическое поведение материала, рассматриваемого как сплошная среда (без выделения компонент микроструктуры), т.е. поведение, измеряемое при испытании макрообразца материала.

Цель работы — анализ микроструктуры асфальтобетона и расчет его эффективных механических параметров с использованием рентгеновской микрокомпьютерной томографии.

Материалы, методика, оборудование

Данные для создания цифрового двойника микроструктуры асфальтобетона, начиная с КТ-изображения и заканчивая КЭ-моделью в программе Abaqus, обрабатывали с использованием инструментов обработки КТ-изображений (программы Fiji (ImageJ) и VoxTex) [11 – 14]. Структура обработки приведена в табл. 1.

При моделировании использовали образец асфальтобетона с добавками измельченного стеклопластика с волокнистым армированием. Окончательную КЭ-модель проверяли, сравнивая ее с экспериментальными результатами.

Таблица 1. Структура обработки данных

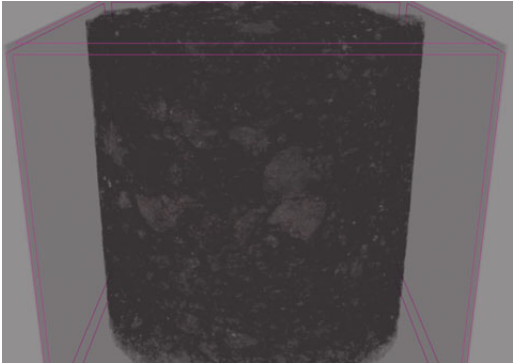
Table 1. Structure of data processing

Шаг	Процедура	Результат
1	Получение КТ-изображения	Набор несжатых файлов .tiff
2	Начальная обработка: выделение исследуемого объема, подгонка диапазона значений серого	Набор файлов .tiff, проект VoxTex
3	Определение порогов сегментации	Пороги сегментации
4	Анализ пустот и добавок	Статистика пустот и добавок (распределение объемов, размеров и форм)
5	Создание воксельной модели	Воксельная модель
6	Настройка порогов и сегментация воксельной модели	Сегментированная воксельная модель
7	Присвоение свойств материала компонентам	Свойства материалов
8	Создание входного файла КЭ (определены материалы и граничные условия)	.inp файл Abaqus
9	Обработка модели в Abaqus: чтение .inp файла, корректировка граничных условий, запуск решения, постобработка	КЭ-модель, гомогенизированные механические свойства

Таблица 2. Состав образца асфальтобетона
Table 2. Composition of the asphalt concrete sample

Компонент		% масс.	% об.	
Гравий	10 – 15 мм	35	33	83
	5 – 10 мм	15	14	
	3 – 5 мм	10	9	
	0,63 – 3 мм	15	14	
Песок	0,315 – 0,63 мм	15	14	17
Минеральный порошок	менее 0,071 мм	5	5	
Битум	БНД 60/90	5	12	
Стеклопластик	добавка к смеси	2	2	

Таблица 3. Параметры КТ-сканирования и сканированное изображение
Table 3. Parameters of CT-scanning and scanned image

Параметр	Значение	Изображение
Увеличение	×5	
Размер вокселя	40 мкм	
Количество срезов	1875	
Размер среза	2024 × 2024	
Время экспонирования	500 мс	
Количество проекций для усреднения	3	
Напряжение	100 кВ	
Ток	300 мкА	
Режим сканирования	Helix	
Время сканирования	1 ч 40 мин	
Размер 3D-изображения	2024 × 2024 × 1875	
Тип файлов	tiff, 16 bit, несжатое	

В табл. 2 представлен состав образца. Объемные доли компонентов определяли по следующим значениям плотностей, г/см³: гравий, песок, минеральный порошок — 2,5; битум — 1,0; стеклопластик — 2,0 (без учета пустот). Отметим, что поскольку битум и минеральный порошок смешиваются в связующее (мастику), отдельные фракции на КТ-изображении не разделяются.

Крошку стеклопластика получали путем дробления детали из стекловолокна или эпоксидной смолы. Использовали измельченные фракции, размеры которых соответствовали ситам, применяемым для заполнителей: 1) длина — 5 – 10, диаметр — 0,071 – 0,315 мм (1 %); 2) длина — 10 – 15, диаметр — 0,315 – 0,63 мм (1 %).

Образцы готовили следующим образом:

- термостабилизация гравия и песка при 160 °С в течение 12 ч (установка Olab Clarity 136, Россия);
- термостабилизация битума при 150 °С в течение 2 ч (установка PL-HR-saracity, Россия);
- смешивание заполнителей при 150 °С в течение 10 мин (установка ЛС-АБ-10, Россия);
- внесение битума в заполнители и перемешивание при 150 °С в течение 30 мин с постепенным добавлением минерального порошка (установка ЛС-АБ-10, Россия);

- уплотнение смеси в цилиндрические формы (установка ЛО-257, Россия) внутренним диаметром 71,5 мм на виброплатформе СМЖ-538 (Россия) в течение 3 мин;
- прессование образцов в формах под давлением 20 МПа в течение 3 мин на гидравлическом прессе ГХП-10 (Россия);
- охлаждение и выемка из формы.

Размер образцов (диаметр и высота — 71,5 мм), используемых в исследовании, соответствовал действующим требованиям (ГОСТ 9128) [15]. Сканирование проводили с помощью XCT System v|tome|x L240. Параметры КТ-сканирования и сканированное изображение приведены в табл. 3.

Обработка изображения (рис. 1) включала обрезку исходного изображения (2024 × 2024 × 1875 вокселей) до размера 1000 × 1000 × 1000 вокселей (40 × 40 × 40 мм) (программа Fiji) и настройку диапазона серого (программа VoxTex). Фильтрация изображения не требовалась. Компоненты, входящие в состав материала и видимые на изображении, показаны на рис. 2.

Пороги шкалы серого для сегментации выбирали с использованием инструментов программы Fiji. Для каждого из компонентов (см. рис. 2) определяли область изображения, полностью им

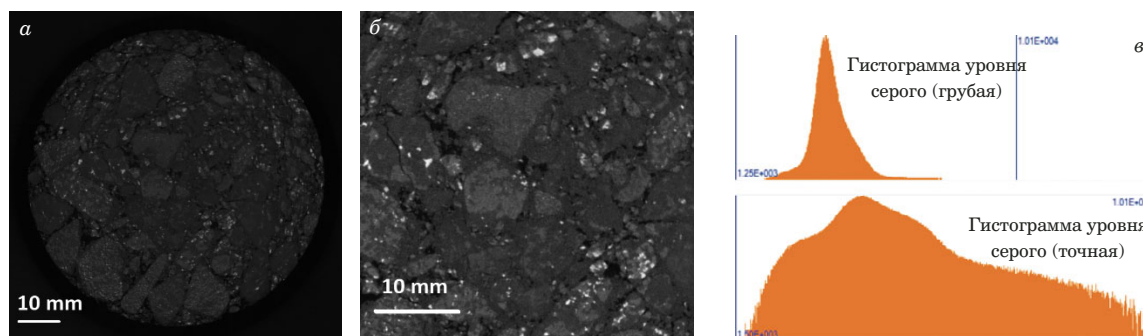


Рис. 1. Исходное изображение (а), изображение после обрезки и настройки шкалы серого (б), гистограммы (грубая и точная) уровня серого в линейном и логарифмическом масштабах (в)

Fig. 1. The original image (a), the image after cropping and adjusting the gray scale (b), the histogram (rough and fine) of the gray level in linear and logarithmic scales (c)

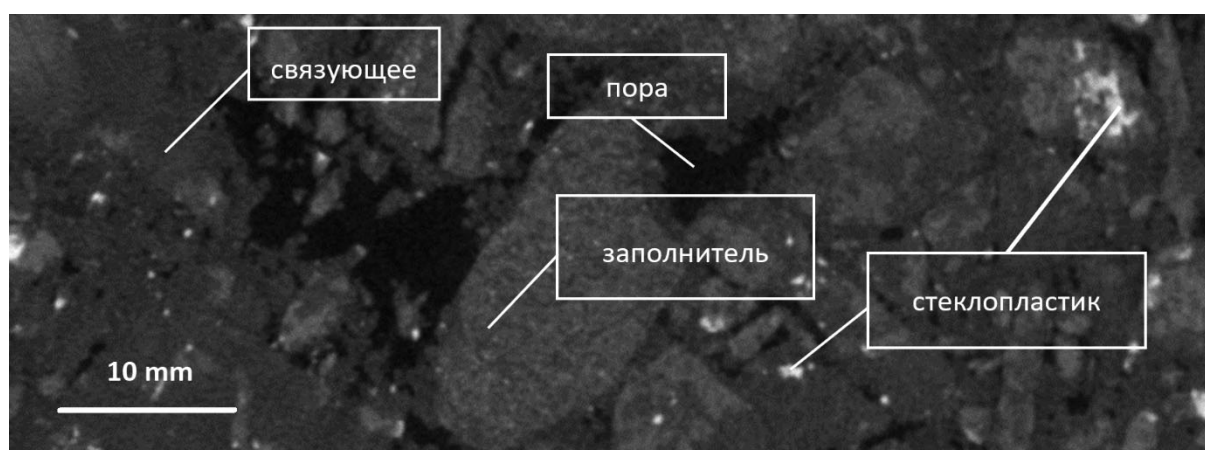


Рис. 2. Компоненты, видимые на КТ-снимке

Fig. 2. Components visible on a CT image

покрытую, и исследовали гистограмму шкалы серого. При этом за пороги сегментации принимали границы диапазонов шкалы.

Гистограммы для связующего и заполнителя перекрывались, поэтому границу между ними скорректировали таким образом, чтобы объемные доли компонентов соответствовали значениям, приведенным в табл. 2.

Для компонентов приняли следующие диапазоны серой шкалы: поры — 0–60, связующее — 61–72, заполнитель — 73–130, стеклопластик — 131–255.

Обсуждение результатов

Анализ пор и крошки стеклопластика. Результаты анализа пор, выполненного с использованием функций VoxTex, приведены на рис. 3, 4. Общая пористость составила ~1,5 %, общий объем пор в образце (40 × 40 × 40 мм) — ~1 см³. Форму пор оценивали путем подгонки размеров эллипсоидов с осями $a_1 \leq a_2 \leq a_3$ к объему поры неправильной формы (при равенстве объемов эллипсоида и поры). Все поры компактные (сред-

нее удлинение a_3/a_1 — 1,85), можно выделить мелкую и крупную фракции объемами менее 1 и более 1 мм³ соответственно.

Частицы стеклопластика при добавлении в смесь имели длину 5–15 мм, объем — 1–5 мм³ и удлинение (отношение длины к ширине) — 10–30. Объемы и форму частиц анализировали следующим образом: в результате сегментации крошки стеклопластика (видимой в виде белых частиц) строили эллипсоиды эквивалентного объема для идентифицированных отдельных объектов. Получили, что общая объемная доля стеклопластика — 1,54 %.

КТ-изображения показывают, что крошка стеклопластика в процессе производства интенсивно разрушается. Вытянутые, волокнистые частицы при смешивании превращаются в компактные короткие частицы.

Удлинение (рис. 5) рассчитывали по формуле

$$\lambda = \frac{a_3}{\sqrt{a_1 a_2}},$$

где $a_1 \leq a_2 \leq a_3$ — оси эллипсоида.

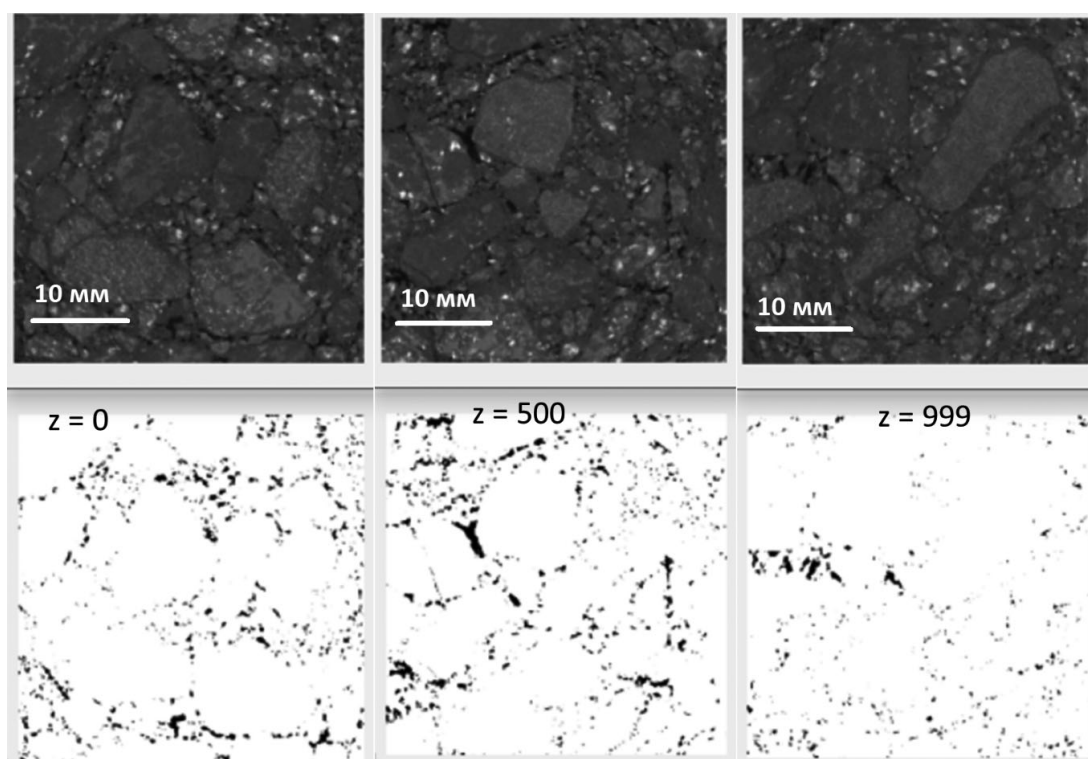


Рис. 3. Сегментированная пористость в трех сечениях образца (координата z в пикселях)

Fig. 3. Segmented porosity in three sections of the sample (z coordinate in pixels)

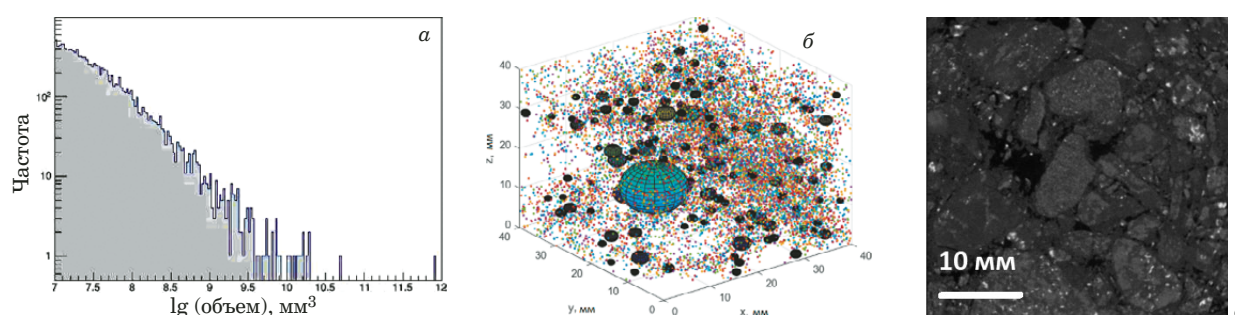


Рис. 4. Распределение объема пор (логарифмические координаты) (а), пространственное распределение пор (б) (поры объемом более 1 мм^3 показаны эллипсоидами эквивалентного объема, более мелкие поры объемом $0,01 - 1 \text{ мм}^3$ — точками, поры размером менее $0,01 \text{ мм}^3$ не показаны), сечение по самой крупной поре (объем $\sim 1000 \text{ мм}^3$) (в)

Fig. 4. Pore volume distribution (logarithmic coordinates) (a), spatial distribution of pores (b) (pores with a volume of more than 1 mm^3 are shown as ellipsoids of equivalent volume, smaller pores with a volume $0.01 - 1 \text{ mm}^3$ are shown as dots, pores smaller than 0.01 mm^3 are not shown), cross section at the position of the largest pore (volume $\sim 1000 \text{ mm}^3$) (c)

Отметим, что такое дробление крошки сильно снижает армирующую способность добавки стеклопластика [16].

КЭ-модель. КТ-изображение преобразовывали в КЭ-модель с использованием программы VoxTex.

Сначала создавали воксельную модель объема. Пиксели — объемные элементы исходного изображения — агрегировались в воксели (массивы $5 \times 5 \times 5$ пикселей размером $0,2 \times 0,2 \times 0,2 \text{ мм}$). Затем исходный объем $1000 \times 1000 \times 1000$ пикселей преобразовывали в массив $200 \times 200 \times 200$ вокселей. Вокселям присваивали средний уровень шкалы серого, что позволяло сег-

ментировать изображение в соответствии с пороговыми значениями интенсивности. Во время этого процесса воксели определенным образом классифицировали (на пустоты, связующее, заполнитель или стеклопластик в соответствии с уровнем серой шкалы вокселей).

На рис. 6 приведена сегментация КТ-изображения для фрагмента ($5 \times 5 \times 5 \text{ мм}$) полного объема (сечение в центре фрагмента).

Воксельную модель преобразовывали в конечные элементы. В табл. 4 приведены модули Юнга и коэффициенты Пуассона, присвоенные компонентам [17, 18]. Отметим, что свойства связующего (мастики) достаточно неопределенны.

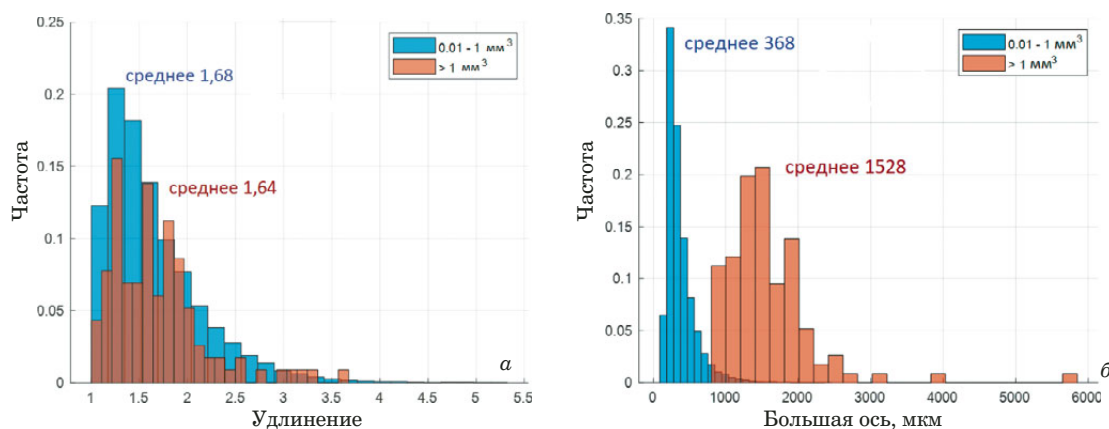


Рис. 5. Распределение параметров частиц стеклопластика: a — удлинение; b — большая ось эквивалентного эллипсоида

Fig. 5. Distribution of the parameters of fiberglass particles: a — elongation; b — major axis of the equivalent ellipsoid

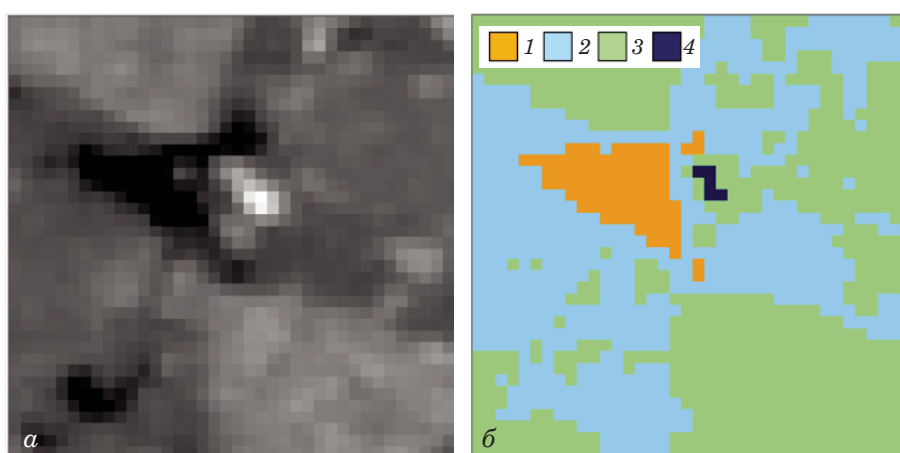


Рис. 6. Сегментация КТ-изображения: a — воксельная модель; b — сегментированное изображение (1 — пустоты; 2 — связующее; 3 — наполнитель; 4 — частицы стеклопластика)

Fig. 6. CT image segmentation: a — voxel model; b — segmented image (1 — voids; 2 — binder; 3 — filler; 4 — fiberglass particles)

Для исследования влияния величины жесткости связующего выбрали диапазон 0,1 – 1 ГПа.

Частицы стеклопластика — трансверсально-изотропный материал, его упругие параметры оценивали по микромеханическим формулам [19]. Ориентацию главной оси анизотропии для каждой частицы стеклопластика выбирали случайным образом, так как они измельчались до «крошек» с малым удлинением.

Расчеты механических характеристик. С использованием КЭ-модели рассчитывали модули Юнга и сдвига асфальтобетона (программа Abaqus). Приняли следующие упрощенные граничные условия:

модуль Юнга — средняя деформация растяжения $\varepsilon = 1\%$; при нагрузке в направлении x перемещения двух противоположных X -граней составляют $U_X = 0$ и $U_X = -X\varepsilon$; остальные компоненты смещения и грани свободны; модуль Юнга рассчитывали как $E_x = \langle \sigma_x \rangle / \varepsilon$;

модуль сдвига — средняя деформация сдвига $\gamma = 1\%$; для xu -сдвига смещения двух противоположных X -граней составляют $U_Y = 0$ и $U_Y = X\gamma/2$, смещение двух противоположных Y -граней — $U_X = 0$ и $U_X = Y\gamma/2$; остальные компоненты перемещения и грани свободны; модуль сдвига рассчитывали как $G_{xy} = \langle \tau_{xy} \rangle / \gamma$.

Для одной КЭ-модели расчеты можно проводить по трем направлениям, что дает три значения модулей Юнга и сдвига для материала, близкого к изотропному.

Расчеты проводили следующим образом:

размер объема 1 см — на трех субобъемах с растягивающей нагрузкой в направлениях x , y , z и сдвигом в направлениях xu , xz , yz , что дает девять значений модулей Юнга и сдвига;

размер объема 1,5 и 2 см — по одному субобъему с растягивающей нагрузкой в направлениях x , y , z и сдвигом в направлениях xu , xz , yz , что дает три значения модулей Юнга и сдвига.

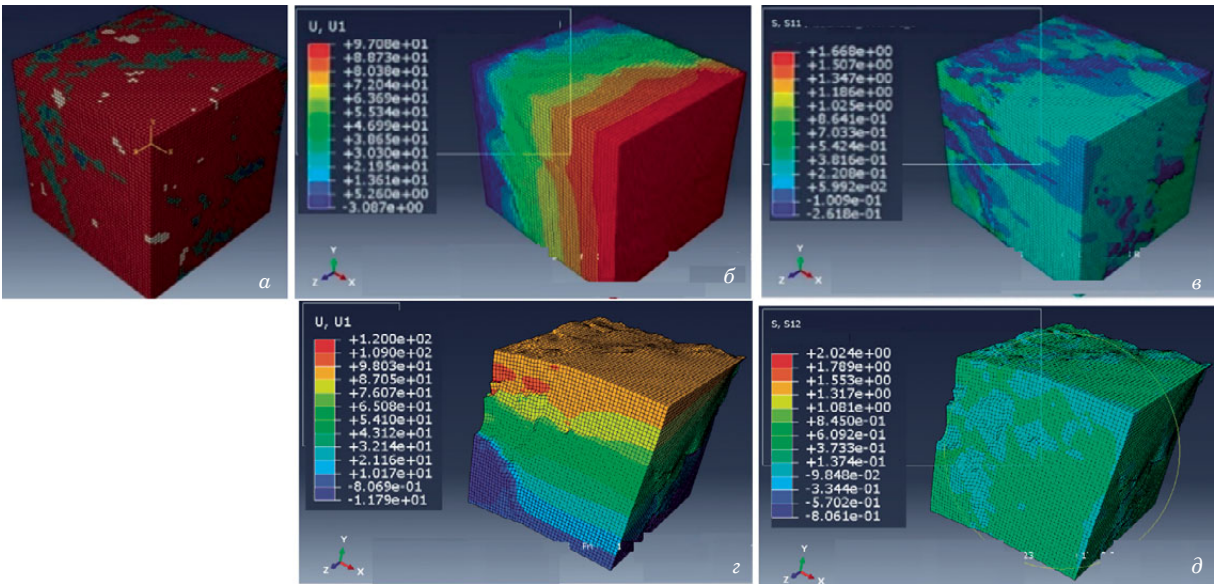


Рис. 7. Распределение материалов (а), растяжение в направлении X (б, в), сдвиг XY (г, д)
Fig. 7. Distribution of materials (a), stretching in X direction (b, c), XY shift (d, e)

На рис. 7 представлены результаты расчетов (программа Abaqus, модель 10 мм). Отметим следующие особенности полей перемещений и напряжений:

- неоднородность перемещений — следствие неоднородности материала и наличия мягких зон в объеме;
- соответствующая неоднородность напряжений;
- искажения формы объема, особенно при сдвиге.

На рис. 8 суммированы расчетные модули упругости (модули растяжения (E) и сдвига (G)) для трех случаев размера модели (в каждом случае рассчитывали три направления нагрузки, а для моделей 10 мм — три варианта объема).

Диапазон расчетных значений $E \sim 1$ ГПа соответствовал ранее полученным данным экспериментов и моделирования (модуль Юнга матрицы — 0,5 – 1,0 ГПа, содержание матрицы — 3 – 6 %). Рассчитанный модуль асфальтобетона лежал в диапазоне 0,5 – 2,0 ГПа [20]. Результаты

моделирования соответствовали по порядку величины диапазону экспериментально наблюдаемых значений. Отклонения вызваны учетом таких факторов, как трение между крупными агрегатами и отсутствие связи между ними [20]. Данные факторы также играют роль в настоящих расчетах методом КЭ. Это позволяет предположить, что результаты (см. рис. 8) следует рассматривать как верхнюю оценку свойств.

Вариабельность рассчитанных модулей (см. рис. 8):

разброс значений модулей для модели меньшего размера (10 мм) выше, что и ожидалось;

эффективные модули незначительно меняются с размером модели; можно предположить, что даже при размере 10 мм репрезентативность микроструктуры материала достаточна для расчета гомогенизированных характеристик;

изменение модуля связующего в диапазоне 0,1 – 1 ГПа дает разницу модулей упругости около 20 %.

Таблица 4. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона компонентов
Table 4. Young’s modulus and Poisson’s ratio of components

Компонент		Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона
Заполнитель		40	0,2
Связующее		0,1 – 1,0	0,25
Частицы стеклопластика	Эпоксидная смола	3	0,4
	Стекловолокно	70	0,25
	Композит (поперечная изотропия)	$E_1 = 37,50; E_2 = E_3 = 9,31$ $\nu_{12} = \nu_{13} = 0,33; \nu_{23} = 0,39$ $G_{12} = G_{13} = 3,36; G_{23} = 3,36$	
Поры		0,001	0,3

Заключение

Таким образом, на основе КТ-изображений с использованием существующих методов их обработки предложен подход для создания цифрового двойника микроструктуры асфальтобетона. Показано, что разрешения КТ-изображения в 40 мкм достаточно для надежной идентификации параметров микроструктуры. Исследование пор и твердых (стекловолоконистых) добавок позволяет проанализировать их объемную долю, пространственное распределение и распределение размеров. Так, выявлено, что добавка стеклопластика при перемешивании измельчается в компактные неудлиненные частицы. Получаемые значения модулей упругости и сдвига соответствуют литературным данным.

Разработанная методика может быть использована для анализа микроструктуры и структурно-зависимых термомеханических характеристик асфальтобетонов, КЭ-модель — для расчета вязкоупругого поведения асфальтобетона и циклических нагрузок.

Финансирование

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда и г. Москвы (№ 22-23-20170, <https://rscf.ru/project/22-23-20170>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Chen J., Zhang L., Du Y., et al. Three-dimensional microstructure based model for evaluating the coefficient of thermal expansion and contraction of asphalt concrete / *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 284. P. 122764. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122764
2. Wang L., Yao Y., Li J., Tao Y., et al. Review of visualization technique and its application of road aggregates based on morphological features / *Applied Sciences*. 2022. Vol. 12. P. 10571. DOI: 10.3390/app122010571
3. Wevers M., Nicolai B., Verboven P., et al. Applications of CT for non-destructive testing and materials characterization / *Industrial X-Ray Computed Tomography*. 2018. P. 267 – 331. DOI: 10.1007/978-3-319-59573-3_8
4. Erpalov A. V., Khoroshevskiy K. A., Gadolina I. V. Actual problems of creating digital twins of machine engineering products in terms of durability assessment / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. P. 67 – 75 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-8-67-75
5. Coleri E., Harvey J., Yang K., et al. Development of a micromechanical finite element model from computed tomography images for shear modulus simulation of asphalt mixtures / *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 30. P. 783 – 93. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.071
6. Shakiba M., Darabi M., Abu Al-Rub R., et al. Three-dimensional microstructural modelling of coupled moisture-mechanical response of asphalt concrete / *Int. J. Pavement Engineering*. 2015. Vol. 16. P. 445 – 466. DOI: 10.1080/10298436.2015.1007239
7. Handle F., Füssl J., Neudl S., et al. Understanding the microstructure of bitumen: A CLSM and fluorescence approach to model bitumen ageing behavior / *Asphalt Pavements*. — CRC Press, 2014. DOI: 10.1201/b17219-68

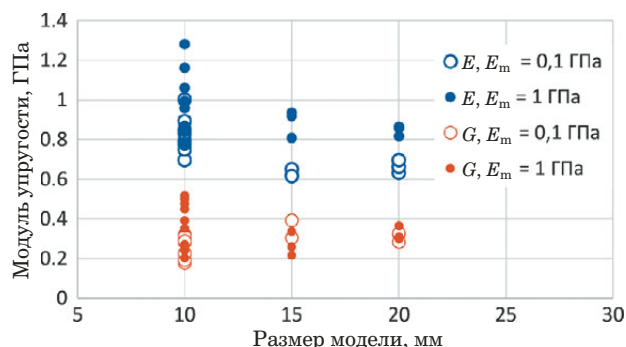


Рис. 8. Расчетные модули упругости КЭ-моделей разных размеров

Fig. 8. Calculated elastic moduli of FE models of different sizes

8. Khan R., Grenfell J., Collop A. Micromechanical modelling of typical Dense Bitumen Macadam (DBM) from laboratory testing and X-ray Computed Tomography (CT) / *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 77. P. 1 – 6. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.12.028
9. Hu J., Qian Z., Xue Y., Yang Y. Investigation on fracture performance of lightweight epoxy asphalt concrete based on microstructure characteristics / *J. Mater. Civil Eng.* 2016. Vol. 28. P. 04016084. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001594
10. Zhang X., Wan C., Wang D., et al. Numerical simulation of asphalt mixture based on three-dimensional heterogeneous specimen / *J. Central South Univ. Technol.* 2011. Vol. 18. P. 2201 – 2206. DOI: 10.1007/s11771-011-0963-4
11. Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E., et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis / *Nat. Meth.* 2012. Vol. 9. P. 676 – 682. DOI: 10.1038/nmeth.2019
12. Straumit I., Lomov S., Wevers M. Quantification of the internal structure and automatic generation of voxel models of textile composites from X-ray computed tomography data / *Composites. Part A*. 2015. Vol. 69. P. 150 – 158. DOI: 10.1016/j.compositesa.2014.11.016
13. Straumit I., Vandepitte D., Wevers M., Lomov S. Identification of the flax fibre modulus based on an impregnated quasi-unidirectional fibre bundle test and X-ray computed tomography / *Composites Sci. Technol.* 2017. Vol. 151. P. 124 – 130. DOI: 10.1016/j.compscitech.2017.07.029
14. Naouar N., Vasiukov D., Park C., et al. Meso-FE modelling of textile composites and X-ray tomography / *J. Mater. Sci.* 2020. Vol. 55. P. 16969 – 16989. DOI: 10.1007/s10853-020-05225-x
15. Botvina L. R., Shuvalov A. N., Tyutin M. R., et al. Effect of the sample size on the mechanical and acoustic characteristics of concrete / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 10. P. 55 – 63 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-10-55-63
16. Piggott M. R. *Composite Mechanics. Load-Bearing Fibre Composites*. — Elsevier, 1980. DOI: 10.1016/B978-0-08-024231-6.50009-X
17. Barksdale R. D. *The Aggregates Handbook*. — Alexandria, VA; The National Stone, Sand and Gravel Association, 2013. DOI: 10.1002/9781119643098
18. Du C., Liu P., Sun Y., et al. Characterizing asphalt mixtures with random aggregate gradations based on the three-dimensional locally homogeneous model / *Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering*. 2022. Vol. 37. P. 1687 – 1702. DOI: 10.1111/mice.12796
19. Chamis C. C. Simplified composite micromechanics equations for hygral thermal and mechanical properties. NASA Technical Memorandum 83320. — NASA, 1983. P. 1 – 19. DOI: 10.1177/073168448700600305
20. Li Y., Metcalf J. Two-step approach to prediction of asphalt concrete modulus from two-phase micromechanical models / *J. Mater. Civil Eng.* 2005. Vol. 17. P. 407 – 415. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:4(407)

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-48-55>

ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПРЕССОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

© Александр Сергеевич Сегренев*, Марина Евгеньевна Проц

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Россия, 675000, г. Благовещенск, Релочный пер., д. 1;

*e-mail: a-chemist@mail.ru

*Статья поступила 14 февраля 2024 г. Поступила после доработки 12 марта 2024 г.
Принята к публикации 22 мая 2024 г.*

Достоверность результатов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), широко применяемого для определения элементного состава в различных материалах, в значительной степени зависит от качества пробоподготовки. При изготовлении прессованных таблеток для определения микроэлементов методом РФА часто используют связующее вещество в виде порошка, что обуславливает значительные временные затраты для тщательной гомогенизации. В работе представлены результаты использования раствора поливинилового спирта в качестве связующей добавки при изготовлении прессованных образцов без применения подложки при определении микроэлементов методом РФА. Приведены параметры получения прочной таблетки с однородным составом, удовлетворяющей условию минимизации воздействия на интенсивность аналитических линий определяемых элементов. Установлено, что оптимальная для предлагаемого способа изготовления прессованных таблеток масса навески образца составляет 7 г с добавлением поливинилового спирта в соотношении 7:1, оптимальное время просушивания таблетки после прессования — 1 ч. Рассчитанные коэффициенты вариации аналитического сигнала ($<2\%$) свидетельствуют об однородности изготовленных таблеток. Максимальные значения среднеквадратичных отклонений прессованных таблеток для выбранных диапазонов элементов намного меньше допустимых, что подтверждает правомерность предлагаемого способа пробоподготовки с использованием раствора поливинилового спирта. Выявлено также, что при длительном хранении и многократных замерах прессованные таблетки с добавлением раствора поливинилового спирта сохраняют свою первоначальную структуру и интенсивность аналитических линий элементов. Точность измерений при последующем определении порообразующих элементов согласуется с их аттестованными содержаниями. Полученные результаты могут быть использованы для сокращения временных затрат на получение представительной прессованной пробы при определении элементов без дополнительного обеспечения (пленок-покрытий), микроэлементном и силикатном анализе из одной навески.

Ключевые слова: поливиниловый спирт; рентгенофлуоресцентный анализ; микроэлементный анализ; пробоподготовка.

EVALUATION OF THE USE OF POLYVINYL ALCOHOL IN THE MANUFACTURE OF PRESSED SAMPLES FOR X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

© Alexander S. Segrenev*, Marina E. Prots

Institute of Geology and Nature Management, FEB RAS, 1, Relochny per., Blagoveshensk, 675000, Russia;

*e-mail: a-chemist@mail.ru

Received February 14, 2024. Revised March 12, 2024. Accepted May 22, 2024.

The reliability of the results of X-ray fluorescence analysis (XRF), which is widely used in determination of the elemental composition of various materials, largely depends on the quality of sample preparation. When producing pressed tablets for X-ray fluorescence analysis of trace elements, a binder is often used in a powder form, which requires significant time for thorough homogenization. We present the results of applying a polyvinyl alcohol solution as a binder in the manufacture of pressed samples without using a substrate in determination of microelements by XRF. The parameters for obtaining a durable tablet with a homogeneous composition that matches the condition of minimum impact on the intensity of the analytical lines of the elements being determined are presented. It is shown that the optimal sample weight for the proposed method of producing pressed tablets is 7 g with the addition of polyvinyl alcohol in a ratio of 7:1, the optimal drying time for the tablet after pressing is 1 hour. The calculated variation coefficients of the analytical signal ($<2\%$) indicate the homogeneity of the produced tablets. The maximum values of

standard deviations of pressed tablets for the selected ranges of elements are much less than acceptable, which confirms the validity of the proposed method of sample preparation. It is also shown that during long-term storage and repeated measurements, pressed tablets with the polyvinyl alcohol solution retain their original structure and intensity of analytical lines of elements. The accuracy of measurements in the subsequent determination of rock-forming elements is consistent with their certified contents. The results obtained can be used to reduce the time spent on getting a representative pressed sample when using polyvinyl alcohol, determining elements without additional support (coating films), microelement and silicate analyzes from one sample.

Keywords: polyvinyl alcohol; X-ray fluorescence analysis; trace element analysis; sample preparation.

Введение

В отличие от атомно-абсорбционного, масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой методов метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) позволяет определять с приемлемой точностью качественный и количественный элементный состав образца без перевода его в раствор с минерализацией матрицы [1 – 8]. Как и при любом способе количественного анализа, в случае РФА от качества пробоподготовки зависят конечный результат и основные метрологические характеристики (повторяемость, воспроизводимость, правильность, точность), позволяющие оценить достоверность полученных данных.

Основные способы пробоподготовки для РФА — сплавление образца с флюсом в виде стеклянного диска и прессование порошковой пробы в виде таблетки. При сплавлении устраняется влияние крупности зерен и гетерогенности материала на интенсивность флуоресцентного излучения. Кроме того, за счет разбавления пробы флюсом ослабляется влияние матричных эффектов, что обеспечивает более высокую точность определения макроэлементов, но вместе с тем повышает пределы обнаружения микроэлементов. Поэтому способ сплавления в основном используют при силикатном анализе. При определении микроэлементного состава предпочтение отдают способу прессования, который, в отличие от сплавления, имеет наименьшее число операций, большое преимущество в отношении временных затрат и исключает возможные потери некоторых элементов [9 – 11]. Процесс прессования не требует использования дорогостоящего оборудования, необходимого при сплавлении.

Существуют различные варианты изготовления прессованных образцов. Подготовка образцов без связующей добавки сводится к размолу и прессованию, что дает возможность значительно сократить временные затраты по сравнению с прессованием образцов со связующими добавками. Однако прессованные таблетки, изготовленные без связующей добавки, в процессе анализа подвержены расслаиванию и шелушению. Под влиянием вакуумирования и рентгеновского излучения из них выделяется воздух, что суще-

ственно изменяет поверхностную структуру образца, увеличивает длительность формирования требуемого давления для вакуума и может привести к загрязнению спектрометра. Многократные измерения таких образцов также невозможны вследствие образования шероховатостей и трещин на их поверхности. Для улучшения механической прочности прессованных таблеток применяют дополнительные средства (специальные пленки, покрытия, кольца и др.).

Низкие скрепляющие свойства, которыми характеризуются некоторые типы порошковых образцов, затрудняют процесс прессования и получения ровной и гладкой поверхности таблетки. Использование связующих добавок позволяет подготовить в виде механически стабильной таблетки практически любой порошкообразный исследуемый материал [11]. Вещества, применяемые как связующие добавки для прессования, должны соответствовать следующим требованиям: а) иметь определенную пластичность для прочного связывания частиц образца и уменьшения пористости под действием давления и связанного с ним нагрева; б) не вызывать коррозию пресса и не затруднять работу оборудования; в) содержание определяемых элементов в связующем веществе должно быть незначительным или отсутствовать вовсе, чтобы не оказывать влияния на результаты РФА; г) с точки зрения поглощения в составе связующего вещества, по возможности, должны быть органические соединения, состоящие только из элементов с порядковым номером <9 ; д) связующее вещество не должно реагировать с анализируемым материалом [11].

Зачастую при изготовлении прессованных таблеток используют такие связующие вещества, как полистирол, целлюлоза, борная кислота, воск [10, 12 – 18]. Эти вещества при изготовлении прессованных таблеток добавляют в виде порошков, что обуславливает необходимость тщательной гомогенизации для обеспечения равномерного распределения связующего вещества в материале образца. При отсутствии специального оборудования этап гомогенизации становится трудоемким, требующим значительных временных затрат. Кроме того, использование некото-

рых порошковых связующих (в зависимости от соотношения проба — связующее вещество) может приводить к существенному уменьшению предела обнаружения элементов за счет понижения интенсивности аналитических линий из-за разбавления материала пробы. Эту проблему решают, используя связующее вещество в виде раствора. Может применяться также поливиниловый спирт (ПВС) в качестве связующего раствора при прессовании пробы на подложке из борной кислоты [19, 20].

Цель работы — оценка использования раствора ПВС в качестве связующей добавки при изготовлении прессованных образцов без использования подложки при определении микроэлементов методом РФА.

Материалы, методика, оборудование

Определение микроэлементов проводили с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 (Япония). Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh-анодом (максимальная мощность — 4 кВт, сила тока — до 140 мА) и укомплектован набором кристалл-анализаторов (LiF (200), PET, Ge, TAP, LiF (220), SX-88, SX-98, SX-76, SX-410), сцинтилляционным и проточно-пропорциональным детекторами. Спектрометр позволял обнаруживать и определять элементы от бериллия до урана в твердых, сыпучих и жидких образцах. Измерения выполняли в вакууме.

Анализировали образцы горных пород различного состава (магматические, осадочные и метаморфические). Пробы дробили и истирали до размера частиц <75 мкм при помощи комплекта дробильно-истирательного оборудования Pulverisette (Германия). Для обеспечения хорошего сцепления материала пробы при формировании таблетки и минимизации воздействия на интенсивность аналитических линий определяемых элементов концентрацию ПВС подбирали опытным путем. Для этого из ПВС готовили растворы на бидистиллированной воде (0,5 – 6,5 % масс., шаг — 1,0 % масс.) (ГОСТ 10779–78). Приготовленные растворы добавляли в две серии навесок от 3 до 10 г, перемешивали агатовым пестиком и прессовали на полуавтоматическом гидравлическом прессе Herzog НТР 40 (Германия) при давлении 15 т.

Обсуждение результатов

Изготовление прессованных таблеток. В результате экспериментов установили оптимальное соотношение связующего вещества и материала пробы при определении микроэлементов для всех исследуемых типов горных пород. Получили, что пробу массой в 7 г необходимо смешивать с 1 мл 2,5 %-го раствора ПВС.

Перед прессованием с использованием порошковых связующих веществ или на подложке из борной кислоты пробы необходимо хорошо просушить, так как влажность может (в некоторой степени) влиять на результаты анализа. Кроме того, влажность затрудняет анализ в режиме вакуума. Даже незначительное количество влаги в пробе может привести к неудовлетворительному качеству подготовки и нарушению стабильности прессованной таблетки.

При изготовлении таблеток на основе ПВС оценили два варианта: 1) прессование после предварительного просушивания подготовленной пробы при 105 °С; 2) просушивание уже спрессованной таблетки при той же температуре. Предварительное просушивание пробы с ПВС перед прессованием показало неудовлетворительный результат: таблетки получались хрупкими и расслаивались, иногда и вовсе не формировались. Второй вариант, напротив, показал хороший результат при формировании таблетки, его выбрали как основной. Установили, что оптимальное время просушивания таблетки после прессования — 1 ч. В зависимости от типа горной породы толщина прессованных таблеток составляла 2,5 – 3,5 мм.

Определение параметров РФА. Считается, что при РФА толщина образцов не имеет значения, если она превышает глубину выхода исследуемого флуоресцентного излучения [11].

Использовали образцы разного состава. Для каждого образца брали по три параллели навесок от 1 до 7 г. ПВС добавляли в соотношении 7:1, что составляло 0,142, 0,286, 0,428, 0,571, 0,714, 0,857 и 1 мл соответственно. В случае малых навесок пробы (1 и 2 г) добавляли борную кислоту. В качестве «бесконечно» толстой таблетки использовали навеску в 14 г и 2 мл ПВС.

В табл. 1 приведены определяемые элементы и условия измерения интенсивности аналитических линий (для V K α использовали кристалл-анализатор LiF (220), в остальных случаях — LiF (200)).

По полученным данным для каждой навески рассчитывали значение обобщенного индекса интенсивности ($i_{ин}$) — отношение суммы интенсивностей измеренных элементов (ΣI_i) конкретной навески к сумме интенсивностей этих элементов для навески 14 г (ΣI_{14}):

$$i_{ин} = \Sigma I_i / \Sigma I_{14}. \quad (1)$$

На рис. 1 представлено изменение индекса интенсивности с увеличением массы навески. Видно, что значительный рост индекса наблюдается в диапазоне 1 – 4 г, далее его рост замедляется и выходит на «плато». Это свидетельствует о том, что при используемом способе пробоподго-

товки для выбранного набора элементов индекс интенсивности составляет 100 %. Таким образом, для предлагаемого способа изготовления прессованных таблеток оптимальна навеска 7 г.

Влияние ПВС на интенсивность аналитического сигнала и однородность структуры прессованных таблеток. Во время прессования не всегда с первого раза удается добиться нужной структуры, тогда появляется необходимость в перепрессовании. Для оценки влияния добавленного количества ПВС при перепрессовании на интенсивность аналитического сигнала определяемых элементов использовали 30 проб образцов и государственных стандартных образцов (ГСО) с разным содержанием элементов, из которых изготавливали таблетки в трехкратной повторности. После измерения интенсивности аналитического сигнала таблетку перетирали и заново прессовали, добавляя новую порцию раствора ПВС. Эту стадию перепрессования и измерение интенсивности аналитического сигнала с одной и той же таблеткой проводили четыре раза, доводя общий объем ПВС до 5 мл. В зависимости от определяемого элемента и его содержания относительное среднеквадратическое отклонение (СКО) интенсивности варьировалось от 0,36 до 2,76 % отн.

Незначительное влияние ПВС на интенсивность аналитических линий определяемых элементов позволяет повторное прессование в случае неудовлетворительного состояния таблетки при ее приготовлении. Отметим, что при использовании подложки перепрессование таблетки невозможно.

Для проверки однородности структуры полученных таблеток с каждого образца отбирали по три параллельных пробы, и из каждой пробы прессовали по две таблетки. Интенсивность аналитических линий измеряли для каждой таблетки по три раза с каждой из сторон в разное время и в разные дни. Рассчитанные коэффициенты вариации аналитического сигнала не превышали 2 %, что говорит об однородности изготавливаемых таблеток.

Оценка погрешности и правильности пробоподготовки. По предложенному способу пробоподготовки приготовили следующие стандартные образцы (СО): СГ-3 (щелочной агпаитовый гранит), СИ-2 (доломитизированный известняк), СИ-3 (полевошпатсодержащий доломит), СТ-2а (трапп). СКД-1 (кварцевый диорит), СГД-2а (эссекситовое габбро), ДВБ (андезибазальт двупироксеновый), ДВГ (гранит грейзенизированный), ДВА (гиалоандезит роговообманковый), ДВД (дацит роговообманковый), ДВТ (трахириолит биотитовый), ДВР (риодацит альбитизированный). СЧС (черный сланец), ССЛ-1 (метаморфический сланец), ГБПг-1 (гранат-биотитовый пла-

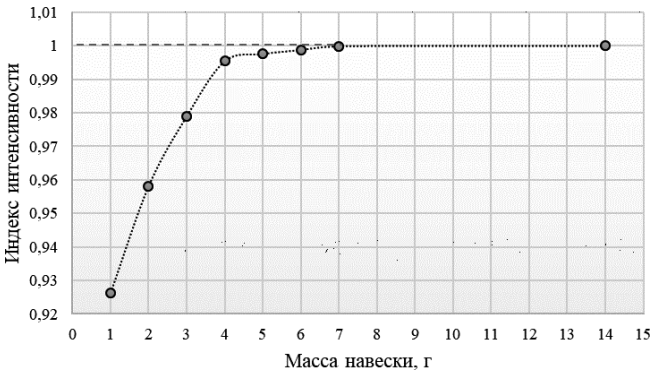


Рис. 1. Зависимость индекса интенсивности от массы навески

Fig. 1. Dependence of the intensity index on the sample weight

гиогнейс), ГПОС-101 (алевролит полевошпат-кварцевый). Коррекцию матричных эффектов выполняли с помощью программного обеспечения PCXRF-E для спектрометра XRF-1800.

Воспроизводимость измерений интенсивности аналитического сигнала изготовленных образцов оценивали на пробах СО и пробах горных пород с известным составом. Из этих проб в двукратной повторности приготовили таблетки с ПВС, интенсивность аналитических линий определяемых элементов измеряли по пять раз. Рас-

Таблица 1. Определяемые элементы и аналитические условия измерения интенсивности

Table 1. Determined elements and analytical conditions for measuring the intensity

Аналитическая линия	Напряжение, кВ/ток, мА	2θ, град.	Детектор	Экспозиция, с
Sc Kα	50/40	97,700	SC	80
V Kα	50/30	123,242	FPC	60
Cr Kα	40/50	69,360	SC	50
Co Kα	50/20	52,800	SC	50
Ni Kα	50/20	48,670	SC	50
Cu Kα	50/35	45,030	SC	40
Zn Kα	50/35	41,800	SC	40
Ga Kα	50/35	38,920	SC	60
Rb Kα	35/50	26,620	SC	40
Sr Kα	35/50	25,150	SC	40
Y Kα	50/35	23,800	SC	40
Zr Kα	50/35	22,550	SC	40
Nb Kα	50/40	21,350	SC	50
Ba Lα	40/60	87,170	SC	60
Pb Lβ	50/40	28,260	SC	60
Th Lα	50/40	27,452	SC	100
U Lα	50/45	26,126	SC	80
Ce Lβ	50/50	71,640	SC	80

Таблица 2. Воспроизводимость пробоподготовки и измерения интенсивности**Table 2.** Reproducibility of the sample preparation and intensity measurements

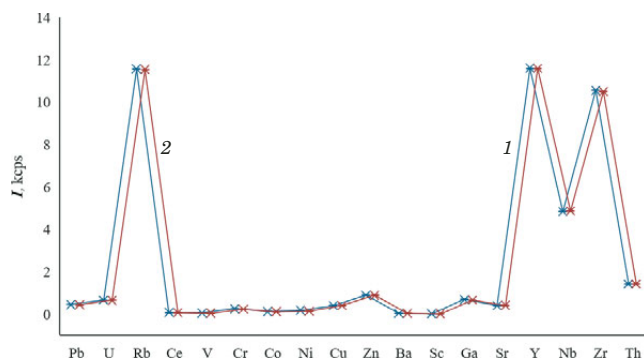
Элемент	Диапазон содержаний, г/т	max. S_r , % отн.	$S_{д,г}$, % отн.
Pb	2 – 90	4,6	30
U	0,45 – 17	5,5	16
Sr	6 – 480	2,5	29
Rb	11 – 1500	2,8	18
Ce	17 – 163	6,4	30
V	2,5 – 315	6,7	21
Cr	13 – 213	7,5	11
Co	1 – 52	5,9	30
Ni	4 – 126	8,2	23
Cu	4 – 180	6,1	30
Zn	10 – 150	6,9	25
Ba	50 – 1520	7,9	21
Sc	1 – 41	8,5	30
Ga	5 – 40	5,0	18
Y	5 – 130	5,9	30
Nb	4 – 60	6,1	27
Zr	26 – 470	3,8	18
Th	1 – 38	2,9	18

считанные максимальные относительные СКО (max. S_r) в измеряемых диапазонах и допустимые относительные СКО ($S_{д,г}$) (ОСТ 41-08-212-04), соответствующие максимальному содержанию элементов в диапазоне, приведены в табл. 2 (значения max. S_r включают СКО пробоподготовки и измерения интенсивности аналитического сигнала).

Видно, что максимальные значения среднеквадратичных отклонений прессованных таблеток для выбранных диапазонов элементов намного меньше допустимых. Это свидетельствует о правомерности предлагаемого способа подготовки пробы с использованием ПВС.

Для оценки правильности результатов измерения применяли СО горных пород: СГ-4 (гранит субщелочной), СЛг-1 (черный сланец), СГХМ-1 (отложения рыхлые карбонатно-силикатные), ССн-1 (сыннырит). Рассчитанное относительное СКО, характеризующее правильность анализа в зависимости от элемента и его содержания в СО, варьировалось от 0,27 до 8,76 % отн. и не превышало допустимое $S_{д,г}$.

В табл. 3 приведены результаты измерения содержания элементов и их аттестованные значения в СО. Видно, что результаты РФА хорошо согласуются с аттестованными данными.

**Рис. 2.** Интенсивности аналитических линий элементов ГСО трахириолита биотитового в 2021 (1) и 2023 гг. (2)**Fig. 2.** Intensities of the analytical lines of elements of the biotite trachyrhyolite state standard reference sample in 2021 (1) and 2023 (2)

Предел обнаружения ($C_{по}$) рассчитывали по 3 σ -критерию по СО с низким содержанием элементов:

$$C_{по} = (3\sigma_{фj}/I_j)C_{аттj}, \quad (2)$$

где $\sigma_{фj}$ — стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость измерения интенсивности фона рядом с аналитической линией; I_j — среднее значение интенсивности аналитической линии j -го элемента по нескольким (не менее 10) параллельным измерениям; $C_{аттj}$ — аттестованное значение содержания j -го элемента по данным свидетельства на СО.

Пределы обнаружения составили, г/т: Pb, Ga, Y, Nb, Cr, Zn — 2,0; U, Th, Co — 0,6; Sr, Zr, Cu, Sc — 3,0; Rb, V — 5,0; Ni — 1,0; Ce — 7,0; Ba — 17,0.

Оценка стабильности прессованных таблеток во времени. Стабильность во времени прессованных с ПВС таблеток проверяли на СО, приготовленных по аналогичной схеме. Периодически в течение двух лет в прессованных СО измеряли интенсивность аналитических линий выбранных элементов и сопоставляли с аналогичными показателями свежеприготовленных прессованных таблеток. Относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость интенсивности аналитических линий элементов, не превышало 5 % отн.

Интенсивности аналитических линий элементов в пробах, приготовленных в 2021 и 2023 гг., представлены на рис. 2. Выявили, что при длительном хранении и многократных замерах прессованные таблетки с ПВС сохраняют свою первоначальную структуру и значения интенсивности аналитических линий элементов.

Пригодность использования таблетки с ПВС для последующего определения пороодообразующих элементов. Таблетки с ПВС после микроэлементного анализа использовали для сили-

Таблица 3. Результаты измерения содержания элементов, г/т, и их аттестованные значения в СО
Table 3. Results of measuring the content of elements, g/ton, and their certified values in standard samples

Эле- мент	СГ-4		СЛг-1		СГХМ-1		ССн-1	
	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$
Pb	44 ± 5	48,1	14,9 ± 2,8	14,3	16 ± 3	15,2	1,6 ± 0,4*	<ПО
U	6,8 ± 0,9	7,5	1,65 ± 0,23	1,84	—	3,2	0,07 ± 0,02*	<ПО
S _r	34 ± 7	37,1	142 ± 15	146,3	300 ± 40	267,9	564 ± 56	571
Rb	194 ± 8	194,9	112 ± 11	114,3	90 ± 10	90,4	776 ± 99	765
Ga	26 ± 4	26,1	18 ± 3	17,8	12 ± 2	13,3	22 ± 2	20
Y	77,2 ± 8,0	82,2	26 ± 4	24,4	23 ± 7	22,4	1,2 ± 0,2	<ПО
Nb	27 ± 3	29,8	12 ± 2	11,2	12 ± 2	12,5	0,3 ± 0,1*	<ПО
Zr	710 ± 50	684,6	176 ± 16	175	140 ± 20	152,6	4,0 ± 1,1*	3,3
Th	20 ± 3	18,8	7,1 ± 1,1	7,6	—	10,1	0,31 ± 0,05	<ПО
V	5,8 ± 0,7	6,0	122 ± 15	109	90 ± 10	82,4	12 ± 2	11
Cr	29,4 ± 3,4	30,1	116 ± 8	117,4	66 ± 7	71,9	7,9 ± 1,2	8,1
Co	0,9 ± 0,2	1,1	20 ± 3	21,5	14 ± 2	14,9	1,5 ± 0,3	1,6
Ni	6,5 ± 1,0	7,3	50 ± 7	48,8	33 ± 6	35,6	2,5 ± 0,5	2,7
Cu	10,4 ± 1,1	11,1	39 ± 7	40	48 ± 5	48,2	3,2 ± 0,5	3,4
Zn	145 ± 6	139,7	97 ± 13	95,6	50 ± 10	55,2	13 ± 2	12
Ba	123 ± 16	120,6	376 ± 46	410,7	470 ± 70	512,5	2090 ± 150	1988
Sc	1,9 ± 0,4	<ПО	20 ± 3	22,1	9 ± 2	10,1	0,46 ± 0,17*	<ПО
Ce	177 ± 27	194,00	53 ± 8	60	—	59,6	12,3 ± 1,4	11,9

Пр и м е ч а н и е: «—» — данные отсутствуют, ПО — предел обнаружения, * — ориентировочные значения.

Таблица 4. Определяемые элементы и аналитические условия проведения силикатного анализа
Table 4. Determined elements and analytical conditions for the silicate analysis

Аналитическая линия	Напряжение, кВ/ток, мА	Кристалл	2θ, град.	Детектор	Экспозиция, с
Si Kα	30/30	PET	108,880	FPC	40
Ti Kα	40/60	LiF	86,140	SC	40
Al Kα	30/30	PET	144,620	FPC	40
Fe Kα	30/30	LiF	57,520	SC	40
Mn Kα	40/60	LiF	62,970	SC	40
Ca Kα	30/30	LiF	113,090	FPC	40
Na Kα	30/30	TAP	55,100	FPC	40
Mg Kα	40/60	TAP	45,170	FPC	40
K Kα	30/30	LiF	136,690	FPC	40
P Kα	40/60	Ge	141,030	FPC	40

катного анализа. Определяли значение потерь при прокаливании (ППП) в выборке более 100 прессованных проб горных пород различного состава с известным показателем PPP. Для этого прессованные таблетки размалывали и брали по три параллельных навески. PPP определяли при 950 °С в течение 2 ч. Получили, что ПВС в объеме 1 мл на 7 г пробы увеличивает PPP. По разности значений PPP рассчитывали поправочный коэффициент, составивший в среднем 0,3 %. Правильность определения PPP с учетом рассчитанного коэффициента проверяли на СО

горных пород (СГ-4, СКД-1, СГД-2а, ДВГ, СИ-2). В зависимости от состава образца относительное СКО результатов PPP в среднем составило 0,03 – 8,32 % отн.
Для силикатного анализа отбирали навеску 1 г, смешивали ее с 9 г смеси тетрабората и метабората лития (LiТ 66 %: LiМ 34 %) + 0,5 % LiBr и перетирали до гомогенного состояния. Сплавление проводили в золотоплатиновых тиглях (ГОСТ 6563) в двухпозиционной системе xFuse2 (Австралия) при 1050 °С. В полученных стеклянных дисках измеряли интенсивность аналитиче-

Таблица 5. Результаты определения содержания компонентов силикатного анализа, % масс., и их аттестованные значения в СО

Table 5. Results of determining the content of components of the silicate analysis, wt.%, and their certified values in standard samples

Компонент	СГ-4		СКД-1		СГД-2а		ДВГ		СИ-2	
	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$	$C_{\text{атт}}$	$C_{\text{РФА}}$
SiO ₂	73,80 ± 0,60	73,94	60,45 ± 0,25	60,23	46,63 ± 0,18	46,57	70,8 ± 0,1	70,79	12,35 ± 0,09	12,39
TiO ₂	0,25 ± 0,01	0,243	0,86 ± 0,05	0,867	1,72 ± 0,05	1,727	0,012 ± 0,03	0,015	0,090 ± 0,010	0,100
Al ₂ O ₃	12,60 ± 0,30	12,72	16,56 ± 0,31	16,41	14,93 ± 0,16	14,81	15,3 ± 0,1	15,28	1,87 ± 0,07	1,83
Fe ₂ O ₃	3,06 ± 0,03	3,04	5,55 ± 0,12	5,56	11,33 ± 0,12	11,24	2,00 ± 0,03	2,03	2,48 ± 0,08	2,47
CaO	0,44 ± 0,02	0,45	4,84 ± 0,20	4,83	10,68 ± 0,14	10,49	0,76 ± 0,05	0,79	38,5 ± 0,4	38,53
MgO	0,079 ± 0,014	0,090	3,05 ± 0,12	2,96	6,81 ± 0,09	6,88	0,07 ± 0,01	0,08	6,04 ± 0,16	5,99
MnO	0,052 ± 0,003	0,051	0,086 ± 0,005	0,088	0,167 ± 0,008	0,168	0,080 ± 0,003	0,083	0,280 ± 0,020	0,271
K ₂ O	5,08 ± 0,07	5,1	2,98 ± 0,11	3,00	3,09 ± 0,11	3,19	3,32 ± 0,06	3,29	0,49 ± 0,01	0,49
Na ₂ O	4,13 ± 0,14	4,25	3,57 ± 0,15	3,48	2,72 ± 0,07	2,75	3,81 ± 0,06	3,75	0,48 ± 0,05	0,44
P ₂ O ₅	0,039 ± 0,005	0,041	0,17 ± 0,01	0,179	1,03 ± 0,02	1,035	0,055 ± 0,005	0,059	0,027 ± 0,003	0,025
ППП	0,24 ± 0,03	0,26**	1,59 ± 0,07	1,53**	0,77*	0,68	1,7 ± 0,1	1,74**	37,46 ± 0,08	37,38**

Примечание: * — ориентировочное значение, ** — значение с учетом поправочного коэффициента.

ских линий основных породообразующих элементов. Условия измерения приведены в табл. 4.

В табл. 5 представлены результаты силикатного анализа СО СГ-4, СКД-1, СГД-2а, ДВГ, СИ-2, приготовленных по предлагаемому способу методом РФА. Видно, что точность определений исследуемых элементов в виде оксидов хорошо согласуется с их аттестованными содержаниями. Это подтверждает пригодность использования таблеток с ПВС для определения породообразующих элементов.

Закключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение раствора ПВС в качестве связующего при определении элементов в горных породах не уступает другим распространенным связующим веществам, а по отдельным аспектам превосходит их. Прессованные таблетки получают однородными, остаются стабильными в течение длительного периода времени при многократных измерениях. Применение ПВС сокращает временные затраты на получение представительной прессованной пробы при определении микроэлементов за счет отсутствия необходимости точного соблюдения пропорции пробы и связующего вещества. Кроме того, при наличии достаточного количества материала пробоподготовка с ПВС дает возможность определять элементы без дополнительного обеспечения — пленок-покрытий. Возможно также проведение микроэлементного и силикатного анализов из одной навески. Недостатком использования раствора ПВС можно считать невозможность применения малых навесок без подложки или специальных форм.

Финансирование, благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГиП ДВО РАН (№ 122041800127-8) с использованием оборудования ЦКП «Амурский центр минералого-геохимических исследований».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздов А. А., Андреев М. Н., Ратников Д. С., Бычков Е. Д. Определение состава исторических свинцовых стекол в условиях музейного хранения с использованием портативного рентгенофлуоресцентного анализатора / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 6. С. 14 – 19. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-14-19

2. Ревенко А. Г., Шарыкина Д. С. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования химического состава чая и кофе / Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 6 – 23. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.015

3. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Китаева Д. Х., Буяновская А. Г. Экспресс-метод рентгенофлуоресцентного анализа интеркаляционных соединений на содержание молибдена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 9. С. 24 – 29. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-24-29

4. Дроздов А. А., Андреев М. Н., Ратников Д. С., Евдокимов П. В. Определение состава стекол, производившихся на лавинских заводах методами рентгенофлуоресцентного анализа и оптической спектроскопии / Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76. № 11. С. 977 – 988. DOI: 10.31857/S0044450221110050

5. Дудик С. Л., Калинин Б. Д., Руднев А. В., Сергеев Ю. И. Анализ сталей и сплавов на рентгеновских спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 19 – 26.

6. Чупарина Е. В., Мартынов А. М. Применение неdestructивного РФА для определения элементного состава лекарственных растений / Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 399 – 405.

7. Ревенко А. Г. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в биологии и медицине / Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 4. С. 236 – 276. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.005

8. **Yiannis Fiamegos, Maria Beatriz de la Calle Guntiñas.** Validation strategy for an ED-XRF method to determine trace elements in a wide range of organic and inorganic matrices based on fulfilment of performance criteria / *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2018. Vol. 150. P. 59 – 66. DOI: 10.1016/j.sab.2018.10.009
9. **Борходоев В. Я., Пеневский С. Д., Соцкая О. Т.** Подготовка легированных стекланных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на плавильной установке VULCAN 4 / *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17. № 2. С. 141 – 147.
10. **Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Кононкова Н. Н., Ромашова Т. В.** О погрешности пробоподготовки при прессовании излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа / *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72. № 3. С. 218 – 225.
11. *Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях.* — М.: Металлургия, 1985. — 256 с.
12. **Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Ромашова Т. В.** Роль петрогенных элементов в возбуждении рентгеновской флуоресценции фтора / *Журнал аналитической химии*. 2020. Т. 75. № 7. С. 636 – 641. DOI: 10.31857/S0044450220070130
13. **Титаренко А. В., Цветянский А. Л., Еритенко А. Н.** Изготовление реперных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа / *Аналитика и контроль*. 2008. Т. 12. № 1 – 2. С. 42 – 45.
14. **Жданов П. А., Серегина И. Ф., Большов М. А. и др.** Определение форм нахождения элементов в образцах шлака и шлама ванадиевого производства / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 9. С. 19 – 27.
15. **Чупарина Е. В., Гуничева Т. Н., Белоголова Г. А., Матяшенко Г. В.** Применение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения распределений химических элементов в разных частях растений (на примере Топинамбура) / *Аналитика и контроль*. 2005. Т. 9. № 4. С. 405 – 409.
16. **Айсуева Т. С., Финкельштейн А. Л., Белозерова О. Ю., Скорникова С. А.** Рентгенофлуоресцентное определение платины, рения, палладия в катализаторах на основе оксида алюминия / *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. № 4. С. 411 – 417.
17. **Orlić J., Gržetić I., Ilijević K.** Effect of sample preparation procedure on standardless wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis of plant samples / *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2021. Vol. 184. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106258
18. **Борходоев В. Я.** О миграции серы при рентгенофлуоресцентном анализе горных пород / *Журнал аналитической химии*. 2018. Т. 73. № 7. С. 483 – 486. DOI: 10.7868/S0044450218070010
19. **Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Сушков Ю. В. и др.** Элементный, химический и фазовый состав материала на основе силикатов кальция, полученного из техногенных отходов / *Перспективные материалы*. 2011. № 11. С. 144 – 149.
20. **Ефремова Н. В., Соболева И. О., Денисова Т. Б.** Выбор способа пробоподготовки при разработке методики анализа низкоуглеродистого феррохрома рентгенофлуоресцентным методом на ОАО «Мечел» / *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6. № 4. С. 445 – 448.
- dustr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 9. P. 24 – 29 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-24-29
4. **Drozdov A. A., Andreev M. N., Ratnikov D. S., Evdokimov P. V.** Determination of the composition of glasses produced at Lavinsky factories using X-ray fluorescence analysis and optical spectroscopy / *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 76. N 11. P. 977 – 988 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0044450221110050
5. **Dudik S. L., Kalinin B. D., Rudnev A. V., Sergeev Yu. I.** Analysis of steels and alloys using X-ray spectrometers of the “SPECTROSCAN MAX” series / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2014. Vol. 80. N 1. P. 19 – 26 [in Russian].
6. **Chuparina E. V., Martynov A. M.** Application of non-destructive XRF to determine the elemental composition of medicinal plants / *Journal of Analytical Chemistry*. 2011. Vol. 66. N 4. P. 399 – 405 [in Russian].
7. **Revenko A. G.** Application of X-ray fluorescence analysis in biology and medicine / *Analytics and control*. 2020. Vol. 24. N 4. P. 236 – 276 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.005
8. **Yiannis Fiamegos, Maria Beatriz de la Calle Guntiñas.** Validation strategy for an ED-XRF method to determine trace elements in a wide range of organic and inorganic matrices based on fulfilment of performance criteria / *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2018. Vol. 150. P. 59 – 66. DOI: 10.1016/j.sab.2018.10.009
9. **Borkhodoev V. Ya., Penevsky S. D., Sotskaya O. T.** Preparation of doped glass lithium-borate disks for X-ray fluorescence analysis of rocks on the VULCAN 4 melting plant / *Analit. Kontrol’*. 2013. Vol. 17. N 2. P. 141 – 147 [in Russian].
10. **Kuzmina T. G., Troneva M. A., Kononkova N. N., Romashova T. V.** On the error of sample preparation when pressing emitters for X-ray fluorescence analysis / *Zh. Anal. Khimii*. 2017. Vol. 72. N 3. P. 218 – 225 [in Russian].
11. *X-ray fluorescence analysis. Application in factory laboratories.* — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 256 p. [in Russian].
12. **Kuzmina T. G., Troneva M. A., Romashova T. V.** The role of petrogenic elements in the excitation of X-ray fluorescence of fluorine / *Zh. Anal. Khimii*. 2020. Vol. 75. N 7. P. 636 – 641 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0044450220070130
13. **Titarenko A. V., Tsvetyansky A. L., Eritenko A. N.** Production of reference samples for X-ray fluorescence analysis / *Analit. Kontrol’*. 2008. Vol. 12. N 1 – 2. P. 42 – 45 [in Russian].
14. **Zhdanov P. A., Seragina I. F., Bolshov M. A., et al.** Determination of the forms of occurrence of elements in samples of slag and sludge from vanadium production / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2015. Vol. 81. N 9. P. 19 – 27 [in Russian].
15. **Chuparina E. V., Gunicheva T. N., Belogolova G. A., Matyashenko G. V.** Application of X-ray fluorescence analysis to study the distribution of chemical elements in different parts of plants (using the example of Jerusalem artichoke) / *Analit. Kontrol’*. 2005. Vol. 9. N 4. P. 405 – 409 [in Russian].
16. **Aisueva T. S., Finkelshtein A. L., Belozeroва O. Yu., Skornikova S. A.** X-ray fluorescence determination of platinum, rhenium, palladium in catalysts based on aluminum oxide / *Analit. Kontrol’*. 2014. Vol. 18. N 4. P. 411 – 417 [in Russian].
17. **Orlić J., Gržetić I., Ilijević K.** Effect of sample preparation procedure on standardless wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis of plant samples / *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2021. Vol. 184. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106258
18. **Borkhodoev V. Ya.** On the migration of sulfur during X-ray fluorescence analysis of rocks / *Zh. Anal. Khimii*. 2018. Vol. 73. N 7. P. 483 – 486 [in Russian]. DOI: 10.7868/S0044450218070010
19. **Gordienko P. S., Yarusova S. B., Sushkov Yu. V., et al.** Elemental, chemical and phase composition of a material based on calcium silicates obtained from technogenic waste / *Persp. Mater.* 2011. N 11. P. 144 – 149 [in Russian].
20. **Efremova N. V., Soboлева I. O., Denisova T. B.** Selection of sample preparation method when developing a method for analyzing low-carbon ferrochrome using the X-ray fluorescence method at Mechel OJSC / *Analit. Kontrol’*. 2002. Vol. 6. N 4. P. 445 – 448 [in Russian].

REFERENCES

1. **Drozdov A. A., Andreev M. N., Ratnikov D. S., Bychkov E. D.** Determination of the composition of historical lead glass under museum storage conditions using a portable X-ray fluorescence analyzer / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 6. P. 14 – 19 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-14-19
2. **Revenko A. G., Sharykina D. S.** Application of X-ray fluorescence analysis to study the chemical composition of tea and coffee / *Analytics and control*. 2019. Vol. 23. N 1. P. 6 – 23 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.015
3. **Talanova V. N., Lependina O. L., Kitaeva D. Kh., Buyanovskaya A. G.** Express method for X-ray fluorescence analysis of intercalation compounds for molybdenum content / *In-*

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-56-67>**УСТАЛОСТНОЕ РАЗРУШЕНИЕ СТАЛИ 316L, ИЗГОТОВЛЕННОЙ
МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ****© Людмила Рафаиловна Ботвина^{1*}, Евгений Николаевич Белецкий¹,
Юлия Андреевна Демина¹, Иван Алексеевич Иванов²**¹ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, Ленинский просп., д. 49; *e-mail: lbotvina@imet.ac.ru² НПО «ЦНИИТМАШ», Россия, 115088, Москва, ул. Шарикоподшипниковская, д. 4.

*Статья поступила 20 ноября 2023 г. Поступила после доработки 20 ноября 2023 г.
Принята к публикации 29 ноября 2023 г.*

Изучена кинетика малых трещин в образцах из стали 316L, изготовленной методом селективного лазерного плавления. Отмечена структурная чувствительность таких трещин, формирующихся на технологических дефектах на ранней стадии усталости. Развиваются они преимущественно по границам сплавления, их рост замедляется на границах ванн расплава. Увеличение раскрытия заторможенных трещин приводит к формированию пластической зоны в их вершинах, локализации деформации, затем — к уменьшению раскрытия и продолжению роста с увеличением числа циклов. Чередование процессов распространения и замедления малых трещин отражается на кинетической диаграмме усталостного разрушения, имеющей скоростные пороги роста, расстояние между которыми близко к шагу сканирования при изготовлении стали. Диаграмма описывается уравнением Пэриса с одинаковым показателем на стадии роста как малых, так и длинных трещин. Построенную кривую усталости сравнивали с кривыми усталости для того же материала, полученного традиционным и аддитивным методами. Показано, что построенная кривая, как и кривые усталости для подобного материала, описанные в литературных источниках, лежит много ниже кривой усталости для той же стали, изготовленной традиционным способом. Однако использование оптимальных режимов изготовления, как и проведение последующей термической обработки, приближает усталостные характеристики «аддитивной» стали к характеристикам стали, изготовленной традиционным методом. Изучен макро- и микрорельеф изломов образцов, выделены стадии стабильного и ускоренного развития трещины, оценены длины трещины на изломах, соответствующие этим стадиям, и описаны преобладающие механизмы разрушения на каждой стадии. Показано, что наблюдаемый перелом кривой усталости стали сопровождается увеличением поврежденности боковой поверхности образцов при повышении амплитуды напряжения и переходом к более вязкому рельефу изломов, что объясняется сменой плоскодеформированного на плосконапряженное состояние материала образца, реализующееся в вершине макротрещины.

Ключевые слова: малые трещины; нержавеющая сталь 316L; селективное лазерное плавление; усталость; поврежденность; скорость роста усталостных трещин.

**FATIGUE FRACTURE OF 316L STEEL MANUFACTURED
BY SELECTIVE LASER MELTING METHOD****© Ludmila R. Botvina,^{1*} Evgeny N. Belecky,¹ Yulia A. Demina,¹ Ivan A. Ivanov²**¹ A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences, 49 Leninskiy prosp., Moscow, 119334, Russia; *e-mail: botvina@imet.ac.ru² NPO "TsNII TMASH", 4, Sharikopodshipnikovskaya ul., Moscow, 115088, Russia.

Received November 20, 2023. Revised November 20, 2023. Accepted November 29, 2023.

The kinetics of short cracks in 316L steel samples made by selective laser melting was studied. The structural sensitivity of such cracks, which form on technological defects at the early stage of fatigue is noted. The cracks develop predominantly along the fusion boundaries and slow down their growth at the boundaries of the melt pools. An increase in the crack opening of arrested cracks lead to the formation of a plas-

tic zone at their tips, localization of deformation, a decrease in opening and continued growth with an increase in the number of cycles. The alternation of the processes of propagation and deceleration of short cracks during loading is reflected in the kinetic diagram of fatigue failure which has rate growth thresholds with spacing between them being close to the scanning step during steel manufacturing. The diagram is described by the Paris equation with the same exponent at the growth stage of both short and long cracks. The plotted fatigue curve was compared with fatigue curves for the same material produced by traditional and additive methods. It was shown that the plotted fatigue curve, as well as the fatigue curves for similar materials taken from literary sources, lie much lower than the fatigue curve for the same steel obtained by the traditional method. However, the use of optimal manufacturing modes, as well as subsequent heat treatment, leads to the fatigue characteristics of “additive” steel being similar to those of steels produced by the traditional method. The macro- and microrelief of the fracture surfaces of the samples was studied, the stages of stable and accelerated crack growth were identified, the crack lengths at fracture surfaces corresponding to these stages were evaluated and the predominate fracture mechanisms at each stage were described. It is shown that the observed knee point in the fatigue curve is accompanied by an increase in the damage of the lateral surface of the samples with an increase in the stress amplitude and transition to a more ductile fracture relief, which is explained by the switch from the plane-strain state to a plane-stressed state of the sample material realizing at the tip of the macrocrack.

Keywords: small cracks; 316L stainless steel; selective laser melting; fatigue; damage; fatigue crack growth rate.

Введение

Селективное лазерное плавление (СЛП) — одна из наиболее перспективных технологий аддитивного производства металлических изделий, основанная на применении лазера для послойного наплавления металлического порошка в соответствии с компьютерной 3D-моделью [1]. С помощью аддитивных технологий открываются новые возможности для изготовления металлических изделий сложной геометрии, недоступные для традиционных технологий [2]. СЛП-технология позволяет получить мелкозернистую структуру в отличие от структуры литых традиционных сплавов [3], а следовательно, более высокие прочностные характеристики.

Однако в процессе послойного формирования изделий образуются поры, дефекты несплавления (lack-of-fusion defects), выраженная шероховатость поверхности, остаточные напряжения, часто приводящие к короблению и появлению трещин [4], а также возникает явно выраженная анизотропия свойств. Эти особенности изготовления материала негативно сказываются на его поведении при усталостном разрушении [5]. Кроме того, на микроструктуру материалов, полученных методом СЛП, в значительной степени влияют технологические параметры, такие как мощность лазерного излучения, скорость сканирования, шаг сканирования — расстояние между соседними траекториями лазерного луча и другие параметры [6, 7], определяющие тепловые условия плавления, последующие формирование твердой фазы.

Наличие технологических дефектов приводит к развитию малых усталостных трещин при циклическом нагружении и, как следствие, существенному снижению эксплуатационных характеристик [8 – 10], в том числе усталостных [6, 11 – 13]. Одним из важнейших параметров каче-

ства аддитивного материала является остаточная пористость, которая влияет на его усталостные свойства. Поэтому в аддитивных материалах так же, как и в традиционно полученных, наблюдается снижение эксплуатационных свойств.

Таким образом, малые усталостные трещины оказываются важной проблемой обеспечения надежности материалов, полученных путем селективного лазерного плавления.

Впервые аномальное поведение малых трещин обнаружено Пирсоном в 1975 году при испытании алюминиевого сплава [14], а затем подтверждено многими другими исследователями [15 – 18] при испытании сталей, алюминиевых, титановых и никелевых сплавов, чугуна, кремнистого железа и других материалов. Обзор ранних работ, посвященных кинетике малых трещин, приведен в монографии [19]. Установлено, что скорость роста коротких усталостных трещин превышает скорость роста длинных на два – четыре порядка, а их рост начинается при размахах коэффициента интенсивности напряжения, меньших порогового ΔK_{th} , т.е. в области безопасного нагружения, определенной на основе параметров механики разрушения [20 – 23]. Причина аномального роста малой трещины связана с формированием в ее вершине большой (относительно длины трещины) пластической зоны. Это нарушает условие линейной механики разрушения, согласно которому размер пластической зоны должен составлять 1/50 длины трещины, т.е. быть много меньше размера поля упругих напряжений [24].

Минимальная длина малой трещины, при которой поле напряжений при ее вершине с достаточной точностью описывается параметрами механики разрушения, составляет 0,1 – 0,5 мм [25] или десять размеров основного структурного элемента [26]. Если это требование не выполняется,

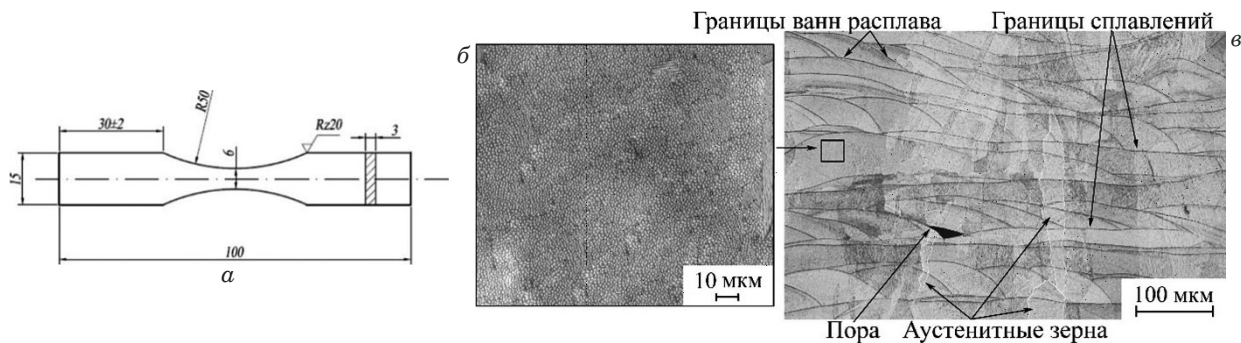


Рис. 1. Геометрия (а) образца и структура (б, в) стали 316L, полученной методом селективного лазерного плавления

Fig. 1. The sample geometry (a) and structure (b, c) of 316L steel manufactured by selective laser melting

циклическое нагружение приводит к увеличению раскрытия трещины и ее торможению границами зерен, преодоление которых вызывает уменьшение пластической зоны в вершине малой трещины, снижение ее раскрытия и переход к режиму роста длинных усталостных трещин [21].

Развитию этих исследований применительно к новому материалу, полученному путем лазерного плавления, — стали 316L посвящена данная работа.

Материал и методы исследования

Исследовали заготовки, полученные методом аддитивной печати [27] на установке селективного лазерного плавления (СЛП) MeltMaster3D-550 из металлопорошковой композиции аустенитной стали 316L. Химический состав порошка представлен в таблице [28].

Результаты исследования исходного порошкового материала показали, что частицы порошка имеют округлую форму, а их размеры составляют 24 – 63 мкм, средний размер — 40 мкм. Процесс построения заготовок проводился в атмосфере азота с остаточным содержанием кислорода менее 700 ppm и следующими основными параметрами процесса СЛП: мощность лазера 360 Вт; скорость сканирования 850 мм/с; толщина слоя 50 мкм; шаг 80 мкм; стратегия сканирования — шахматная.

Из полученных заготовок электроискровым методом вырезали образцы, геометрия и размеры которых, а также структура стали показаны на рис. 1. Механические свойства приведены в таблице. После изготовления все образцы были

отшлифованы с применением абразивной шкурки с основным размером частиц 46,2 мкм (Р 320).

Стрелками на рис. 1, в отмечены границы ванн расплава, формирующиеся при лазерном плавлении. При больших увеличениях наблюдаются ячеисто-дендритная структура стали (см. рис. 1, б), а также аустенитные зерна и поры по границам ванн расплава (см. рис 1, в).

Для построения кривой усталости проведены испытания плоских корсетных образцов на сервогидравлической установке BISS Nano (максимальная нагрузка датчика силы 15 кН) с частотой нагружения 20 Гц в диапазоне амплитуд напряжений σ от 100 до 450 МПа и асимметрией цикла $R = 0,1$. Для получения кинетической диаграммы усталостного разрушения испытывали образцы той же геометрии с надрезом длиной 0,5 мм в средней части образца. Кинетику развития малых усталостных трещин изучали при амплитудах напряжений σ , равных 350 и 175 МПа, при которых во время циклирования снимали картины микротрещин на разных стадиях развития усталости, характеризующихся относительной долговечностью N/N_f где N_f — число циклов до разрушения. Для этого образцы разгружали, снимали из захватных приспособлений и с использованием микроскопа Neophot 32 проводили фотосъемку предварительно отполированной поверхности в наиболее опасном сечении. Количество таких остановок — 10. Полученные картины микротрещин размером от 40 до 350 мкм анализировали с помощью программы обработки изображений.

Анализ макрорельефа изломов и боковой поверхности разрушенных образцов выполняли

Химический состав порошка 316L и механические свойства «аддитивной» стали

Chemical composition of 316L powder and the mechanical properties of “additive” steel

Сталь	Химический состав, % масс.					Механические свойства		
	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{вр}$, МПа	δ , %
316L	17,97	1,63	65,54	12,47	2,31	376	495	23,8

с применением оптического микроскопа ЛОМО МСП-2, а анализ микрорельефа изломов — с использованием электронного растрового микроскопа LEO 1420.

Обсуждение результатов

Характеристики усталости. На рис. 2 представлены кривые усталости испытанных образцов из стали 316L (кривая 1), а также образцов из той же стали, полученной традиционным способом (кривая 2) [29]. Между этими двумя кривыми располагаются кривые усталости образцов из стали 316L, изготовленных путем лазерного плавления по оптимальному (кривая 3, [30]) и наиболее сходному с используемым авторами данной работы (кривая 4, [31]) режимам, а также образцов, прошедших термическую обработку (кривая 5, [32]). Видно, что предел усталости образцов из исследуемой стали, полученных методом СЛП (кривая 1), в четыре раза меньше предела усталости образцов, полученных традиционным способом (кривая 2). Однако предел усталости рассматриваемых образцов можно повысить, если выбрать оптимальные режимы лазерного плавления (кривая 3) либо подвергнуть образцы из «аддитивной» стали термической обработке (кривая 5).

При амплитуде напряжения $\sigma^* \approx 250$ МПа на кривой усталости 1 наблюдается перелом, связанный, как будет показано ниже, с изменением макро- и микрорельефа разрушения образцов, вызванным сменой напряженного состояния материала.

Кинетика малых усталостных трещин. Развитие малых усталостных трещин в «аддитивных» материалах в значительной степени определяется структурой, сформировавшейся в процессе их изготовления [33]. Но есть и закономерности их развития, общие с характером кинетики малых трещин в материалах, изготовленных традиционным способом. Результаты исследования развития поврежденности в «аддитивной» стали 316L при амплитуде нагружения

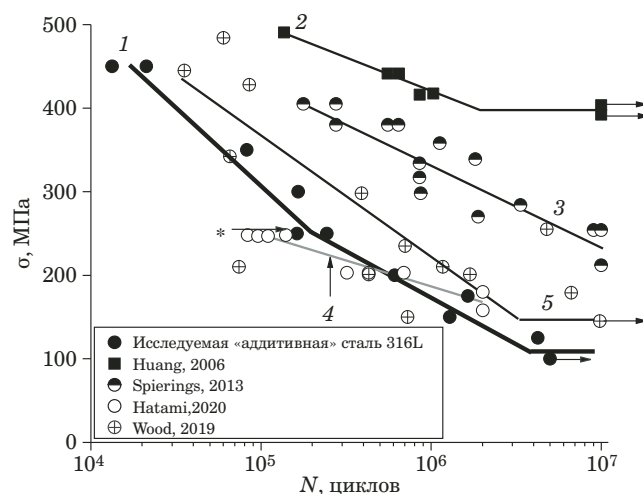


Рис. 2. Кривые усталости образцов из исследуемой стали 316L, изготовленной методом СЛП (1) и традиционным методом (2) [29], а также образцов, полученных методом СЛП с другими параметрами процесса изготовления (3) [30]; 4 и 5 — кривые усталости «аддитивной» стали, полученной по режимам изготовления, близким к используемым авторами статьи [31] и подвергнутой термической обработке [32]

Fig. 2. Fatigue curves for 316L steel samples, manufactured by the SLM (1) and the traditional methods (2) [29], as well as for the samples obtained by the SLM method according to the optimal regimes (3) [30] and the most similar to those used for the steel under study (4) [31], or samples subjected to heat treatment (5) [32]

$\sigma = 350$ МПа на различных стадиях циклического нагружения приведены на рис. 3 – 10.

Зарождение множественных усталостных трещин происходит на технологических дефектах — порах, включениях (см. рис. 3, а, б) или на границах ванн расплава (см. рис. 3, в). В процессе циклического нагружения нерасплавленные частицы порошка при производстве материала отделяются от матрицы, образуя зародышевые трещины, которые развиваются вглубь материала путем чередования процессов зарождения трещины, ее торможения и слияния с другими дефектами. Торможение трещины часто сопровождается формированием пластической зоны в ее

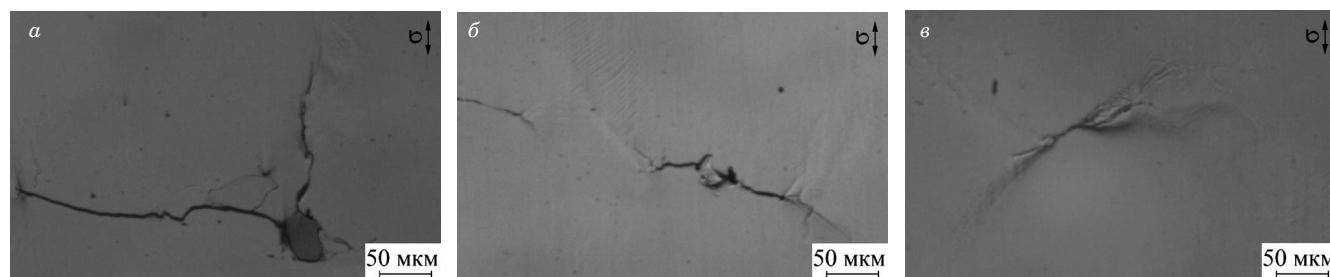


Рис. 3. Формирование малых трещин на границе нерастворившихся частиц порошка, из которого изготовлены образцы (а, б), и на границе ванн расплава (в) при относительной долговечности $N/N_f = 0,1$

Fig. 3. Nucleation of short cracks at the boundary of undissolved particles of the powder used for samples manufacture (a, b), and their nucleation at the boundary of melt pools (c) at a relative lifetime $N/N_f = 0.1$

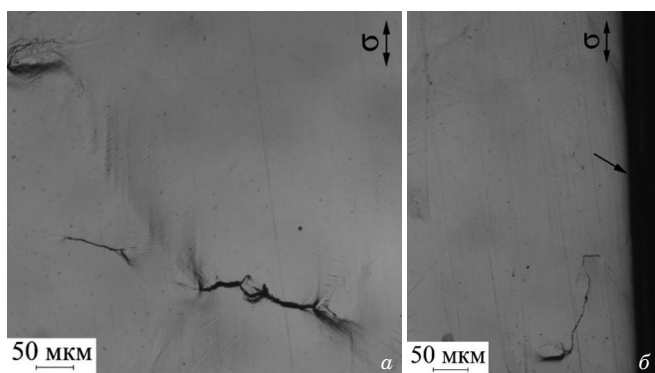


Рис. 4. Развитие малых трещин по границе ванн расплава: начало слияния с соседними трещинами (а) и формирование трещин вблизи поверхности (черная стрелка) образца (б) при относительной долговечности $N/N_f = 0,25$

Fig. 4. Development of short cracks along the boundaries of the melt pools: the beginning of coalescence with neighbor cracks (a) and the appearance of cracks near the surface (black arrow), $N/N_f = 0.25$



Рис. 5. Слияние и дальнейшее развитие малых трещин, формирование полос скольжения (показаны стрелками), имеющих различную ориентацию, $N/N_f = 0,34$

Fig. 5. Coalescence and further development of short cracks, formation of slip bands (shown by arrows) with different orientation, $N/N_f = 0.34$

вершине и, как следствие, появлением сдвиговых ветвей по границам зоны, ориентированной в направлении соседнего дефекта (см. рис. 3, б). При зарождении трещины на границе ванны расплава (см. рис. 3, в) сдвиговые ветви образуются как по самой границе, так и под углом к ней, обеспечивая развитие трещины как по границе ванны расплава, так и вглубь материала.

С увеличением числа циклов процесс роста и слияния трещин интенсифицируется и отмеченные особенности проявляются ярче, о чем свидетельствует сравнение картин поврежденности в одном и том же месте образца (см. рис. 3, б и 4, а). Кроме того, появляются признаки пластической деформации поверхностного слоя образца с формированием трещин, растущих в направлении поверхности (см. рис. 4, б).

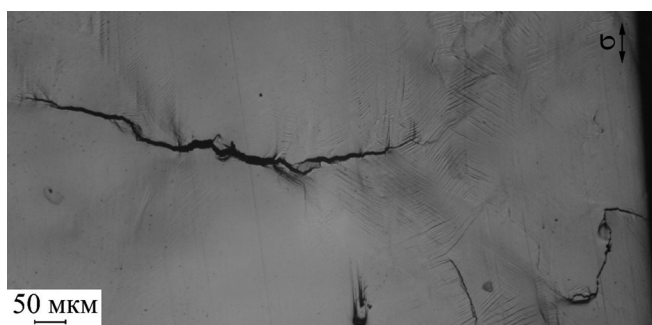


Рис. 6. Рост трещины, ее торможение при пересечении полос скольжения, выход одной из трещин на поверхность образца, формирование трещин с ориентацией, близкой к направлению, параллельному направлению нагружения, $N/N_f = 0,59$

Fig. 6. Crack growth, crack arresting at the intersection of slip bands, crack exits to the specimen surface, formation of cracks with orientation close to the loading direction, $N/N_f = 0.59$

Рисунки 5 – 10 позволяют проследить стадийность развития одной и той же малой трещины: формирование многочисленных полос скольжения с различной ориентацией в зонах вершин трещины (см. рис. 5 – 8); увеличение (см. рис. 5 – 7), а затем снижение (см. рис. 8) раскрытия центральной трещины; выход на поверхность боковой трещины (см. рис. 6 – 8) и ее взаимодействие с продольной трещиной, растущей в направлении нагружения (см. рис. 6, 8); торможение трещины с образованием в ее вершине сдвиговых ветвей по границам пластических зон (см. рис. 6 – 8); влияние системы полос скольжения на путь трещины в ее вершине (см. рис. 7, 8).

Из рис. 9, а следует, что наблюдаемая трещина структурно чувствительна и развивается по границе наплавленного металла, отклоняясь и затормаживаясь на криволинейных границах ванн расплава. Чередование торможения и роста трещины сопровождается увеличением и снижением ее раскрытия, что видно из рис. 9, б, причем скачкообразное увеличение длины трещины происходит при минимальных значениях ее раскрытия.

На рис. 10 показана стадийность формирования макротрещины с увеличением N/N_f . На начальной стадии разрушения (см. рис. 10, а) на границах ванн расплава образуются множественные малые трещины, ориентированные перпендикулярно нагрузке, со сдвиговыми ветвями в их вершинах.

Одновременно формируется поверхностный деформированный слой, близкий по толщине к длине малых трещин, в этом слое появляются зародышевые продольные трещины (указаны стрелкой). На стадии предразрушения (см. рис. 10, б) происходит слияние трещин, увеличение поврежденности поверхностного слоя и

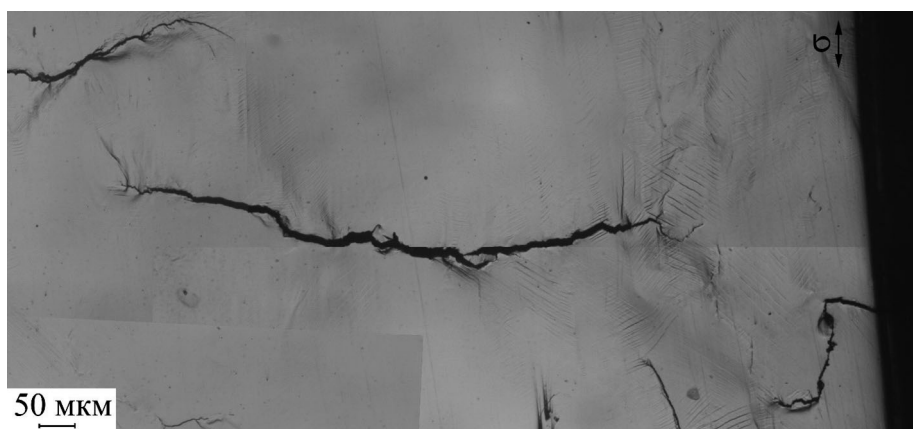


Рис. 7. Увеличение длины и раскрытия трещины, ее торможение при пересечении полос скольжения, $N/N_f = 0,76$

Fig. 7. Increase in the crack length and crack opening, crack arresting at the intersection of slip bands, $N/N_f = 0.76$



Рис. 8. Снижение раскрытия центральной трещины и увеличение раскрытия трещины, вышедшей на поверхность образца, $N/N_f = 0,89$

Fig. 8. Decrease in the central crack opening and increase in the opening of the crack reaching the surface of the sample, $N/N_f = 0.89$

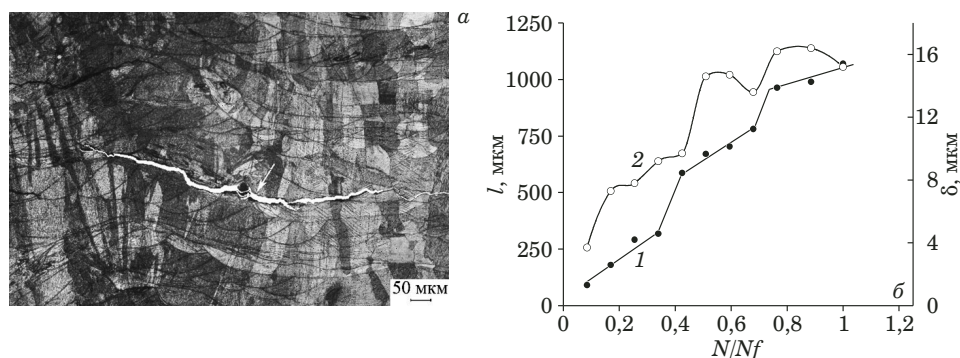


Рис. 9. Структурная чувствительность наблюдаемой трещины, ее рост по границе наплавленного слоя с отклонениями на границах ванн расплава (а) и зависимости длины l (1) и раскрытия δ (2) трещины от относительного числа циклов N/N_f при амплитуде напряжения $\sigma = 350$ МПа

Fig. 9. Structural sensitivity of the crack observed on the photographs, its growth along the boundary of the deposited layer with deviations at the melt pool boundaries (a) and dependences of the crack length l (1) and crack opening δ (2) on the relative number of cycles N/N_f at stress amplitude $\sigma = 350$ MPa

раскрытия продольных и сдвиговых трещин. Верхний и нижний кластеры поврежденности

на рис. 10, б фактически уже и есть макротрещины, поскольку остались неразрушенными

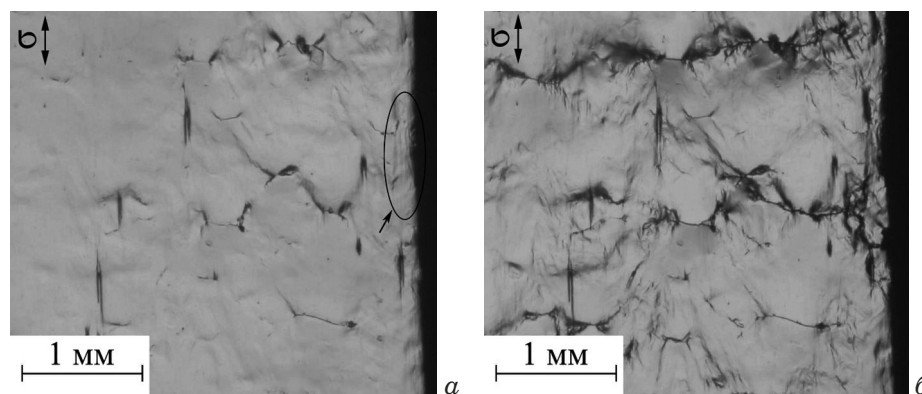


Рис. 10. Малые трещины на стадии начала разрушения при $N/N_f = 0,1$ (а) и на стадии зарождения макротрещины при $N/N_f = 0,7$ (б)

Fig. 10. Short cracks at the initial fracture stage at $N/N_f = 0.1$ (a) and at the stage of macrocrack nucleation at $N/N_f = 0.7$ (b)

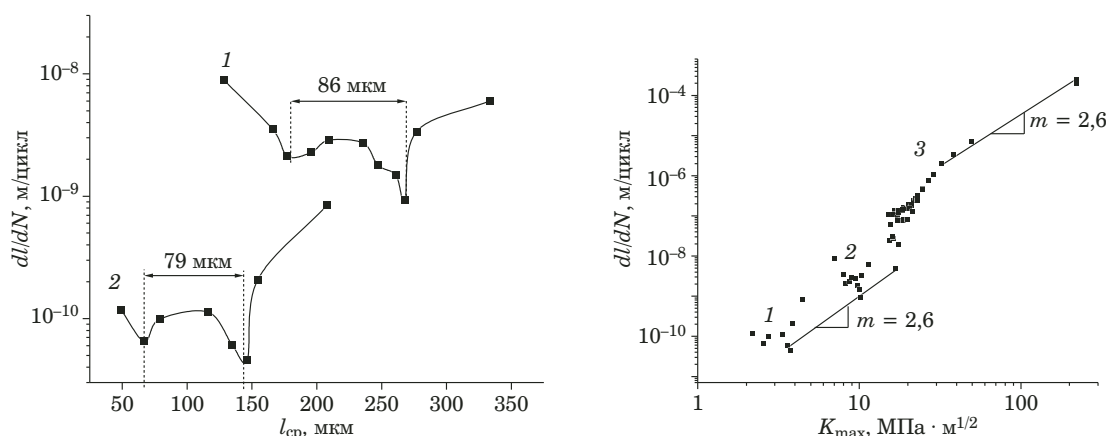


Рис. 11. Зависимость средней скорости развития малых усталостных трещин dl/dN от их длины при амплитудах напряжения $\sigma = 350$ МПа (кривая 1) и 175 МПа (кривая 2) (а) и диаграмма роста малых (1, 2) и длинных (3) усталостных трещин

Fig. 11. Average rate of the development of short fatigue cracks dl/dN on their length at stress amplitudes $\sigma = 350$ MPa (curve 1) and 175 MPa (curve 2) (a) and crack growth diagram for short (1, 2) and long (3) cracks

лишь небольшие промежутки между соседними дефектами.

Торможение трещин на структурных границах отразилось на зависимости скорости роста от средней длины l_{cp} трещины (рис. 11, а), причем расстояние между скоростными порогами соответствует среднему шагу сканирования, составляющему ~ 80 мкм. Приближенная оценка значений K_{max} по средней длине малых трещин при испытании гладких образцов и образцов с надрезом показала, что несмотря на обнаруженные скоростные пороги, диаграмма усталостного разрушения, построенная для образцов с надрезом, отвечает уравнению Пэриса с близким степенным показателем для малых и длинных трещин (рис. 11, б). По данным [34] этот показатель, оцененный на компактных образцах, равен 3,17–4,3 и зависит от направления сканирования и предшествующей обработки. В настоящем исследовании

образцы не были стандартными, что могло отразиться на значении показателя.

Анализ изломов. Исследование макрорельефа разрушения образцов показало, что при амплитуде напряжения $\sigma^* = 250$ МПа, отмеченной на кривой усталости (см. рис. 2), с уменьшением напряжения происходит увеличение зон стабильного (l_s) и ускоренного (l_f) роста трещины, сопровождаемое сокращением количества очагов зарождения усталостной трещины. Это свидетельствует о переходе от преимущественно многоочагового излома при $\sigma > \sigma^*$ к одноочаговому излому при $\sigma < \sigma^*$ (рис. 12, а, б). Оценка средних длин зон l_s и l_f по всем очагам многоочагового излома обнаружила разрыв при $\sigma^* = 250$ МПа зависимостей их длин от амплитуды напряжения (рис. 12, в). Кроме того, при σ^* изменился и профиль изломов (рис. 12, г, д): при высоких напряжениях он сдвиговый с многочисленными микротрещинами и большой зоной повреждений,

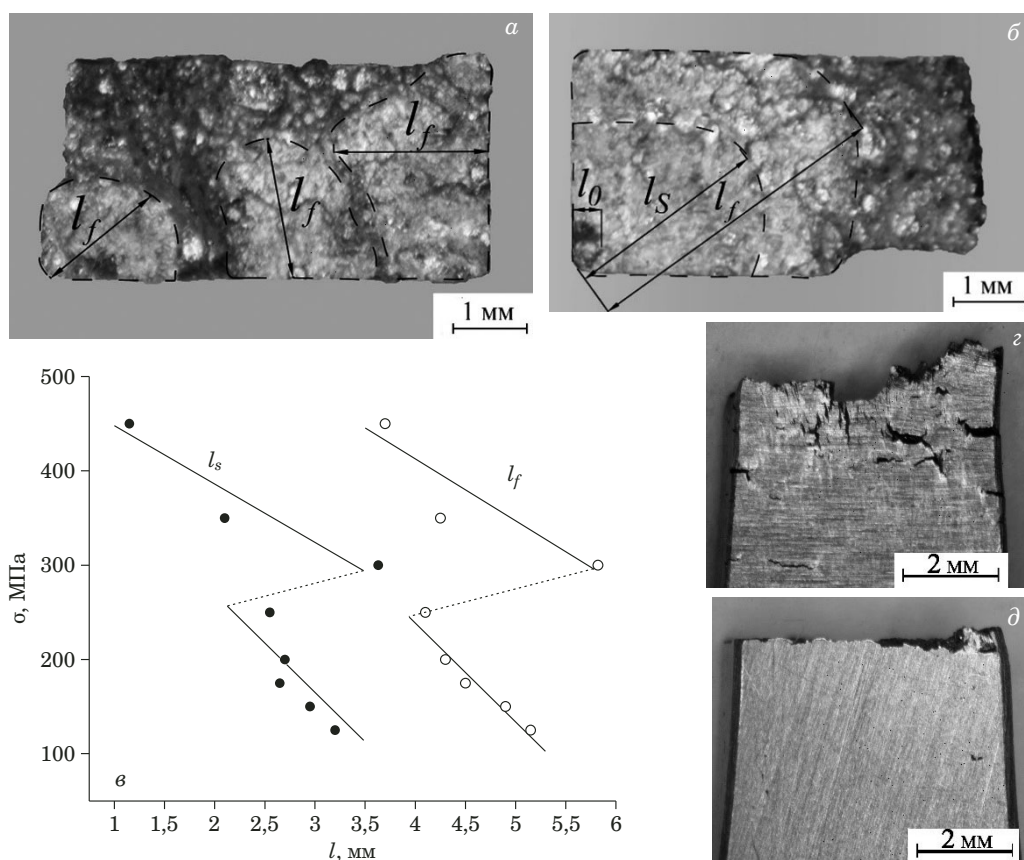


Рис. 12. Макрорельеф (а, б) и профили (с, д) изломов усталостных образцов при амплитудах напряжения $\sigma > \sigma^*$ (а, с) и $\sigma < \sigma^*$ (б, д) и зависимости длин зон стабильного (l_s) и ускоренного (l_f) роста трещины от амплитуды напряжения (е)

Fig. 12. Macrorelief (a, b) and profiles (c, d) of fatigue fractures of the specimens at stress amplitudes $\sigma > \sigma^*$ (a, c) and $\sigma < \sigma^*$ (b, d) and the dependence of the lengths of stable l_s and accelerated l_f crack growth zones on the stress amplitude (e)

а при низких — прямой, сформировавшийся в условиях отрыва, не содержит заметной зоны повреждений.

Эти особенности усталостного разрушения в области перелома или разрыва кривых усталости свидетельствуют о смене напряженного состояния, реализующегося в вершине макротрещины, и переходе от плосконапряженного состояния при $\sigma > \sigma^*$ к плоскодеформированному при $\sigma < \sigma^*$ [19]. В. И. Шабалин [35] связывал такой переход с достижением циклического предела текучести материала, что подтверждают результаты анализа микрорельефа разрушения: при высоких уровнях амплитуды напряжения микрорельеф более вязкий, чем при низких напряжениях. Но во всех случаях разрушение «аддитивной» стали начинается в зоне пор и нерасплавленных в процессе изготовления частиц на поверхности образцов (рис. 13, а). Роль таких начальных дефектов несплавления и их размеров, способствующих зарождению трещины, отмечается во многих работах [36, 37]. На рис. 13 представлены примеры вязкого микрорельефа усталостных изломов исследуемой стали при $\sigma > \sigma^*$ ($\sigma = 350$ МПа) в зонах стабильного (б, в) и ускорен-

ного (с, д) роста трещины. В обеих зонах обнаруживаются усталостные бороздки на гладких участках излома (указаны стрелками на рис. 13, б – д), вязкие гребни, поры и ямки с нерасплавленными частицами порошка (см. рис. 13, в) и без них (см. рис. 13, б, с, д). В зоне ускоренного роста трещины глубина таких особенностей выше.

Примечательно, что на боковых поверхностях частицы порошка (см. рис. 13, в) и ямок с выпавшими частицами (см. рис. 13 с, д) наблюдается периодический бороздчатый микрорельеф, позволяющий предположить, что его образование вызвано развитием усталостной трещины по границам раздела частица — матрица. Бороздчатый рельеф по границам несплошностей показан на рис. 13, е.

Механизму образования концентрических гребней на внутренних поверхностях сферических пор, наблюдаемых на изломах образцов из сталей, полученных методами лазерного плавления, посвящены работы [31, 38, 39]. Из них следует, что поры с концентрическими гребнями «являются прямым следствием процесса СЛП» и не связаны с процессом усталостного разруше-

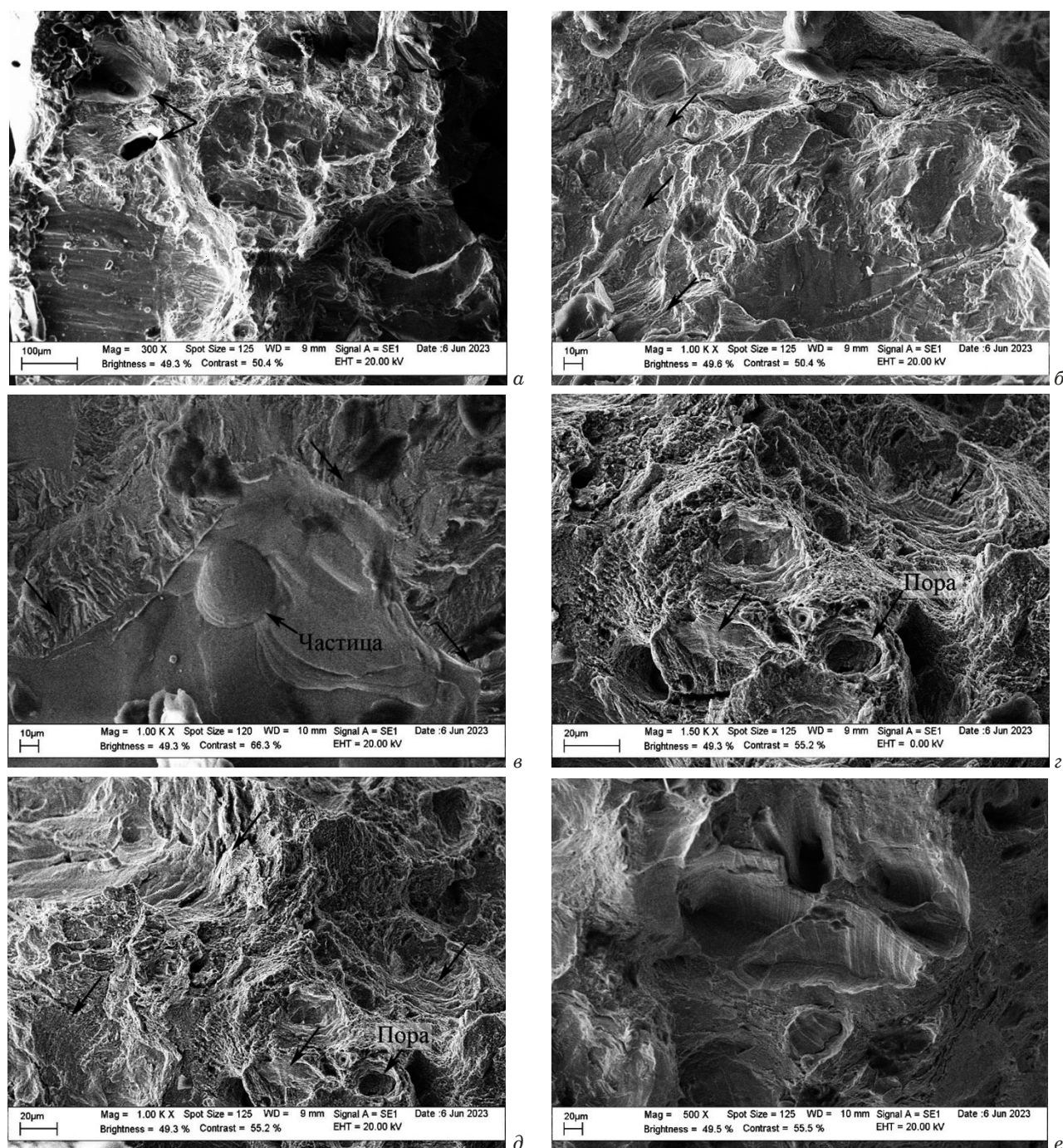


Рис. 13. Микрорельеф усталостных изломов при амплитуде напряжения 350 МПа

Fig. 13. Microrelief of fatigue fracture surfaces of the specimens at a stress amplitude 350 MPa

ния. Однако авторы [40] описали «усталостные поры», внутренняя поверхность которых покрыта концентрическими полосами, образующимися в результате отделения на начальных стадиях усталостного разрушения некогерентных вторичных частиц от матрицы металла.

При амплитуде напряжения $\sigma < \sigma^*$ (175 МПа), т.е. ниже перелома кривой усталости, в зоне стабильного роста трещины обнаруживается более хрупкий микрорельеф (рис. 14) с фасетками, подобными фасеткам циклического ско-

ла, наблюдаемыми на изломах алюминиевых и титановых сплавов при низких амплитудах напряжения [19]. Однако по поверхности этих фасеток, как видно при большем увеличении (рис. 14, а) развивается бороздчатый микрорельеф. Такой же рельеф обнаруживается и на внутренней поверхности трещины в фасетке (рис. 14, б, в). Еще одна особенность микрорельефа усталостного разрушения в области нижней ветви усталостной кривой — гребни, развивающиеся по структурным элементам, с трещинами

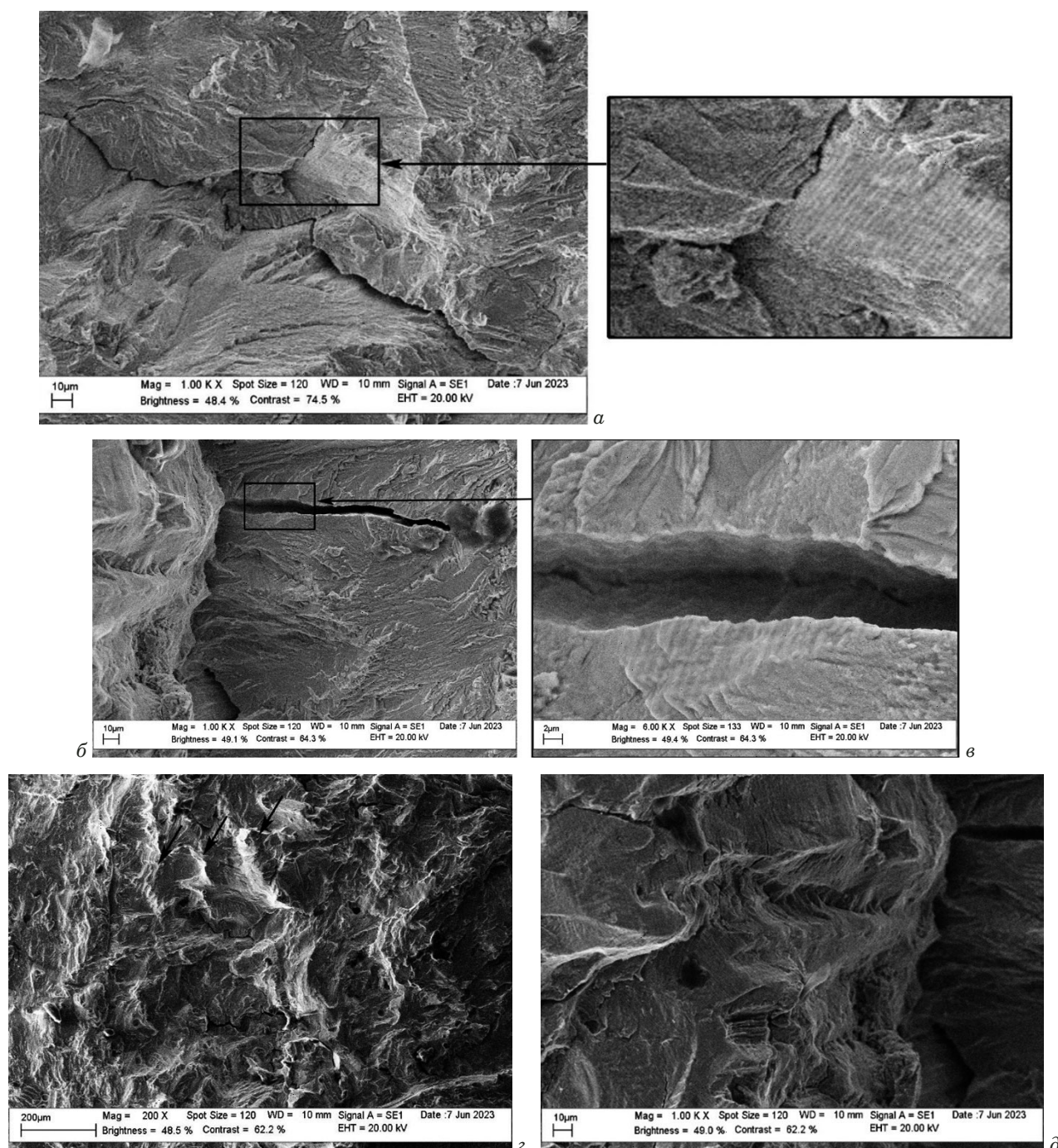


Рис. 14. Микрорельеф усталостных изломов при амплитуде напряжения 175 МПа

Fig. 14. Microrelief of fatigue fracture surfaces of the specimens at a stress amplitude 175 MPa

между ними (рис. 14, в) и усталостными бороздками по их склонам. В зоне ускоренного роста на областях плато, близких по размерам и форме ваннам расплава, наблюдается преимущественно вязкий бороздчатый микрорельеф (рис. 14, г).

Итак, анализ микрорельефа усталостного разрушения «аддитивной» стали 316L показал, что его развитие соответствует общим закономерностям формирования рельефа изломов в процессе усталостного разрушения, но имеет особенности, связанные со структурой материала и

большим количеством технологических дефектов, устранение которых необходимо для повышения сопротивления материала циклическим нагрузкам.

Выводы

Установлено, что характеристики стали 316L при циклическом нагружении ниже характеристик стали, изготовленной традиционным способом, но близки подобным характеристикам тако-

го же «аддитивного» материала, известным из литературы.

Изучена кинетика малых усталостных трещин, образующихся на начальных стадиях усталости от многочисленных технологических дефектов, оценено влияние структуры материала на скорость роста малых трещин. Установлено, что торможение малых трещин происходит на структурных границах, определяемых шагом сканирования, составляющим ~80 мкм. Рост малых трещин при амплитуде напряжения 350 МПа происходит путем периодического чередования увеличения их длины, торможения на структурных границах и увеличения раскрытия, формирования сдвиговых ветвей в вершинах трещин, снижения раскрытия и дальнейшего роста.

Построена кинетическая диаграмма усталостного разрушения, показано, что экспериментальные точки, характеризующие малые трещины, располагаются на диаграмме, описываемой соотношением Пэриса с показателем, соответствующим оцененному при описании роста длинных трещин в образце с надрезом.

Показано, что наблюдаемый перелом кривой усталости с ростом амплитуды напряжения стали сопровождается увеличением поврежденности боковой поверхности образцов и переходом к более вязкому рельефу изломов, что объясняется сменой плоскодеформированного на плосконапряженное состояние материала образца.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00784).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals / *Acta Mater.* 2016. Vol. 117. P. 371 – 392. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.019
2. Olakanmi E. O., Cochrane R. F., Dalgarno K. W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties / *Prog. Mater. Sci.* 2015. Vol. 74. P. 401 – 477. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.03.002
3. Thijss L., Kempenb K., Kruthb J.-P., Van Humbeecka J. Fine structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder / *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 1809 – 1819. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.11.052
4. Ivanov A. D., Minaev V. L., Vishnyakov G. N. Non-destructive optical testing of the products obtained using additive manufacturing / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 10. P. 76 – 82 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-10-76-82
5. Fang Z. C., Wu Z. L., Huang C. G., Wu C. W. Review on residual stress in selective laser melting additive manufacturing of alloy parts / *Opt. Laser Technol.* 2020. Vol. 129. N 15. P. 106283. DOI: 10.1016/j.optlastec.2020.106283
6. Yadollahi A., Shamsaei N. Additive manufacturing of fatigue resistant materials: Challenges and opportunities / *Int. J. Fatigue.* 2017. Vol. 98. P. 14 – 31. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2017.01.001
7. Konieczny B., Szczesio-Wlodarczyk A., Sokolowski J., Bociog K. Challenges of Co – Cr Alloy Additive Manufacturing Methods in Dentistry — The Current State of Knowledge (Systematic Review) / *Materials* (Basel). 2020. Vol. 13. N 16. P. 3524. DOI: 10.3390/ma13163524
8. Botvina L. R. Fracture: Kinetics, Mechanisms, General Laws. — Moscow: Nauka, 2008. — 334 p. [in Russian].
9. Tokaji K., Ogawa T. The growth behaviour of Microstructurally small fatigue cracks in metals / *Short fatigue cracks.* Vol. 13. —ESIS, 1992. P. 85 – 99.
10. Makhutov N. A. Complex study of the fracture processes in materials and structures / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 11. P. 46 – 51 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-46-51
11. Sanaei N., Fatemi A. Defects in additive manufactured metals and their effect on fatigue performance: A state-of-the-art review / *Prog. Mater. Sci.* 2021. Vol. 117. P. 100724. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100724
12. Becker T. H., Kumar P., Ramamurty U. Fracture and fatigue in additively manufactured metals / *Acta Mater.* 2021. Vol. 219. P. 117240. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117240
13. Chowdhury P., Sehitoglu H. Mechanisms of fatigue crack growth — A critical digest of theoretical developments / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2016. Vol. 39. N 6. P. 652 – 674. DOI: 10.1111/ffe.12392
14. Pearson S. Initiation of fatigue cracks in commercial aluminium alloys and the subsequent propagation of very short cracks / *Eng. Fract. Mech.* 1975. Vol. 7. N 2. P. 235 – 247. DOI: 10.1016/0013-7944(75)90004-1
15. Lankford J. Initiation and early growth of fatigue cracks in high strength steel / *Eng. Fract. Mech.* 1977. Vol. 9. N 3. P. 617 – 624. DOI: 10.1016/0013-7944(77)90074-1
16. Cheng A. S., Laird C. Fatigue Life Behavior of Copper Single Crystals. Part II: Model for Crack Nucleation in Persistent Slip Bands / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 1981. Vol. 4. N 4. P. 331 – 341. DOI: 10.1111/j.1460-2695.1981.tb01131.x
17. Taylor D., Knott J. F. Fatigue Crack Propagation Behaviour of Short Cracks; the Effect of Microstructure / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 1981. Vol. 4. N 2. P. 147 – 155. DOI: 10.1111/j.1460-2695.1981.tb01116.x
18. Miller K. J. The Behaviour of Short Fatigue Cracks and Part I-a Review of Two Recent Books / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 1987. Vol. 10. N 1. P. 93 – 113.
19. Botvina L. R. Fracture Kinetics of Structural Materials. — Moscow: Nauka, 1989. — 234 p. [in Russian].
20. Botvina L. R., Shabalina V. N. On discontinuity of kinetic diagram of fatigue fracture / *Problems of strength.* 1986. Vol. 9. P. 62 – 67 [in Russian].
21. Botvina L. R., Kogan I. S. Features of small fatigue cracks growth in stainless steel notched samples / *Fiz.-Khim. Mekh. Mater.* 1984. Vol. 20. N 5. P. 108 – 109 [in Russian].
22. Botvina L. R., Kogan I. S., Limar' L. V. Growth of small fatigue cracks in notched specimens / *Fiz.-Khim. Mekh. Mater.* 1984. Vol. 20. P. 77 – 81 [in Russian].
23. Botvina L. R., Kogan I. S., Limar' L. V. Method for estimating the growth rate of small fatigue cracks in notched specimens / *Zavod. Lab.* 1984. Vol. 60. N 12. P. 59 – 61 [in Russian].
24. Irwin G. R. Fracture / Chapter in the book *Encyclopedia of Physics.* Vol. VI. Elasticity and Plasticity. 1958. P. 551 – 590. DOI: 10.1007/978-3-662-43081-1
25. Miller K. J. The behavior of short fatigue cracks and their initiation. Part II. A general summary / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 1987. Vol. 10. N 2. P. 93 – 113. DOI: 10.1111/j.1460-2695.1987.tb01153.x
26. Taylor D. Euromech colloquium on short fatigue cracks / *Fatigue Eng. Mater. Struct.* 1982. Vol. 5. N 4. P. 305 – 309. DOI: 10.1111/j.1460-2695.1982.tb01239.x

27. **Isaenkova M. G., Yudin A. V., Rubanov A. E., et al.** Deformation behavior modelling of lattice structures manufactured by a selective laser melting of 316L steel powder / *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. N 6. P. 15177 – 15184. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.10.089
28. **ASTM A 240/A 240M.** Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. 2017.
29. **Huang J.-Y., Yeh J.-J., Jeng S.-L., et al.** High-Cycle Fatigue Behavior of Type 316L Stainless Steel / *Mater. Trans.* 2006. Vol. 47. N 2. P. 409 – 417. DOI: 10.2320/matertrans.47.409
30. **Spierings A. B., Starr T. L., Wegener K.** Fatigue performance of additive manufactured metallic parts / *Rapid Prototyp. J.* 2013. Vol. 19. N 2. P. 88 – 94. DOI: 10.1108/13552541311302932
31. **Hatami S., Ma T., Vuoristo T., et al.** Fatigue Strength of 316 L Stainless Steel Manufactured by Selective Laser Melting / *J. Mater. Eng. Perform.* 2020. Vol. 29. N 5. P. 3183 – 3194. DOI: 10.1007/s11665-020-04859-x
32. **Wood P., Libura T., Kowalewski Z. L., et al.** Influences of horizontal and vertical build orientations and post-fabrication processes on the fatigue behavior of stainless steel 316l produced by selective laser melting / *Materials (Basel)*. 2019. Vol. 12. N 24. DOI: 10.3390/ma1224203
33. **Wang Z., Yang S., Huang Y., et al.** Microstructure and Fatigue Damage of 316L Stainless Steel Manufactured by Selective Laser Melting (SLM) / *Cailiao Daobao/Materials Reports*. 2021. Vol. 14. N 22. P. 22125 – 22131. DOI: 10.11896/cldb.20070232
34. **Riemer A., Leuders S., Thöne M., et al.** On the fatigue crack growth behavior in 316L stainless steel manufactured by selective laser melting / *Eng. Fract. Mech.* Pergamon. 2014. Vol. 120. P. 15 – 25. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2014.03.008
35. **Shabalin V. I.** On the discontinuity in duralumin fatigue curves / *Dokl. AN SSSR. Tekhn. Fiz.* 1958. Vol. 122. N 4. P. 600 – 604 [in Russian].
36. **Zhang M., Li H., Zhang X., Hardacre D.** Review of the fatigue performance of stainless steel 316L parts manufactured by selective laser melting / *Proc. Int. Conf. Prog. Addit. Manuf.* 2016. Vol. F1290. P. 563 – 568.
37. **Zhang J., ZeiBig M., Dörfert R., et al.** Influence of laser beam scanning pattern and polar angle on the fatigue behavior of additively manufactured specimens made of steel 316L / *Mater. Sci. Eng. A*. 2023. Vol. 886. P. 145651. DOI: 10.1016/j.msea.2023.145651
38. **Qiu C., Adkins N. J. E., Attallah M. M.** Microstructure and tensile properties of selectively laser-melted and of HIPed laser-melted Ti-6Al-4V / *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 578. P. 230 – 239. DOI: 10.1016/j.msea.2013.04.099
39. **Saiz E., Tomsia A. P., Cannon R. M.** Ridging effects on wetting and spreading of liquids on solids / *Acta Mater.* 1998. Vol. 46. N 7. P. 2349 – 2361. DOI: 10.1016/S1359-6454(98)80016-5
40. **Sunder R., Porter W. J., Ashbaugh N. E.** Fatigue voids and their significance / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2002. Vol. 25. N 11. P. 1015 – 1024. DOI: 10.1046/j.1460-2695.2002.00565.x

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-68-75>

СОПРОТИВЛЕНИЕ МАЛОЦИКЛОВОМУ РАЗРУШЕНИЮ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ПРИ ОДНО- И ДВУХЧАСТОТНОМ РЕЖИМАХ НАГРУЖЕНИЯ

© Михаил Матвеевич Гаденин

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4; e-mail: safety@imash.ru

*Статья поступила 4 декабря 2023 г. Поступила после доработки 30 января 2024 г.
Принята к публикации 29 февраля 2024 г.*

Отмечено, что для большинства высоконагруженных агрегатов усталостное и длительное статическое повреждение развиваются в связи с повторными нагружениями с большими амплитудами напряжений и деформаций в упругой и упругопластической областях при ограниченном числе основных циклов и наложением на них с более высокими частотами динамических напряжений существенно меньшей величины. Это обуславливает наличие так называемых двухчастотных режимов нагружения. Показано, что в области повышенных и высоких температур, определяющих проявление температурно-временных эффектов в материале, существенными параметрами, от которых зависит процесс разрушения, становятся скорость и длительность деформирования. Эти параметры вводятся в базовое уравнение кривой усталости для определения долговечности через частоту и время нагружения. Результаты расчетно-экспериментальных исследований, выполненных на образцах из жаропрочного никелевого сплава при жестком режиме нагружения и высокой температуре, показали, что оценка прочности и долговечности в этом случае для одночастотного и двухчастотного режимов нагружения может быть выполнена на основе анализа деформационных параметров и диаграмм циклического упругопластического деформирования с использованием деформационно-кинетического критерия суммирования накапливаемых в материале повреждений. Экспериментально подтверждено наличие эффекта снижения долговечности при двухчастотном режиме нагружения и показана возможность оценки этого снижения на основе указанного критерия, а также по соответствующим зависимостям с введением в них параметров соотношений частот и амплитуд полной и накладываемой на основной процесс деформаций. Расчетные зависимости в рассматриваемом случае включают в себя данные, учитывающие температурные условия, частоту и длительность нагружения, что позволяет при оценке повреждения от низкочастотной и высокочастотной составляющих циклических деформаций учесть эффекты цикличности и времени нагружения, а также факторы наличия при таком нагружении переменного коэффициента асимметрии высокочастотных циклов двухчастотного режима в процессе высокотемпературного циклического упругопластического деформирования.

Ключевые слова: малоцикловое разрушение; одночастотный режим; двухчастотный режим; упругопластическое деформирование; повреждение; кривая усталости; деформационно-кинетический критерий суммирования повреждений; жаропрочный сплав.

LOW CYCLE FRACTURE RESISTANCE OF THE SUPERALLOY AT SINGLE- AND TWO-FREQUENCY MODES OF LOADING

© Mikhail M. Gadenin

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences. 4, Maly Kharitonievsky per., Moscow, 101990, Russia; e-mail: safety@imash.ru

Received December 4, 2023. Revised January 30, 2024. Accepted February 29, 2024.

Fatigue and long static damages to the majority of high-loaded units develop under repeated stresses and strains of large amplitudes in elastic and elastoplastic regions at a low number of the main cycles and superimposition of dynamic stresses of significantly smaller value with higher frequencies which results in the so-called two-frequency modes of loading. It is shown that in the region of elevated and high temperatures, which determine the manifestation of temperature and time effects in the material, parameters of

the rate and duration of deformation which enter the basic equation for determination of the fatigue life through the frequency and time of loading become the most significant parameters determining the fracture process. The results of theoretical and experimental study carried out on nickel superalloy specimens under a hard mode of loading and high temperatures have shown that estimation of the strength and fatigue life in this case for the single-frequency and two-frequency modes of loading can be performed on the basis of the analysis of strain parameters and diagrams of cyclic elastoplastic deformation using the deformation-kinetic criterion of summation of damages accumulated in the material. A decrease in the fatigue life under two-frequency mode of loading and the possibility of estimating it using the specified criterion and corresponding dependences with the introduction of the parameters of frequency/amplitude ratios of the strains (both full and that imposed on the main process) is experimentally proved. The calculated dependences include the parameters of temperature conditions, frequency and duration of loading which allows (when assessing damage from low-frequency and high-frequency components of cyclic strains) taking into account the effects of cyclicity and time of loading, as well as the existence of a variable coefficient of the asymmetry of high-frequency cycles of the two-frequency mode during high-temperature cyclic elastoplastic deformation.

Keywords: low cycle fracture; single-frequency mode; two-frequency mode; elastoplastic deformation; damage; fatigue curve; deformation-kinetic criteria of damage summation; superalloy.

Введение

Для значительного числа эксплуатируемых в области повышенных и высоких температур турбомашин, топливных агрегатов и их элементов, испытывающих наряду со штатной нагруженностью воздействие вибрационных и пульсационных нагрузок, в качестве критерия достижения предельного состояния для расчетов прочности и ресурса принимается сопротивление циклическому разрушению с учетом роли циклической, вибрационной и статической составляющих общей повреждаемости [1 – 5]. Для большинства указанных агрегатов усталостное и длительное статическое повреждения развиваются в связи с повторными нагружениями с большими амплитудами напряжений и деформаций при ограниченном числе основных циклов (до $10^3 - 10^4$) и наложением на них с более высокими частотами динамических напряжений существенно меньшей величины. Это обуславливает наличие так называемых двухчастотных режимов нагружения [1, 3, 5 – 7], что делает задачу по прогнозированию прочности и времени эксплуатации высоконагруженных ответственных агрегатов существенно более сложной. Возникает необходимость рассмотрения процессов развития циклических упругопластических деформаций в конструкционных материалах с анализом одновременного накопления как много- и малоцикловых усталостных, так и статических повреждений в их взаимодействии [8 – 13].

Одночастотное циклическое упругопластическое деформирование

Циклическое упругопластическое деформирование в условиях повышенных и высоких температур с частотой f и амплитудой деформации $e_a = \text{const}$ с разрушением в области малого числа

циклов (малоцикловая область) в общем случае может быть описано известным уравнением [1, 7]

$$2e_a = \left(\frac{\varepsilon_{t,\tau}}{Nf^{k-1}} \right)^\alpha + \frac{3,5(\sigma_B)_{t,\tau}}{E} \left(\frac{1}{Nf^{k-1}} \right)^{an_1} f^{k_1}, \quad (1)$$

где $2e_a$ — полный размах циклической деформации; $\varepsilon_{t,\tau}$ и $(\sigma_B)_{t,\tau}$ — предельная деформация статического разрыва и предел прочности при рассматриваемых температуре и длительности нагружения; k и k_1 — показатели степени, отражающие влияние температуры; α — показатель степени кривой усталости, также зависящий от температуры; n_1 — показатель упрочнения диаграммы деформирования. Показатель n_1 позволяет осуществить переход от размаха напряжений $\Delta\sigma$ к размаху упругой деформации [7]:

$$2e_a = \frac{\Delta\sigma}{E} = \frac{AC^{n_1}}{E} N_p^{-an_1} f^{an_1(1-k)+k_1},$$

$$A = \frac{3,5\sigma_B}{\varepsilon^{an_1}}, \quad C = \varepsilon^\alpha. \quad (2)$$

Выражение (1) через входящие в него частоту нагружения f и величины $\varepsilon_{t,\tau}$ и $(\sigma_B)_{t,\tau}$, зависящие от времени, позволяет учесть длительность процесса нагружения и изменение при этом свойств материала, как правило, таких как пластичность $\varepsilon_{t,\tau}$ и предел прочности $(\sigma_B)_{t,\tau}$.

Изменения величин предельной истинной деформации статического разрыва $\varepsilon_{t,\tau}$ и предела прочности $(\sigma_B)_{t,\tau}$ в рассматриваемых условиях определяются известными степенными зависимостями:

$$\Psi_{t,\tau} = \Psi_{t,0} \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^{m_\Psi^t}, \quad (\sigma_B)_{t,\tau} = (\sigma_B)_{t,0} \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^{m_{\sigma_B}^t}, \quad (3)$$

где $\Psi_{t,0}$ и $(\sigma_B)_{t,0}$ — относительное поперечное сужение и предел прочности при статическом раз-

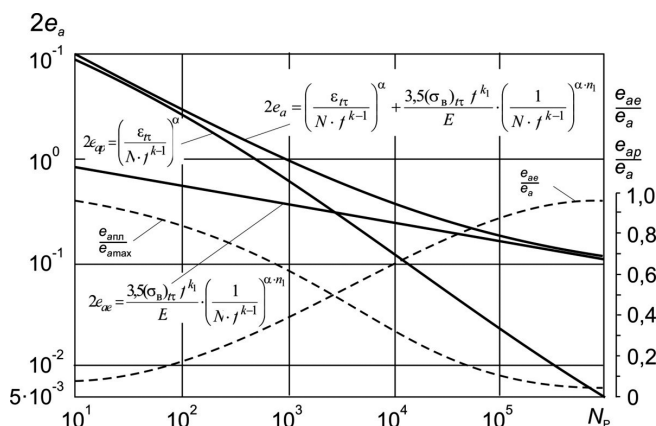


Рис. 1. Расчетные кривые усталости и ее отдельные составляющие по упругой и пластической деформациям, а также соотношение между ними

Fig. 1. Calculated fatigue curves and their components of elastic and plastic strains

рыве при температуре t и времени нагружения τ_0 ; m_ψ^t и $m_{\sigma_B}^t$ — соответствующие показатели степени [7].

Наличие повышенных и высоких температур, обуславливающих проявление температурно-временных эффектов, является существенным фактором, определяющим процесс разрушения. При этом скорость и длительность деформирования становятся основными параметрами, которые вводятся в базовое уравнение для определения долговечности (1) через частоту нагружения f , связь которой с временем деформирования τ и условиями нагружения может быть представлена в виде зависимости Эккеля как

$$f^k \tau_p = C_1, \quad (4)$$

где k — показатель степени, зависящий от температуры; C_1 — постоянная, являющаяся приведенным числом циклов до разрушения при заданном уровне деформации. Фактическая долговечность в этом случае при времени до разрушения τ_p составит

$$N_p = f \tau_p. \quad (5)$$

С увеличением числа циклов до разрушения (уменьшением амплитуд циклических деформаций) существенную роль в повреждении материала в соответствии с деформационно-кинетическим критерием [7, 13, 14] наряду с пластической составляющей циклической деформации, характеризующей первым членом правой части уравнения (1), начинает играть также и ее упругая составляющая, представленная вторым членом этого уравнения (рис. 1).

Рассмотренный выше подход к анализу достижения предельного состояния в процессе экс-

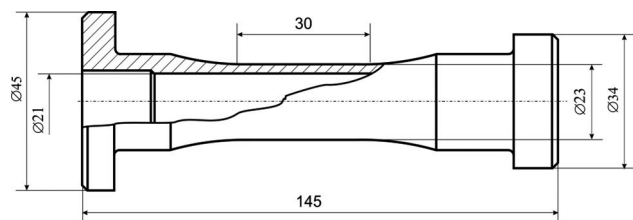


Рис. 2. Форма образца для проведения экспериментальных исследований

Fig. 2. The shape of a specimen for experimental studies

плуатации и определению числа циклов до разрушения в процессе циклического упругопластического деформирования использован при расчетно-экспериментальном анализе сопротивления малоциковому нагружению жаропрочного никелевого сплава ЭИ-698 (ХН73МБТЮ, $\sigma_B = 1130$ МПа) при жестком режиме нагружения ($e_a = \text{const}$) и температуре $t = 600$ °С. При этом использованы ранее полученные данные о сопротивлении его малоциковому нагружению с анализом кинетики диаграмм циклического деформирования [15]. В целях дальнейших исследований на электрогидравлической испытательной установке [16] проведена серия испытаний изготовленных из этого сплава образцов трубчатой формы (рис. 2) при жестком режиме нагружения с частотой $f = 1$ цикл/мин. Такая форма образца в [16] позволяла расположить внутри него дисилицидмолибденовый нагреватель для нагрева, а также разместить на его наружной поверхности специальный деформометр для измерения продольных деформаций в процессе нагружения непосредственно на рабочей базе образца.

Полученные в процессе проведенных испытаний результаты представлены в виде соответствующих кривых усталости (рис. 3) по параметрам размаха упругопластической деформации $2e_a = 2e_{ap} + 2e_{ae}$ (1), а также размаху пластической деформации $2e_{ap}$ (первый член уравнения (1)) (2) и размаху упругой деформации $2e_{ae}$ (второй член этого уравнения) (3). Точки на рис. 3 — соответствующие экспериментальные данные по полному размаху деформации (круглые темные), по размахам ее пластической (треугольные светлые) и упругой (круглые светлые) составляющих.

Как видно из рис. 3, результирующая кривая 1, вычисленная по уравнению (1), удовлетворительно описывает основные экспериментальные результаты по циклическому упругопластическому деформированию сплава ЭИ-698 при $t = 600$ °С, показанные круглыми темными точками, включая и величину истинной деформации статического разрушения (при $N = 1$).

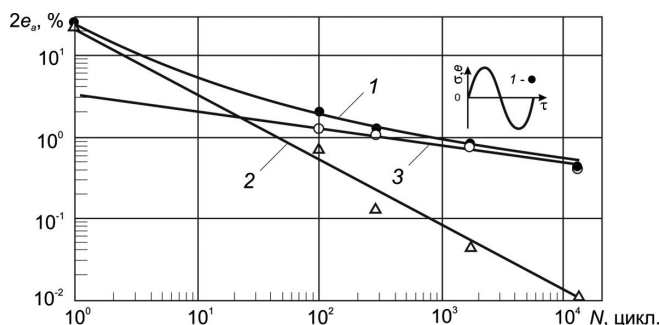


Рис. 3. Кривые малоциклового усталости сплава ЭИ-698 при $t = 600\text{ °C}$ по параметрам размаха упругопластической деформации (1), а также размахам ее пластической (2) и упругой (3) составляющих с представленными экспериментальными данными

Fig. 3. Low cycle fatigue curves for EI-698 alloy at $t = 600\text{ °C}$ for the range of an elastoplastic strain (1), and ranges of plastic (2) and elastic (3) components with the experimental data

Двухчастотное нагружение с переменной асимметрией наложенных циклов

Для оценки сопротивления малоциклового разрушению сплава ЭИ-698 при воздействии дополнительной высокочастотной нагрузки, характерной для условий реальной эксплуатации подобных материалов [1–4, 9], проведены циклические испытания при двухчастотном режиме жесткого нагружения. Частота основной малоциклового нагрузки при этом составляла 1 цикл/мин, а дополнительно накладываемой — 30 Гц, в результате чего соотношение частот $f_2/f_1 = 1800$. Испытания проводились при температуре $t = 600\text{ °C}$ и поддержании постоянной низкочастотной деформации. Уровень высокочастотной деформации $e_{a2} = 0,065\%$, что составляло 9–15 % от амплитуды суммарной деформации, а уровень суммарной деформации для обеспечения сопоставимости принимался равным проведенным ранее одночастотным испытаниям при $t = 600\text{ °C}$ (см. рис. 3). Результаты эксперимента показали, что для исследуемого сплава ЭИ-698 при наличии высокочастотной деформации имеет место снижение долговечности по сравнению с одночастотным нагружением при равных с ним размахах суммарной деформации (рис. 4). Так, кривая малоциклового усталости 1 при одночастотном нагружении проведена по экспериментальным точкам и уравнению (1), а кривая 2 долговечности в исследованном диапазоне чисел циклов построена при двухчастотном нагружении с нанесенными на нее соответствующими экспериментальными точками. Из рис. 4 видно, что при равных размахах упругопластической деформации $2e_a$ долговечность при двухчастотном нагружении в 2–5 раз ниже, чем при одночастотном.

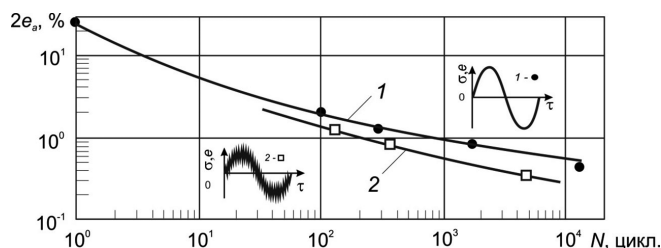


Рис. 4. Кривые усталости для одночастотного (1) и двухчастотного (2) режимов

Fig. 4. Fatigue curves for single-frequency (1) and two-frequency (2) modes

При двухчастотном режиме жесткого нагружения повреждения в материале накапливаются от упругопластической деформации в низкочастотных циклах и от высокочастотной деформации, действующей на различных уровнях среднего (низкочастотного) напряжения. В этом случае предложено полагать, что эффект повреждения за один низкочастотный цикл создается суммарной деформацией e_a и дополнительно высокочастотной деформацией e_{a2} . В упрощенном подходе отнесение обеих этих компонент к одной и той же кривой усталости с постоянным показателем m как для области малоциклового усталости при значительных амплитудах суммарной деформации, так и для малых по сравнению с ними амплитуд e_{a2} (малые уровни наложенных деформаций) нельзя полагать оправданным, так как для областей $N_p < 10^3$ и $N_p > 10^4$ наклон кривых усталости в большинстве случаев оказывается различным (см. рис. 1 и 3), при этом также не учитывается асимметрия высокочастотных циклов нагружения [6–8, 13, 17]. Применительно к рассматриваемым режимам двухчастотного нагружения учет отмеченных выше условий обязателен, поэтому принимаем положение о линейном суммировании повреждений d_{f1} от полного размаха упругопластической низкочастотной составляющей и d_{f2} — от высокочастотной $2e_{a2}$ составляющей деформаций. Суммарное повреждение [6, 18]

$$d_{\Sigma} = d_{f1} + d_{f2}, \quad (6)$$

при этом d_{f1} определяется так же, как и при одночастотном жестком нагружении с размахом деформации $2e_a$ и частотой $f = f_1$, равной частоте низкочастотного нагружения.

Высокочастотное нагружение с частотой f_2 и амплитудой деформации $e_{a2} = \text{const}$ будет рассматриваться уже как асимметричное с изменяющимся во времени коэффициентом асимметрии r . Согласно известным предложениям асимметрия нагружения может быть учтена для пластической составляющей деформации путем вычитания из

характеристики располагаемой пластичности материала $\varepsilon_{t,\tau}$ амплитуды средней пластической деформации цикла $0,5\delta_m = 0,5\delta_N(1+r)/(1-r)$: $\varepsilon_{t,\tau} - 0,5\delta_N(1+r)/(1-r)$. Для упругой составляющей циклической деформации асимметрия нагружения учитывается выражением типа Гудмана $\phi(r) = [1 + \chi(1+r)/(1-r)]^{-1}$, в котором коэффициент χ представляет собой отношение предела усталости к пределу прочности в рассматриваемых условиях. Тогда уравнение кривой усталости асимметричного высокочастотного нагружения на основе (1) будет выражено в следующем виде:

$$2e_{a2} = \left(\frac{\varepsilon_{t,\tau} - 0,5\delta_N \frac{1+r}{1-r}}{N^* f_2^{k-1}} \right)^\alpha + \frac{3,5(\sigma_B)_{t,\tau} f_2^{k_1}}{E_t} \left(\frac{1}{N^* f_2^{k-1}} \right)^{\alpha n_1} \left(\frac{1}{1 + \chi \frac{1+r}{1-r}} \right), \quad (7)$$

где N^* — расчетное число циклов до разрушения при высокочастотном асимметричном нагружении. Коэффициент асимметрии r при изменении низкочастотного напряжения σ_1 по закону, близкому к синусоидальному, может быть представлен как функция числа высокочастотных циклов:

$$r(n^*) = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} = \frac{\sigma_1 \sin\left(\frac{2\pi}{f_2/f_1} n^*\right) - \sigma_2}{\sigma_1 \sin\left(\frac{2\pi}{f_2/f_1} n^*\right) + \sigma_2}. \quad (8)$$

Тогда повреждение от высокочастотной составляющей деформации, накопленное к моменту разрушения, с учетом зависимостей (7) и (8) определяется как

$$d_{f2} = \int_0^{N_p^*} \frac{1}{N^*[e_{a2}, t, \tau, r(n^*)]} dn^*, \quad (9)$$

а полное повреждение при двухчастотном жестком нагружении в соответствии с (6) составляет

$$d_\Sigma = \int_0^{N_p} \frac{1}{N[e_a, t, \tau]} dn + \int_0^{N_p^*} \frac{1}{N^*[e_{a2}, t, \tau, r(n^*)]} dn^*, \quad (10)$$

причем долговечности по низкой (N_p) и высокой (N_p^*) частотам, а также текущие значения соответствующих чисел циклов нагружения связаны

между собой очевидными соотношениями: $N_p = N_p^* f_1/f_2$ и $n = n_p^* f_1/f_2$.

Уравнение (7) является общим для асимметричного упругопластического жесткого деформирования. В случае малых амплитуд деформаций высокочастотного деформирования, соответствующих числу циклов до разрушения $N_p^* > 10^5 - 10^6$, как это и имеет место в данных исследованиях, величина первого члена в зависимости (7) не превышает 5 % от величины второго члена (см. рис. 1).

В силу изложенного, а также того, что предлагаемое допущение идет в запас долговечности, для частного случая малых амплитуд высокочастотной деформации первый член в выражении (7) можно исключить, тогда уравнение кривой усталости высокочастотного асимметричного деформирования в области больших долговечностей примет вид

$$2e_{a2} = \frac{3,5(\sigma_B)_{t,\tau} f_2^{k_1}}{E_t} \left(\frac{1}{N^* f_2^{k-1}} \right)^\beta \left(\frac{1}{1 + \chi \frac{1+r}{1-r}} \right). \quad (11)$$

Экспериментальная проверка выражения (11), в котором $\beta = \alpha n_1$, выполненная при асимметричном нагружении образцов с частотой $f_2 = 30$ Гц и с постоянной амплитудой высокочастотных напряжений $\sigma_2 = 65$ МПа = const ($e_{a2} = 0,045$ %), как и в испытаниях при двухчастотном режиме, показала, что расчетная кривая соответствует опытным данным. В этом случае, как и ранее для низкочастотного малоциклового нагружения, коэффициенты, входящие в выражение (11), $k = 0,42$ и $k_1 = 0,01$.

С учетом вышеизложенного при исследуемых режимах двухчастотного нагружения, когда коэффициент асимметрии высокочастотных циклов, как следует из схемы двухчастотного режима нагружения (рис. 5, а) и диаграммы (осциллограммы) деформирования при таком режиме (рис. 5, б), является переменной величиной, повреждение d_{f2} может быть определено в соответствии с зависимостями (8), (9) и (11) следующим образом:

$$d_{f2} = \int_0^{N_p^*} \left\{ \frac{1,75(\sigma_B)_{t,\tau} f_2^{k_1 - \beta(k-1)}}{E_t e_{a2} \left[1 + \chi \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \sin\left(\frac{2\pi}{f_2/f_1} n^*\right) \right]} \right\}^{\frac{1}{\beta}} dn^*. \quad (12)$$

Полученный интеграл (12) через элементарные функции не выражается, поэтому его вычисляли одним из численных методов приближенного интегрирования. Причем в этом случае соглас-

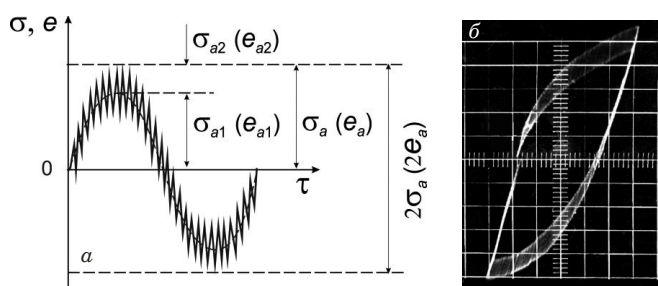


Рис. 5. Двухчастотный режим нагружения (а) и регистрируемая диаграмма деформирования при отношении частот $f_2/f_1 = 1800$ (б)

Fig. 5. Two-frequency mode of loading (a), and the recorded deformation diagram at the frequency ratio $f_2/f_1 = 1800$ (b)

но нормативному расчету при сжимающем среднем напряжении цикла ($\sigma_1 < 0$) принимали коэффициент асимметрии $r = -1$.

Результаты суммирования повреждений согласно выражению (10) с учетом (7) и (12) при одночастотном и двухчастотном режимах нагружения согласуются с соответствующими экспериментальными данными (см. рис. 4).

Эффект снижения двухчастотной долговечности N_2 по сравнению с эквивалентной по нагруженности одночастотной долговечностью N_1 может быть определен также по величинам соотношения частот и амплитуд высокочастотной и низкочастотной составляющих процесса нагружения в виде [5, 19, 20]

$$N_1 = N_2 \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^{k_N(e_{a2}/e_a)} \quad \text{или} \quad N_1 = N_2 \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^{k_N(\sigma_{a2}^*/\sigma_a^*)}, \quad (13)$$

где e_{a2} и σ_{a2}^* , а также e_a и σ_a^* — амплитудные значения высокочастотных деформаций и соответствующих им условных упругих напряжений ($\sigma_{a2}^* = e_{a2}E$, $\sigma_a^* = e_aE$, E — модуль упругости), а также их суммарные (вместе с низкочастотными) величины соответственно.

Выражения (13) предполагают наличие линейной (отображаемой прямой линией в полулогарифмических координатах) зависимости между логарифмом отношения N_1/N_2 и отношением e_{a2}/e_a (σ_{a2}^*/σ_a^*). Приведенные на рис. 6 данные для сплава ЭИ-698 при $t = 600$ °С показывают, что соответствующая этой зависимости прямая линия в полулогарифмических координатах $N_1/N_2 - e_{a2}/e_a$ для двухчастотного режима со значением характеризующего тип материала коэффициента $k_N = 1,37$ удовлетворительно согласуется с опытными данными.

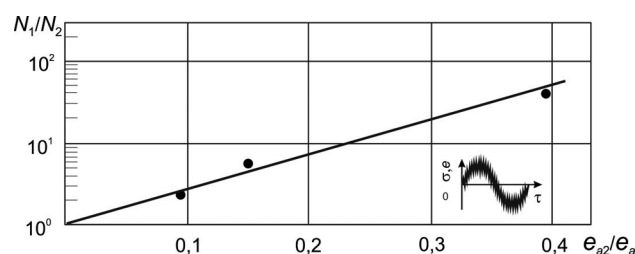


Рис. 6. Изменение долговечности при двухчастотном малоцикловом нагружении относительно равного по амплитуде суммарной деформации одночастотного режима

Fig. 6. Change in the fatigue life under two-frequency low cycle loading in comparison with the single-frequency mode equal in the amplitude of the total strain

Однако следует отметить, что эмпирические выражения (13) удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным лишь при относительно малых значениях отношения e_{a2}/e_a , не превышающих $e_{a2}/e_a \approx 0,2 - 0,3$, после чего расчетное значение снижения долговечности оказывается завышенным. При превышении показателя степени в этих выражениях $k_N(e_{a2}/e_a)$ определенного «критического» значения, зависящего от типа материала и условий нагружения, результаты вычислений могут оказаться некорректными, что требует введения соответствующих ограничений на использование этих выражений.

Заключение

Таким образом, оценка сопротивления малоциклового разрушению деталей из сплава ЭИ-698 при $t = 600$ °С в условиях одночастотного и двухчастотного режимов нагружения в общем случае может быть выполнена на основе анализа напряженно-деформированных состояний высоконагруженных элементов энергоагрегатов, деформационных параметров процесса нагружения и диаграмм циклического упругопластического деформирования с привлечением соответствующих деформационных критериев суммирования повреждений и условий достижения предельных состояний [1 – 8, 11 – 14, 21]. Расчетные зависимости в рассматриваемом случае включают в себя параметры, учитывающие температурные условия, частоту и длительность деформирования, что позволяет при оценке повреждения от низкочастотной и высокочастотной составляющих циклических деформаций учесть эффекты числа циклов и времени нагружения, а также фактор переменного коэффициента асимметрии высокочастотных циклов двухчастотного режима и изменение механических свойств материала во времени в области высоких температур.

Для оценки сопротивления малоцикловому разрушению конструкционного материала — сплава ЭИ-698, используемого для ряда турбома-

шин, топливных агрегатов и их элементов, в диапазоне рабочих температур до $t = 600^\circ\text{C}$ с применением уравнения (1) определены входящие в это уравнение параметры соответствующих кривых усталости. Показаны эффект снижения долговечности при двухчастотном режиме нагружения и возможность оценки этого снижения на основе деформационно-кинетического критерия суммирования повреждений в виде выражения (10) с использованием (13) — по входящим в них соотношениям частот складываемых синусоидальных процессов и соотношениям амплитуд полных и накладываемых на основной процесс деформаций или условных упругих напряжений.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда. Проект 20-19-00769-П.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прочность и ресурс ЖРД. Серия «Исследование напряжений и прочности ракетных двигателей». — М.: Наука, 2011. — 525 с.
2. Напряженно-деформированные состояния ЖРД. Серия «Исследования напряжений и прочности ракетных двигателей». — М.: Наука, 2013. — 646 с.
3. Локальные критерии прочности, ресурса и живучести авиационных конструкций. Серия «Исследования прочности, ресурса и безопасности летательных аппаратов». — Новосибирск: Наука, 2017. — 600 с.
4. Прикладные задачи конструкционной прочности и механики разрушения технических систем / Отв. ред. В. В. Москвичев. — Новосибирск: Наука, 2021. — 796 с.
DOI: 10.7868/978-5-02-038832-1
5. Исследования и обоснование прочности и безопасности машин. К 300-летию Российской академии наук, 85-летию Института машиноведения РАН / Под ред. Н. А. Махутова, Ю. Г. Матвиенко, А. Н. Романова. — М.: МГОФ «Знание», 2023. — 832 с.
6. Гаденин М. М. Исследование повреждаемости и долговечности при одно- и двухчастотных режимах нагружения на основе деформационных и энергетических подходов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 6. С. 44 – 52.
7. Махутов Н. А. Прочность и безопасность. Фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
8. Махутов Н. А., Гаденин М. М., Юдина О. Н. Анализ циклической прочности технических систем при сложных режимах эксплуатационного нагружения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Том 89. № 10. С. 55 – 62.
DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-10-55-62
9. Зинин А. В., Бычков Н. Г., Першин А. В. и др. Термоциклическая прочность жаропрочного сплава и кинетика накопления повреждений при наложении вибрационных нагрузок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 53 – 55.
10. Гаденин М. М. Особенности кинетики диаграмм циклического упругопластического деформирования при наличии в циклах выдержек и наложении на них переменных напряжений / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 12. С. 46 – 53.
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-12-46-53
11. Makhutov N. A., Gadenin M. M., Reznikov D. O. Assessment of extreme thermo-mechanical states of engineering systems under operating loading conditions / Acta Mechanica. 2021. Vol. 5. N 232. P. 1829 – 1839.
DOI: 10.1007/s00707-020-02920-3
12. Лепов В. В. Надежность и ресурс технических систем в экстремальных условиях эксплуатации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 6. С. 36 – 39.
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-6-36-39
13. Махутов Н. А., Гаденин М. М. Исследование обобщенных кривых статического и циклического деформирования, повреждения и разрушения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 5. С. 46 – 55.
DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-46-55
14. Mahutov N. A., Morozov E. M., Gadenin M. M., et al. Coupled thermo-mechanical analysis of stress-strain response and limit states of structural materials taking into account the cyclic properties of steel and stress concentration / Continuum Mechanics and Thermodynamics. 2023. Vol. 35. N 4. P. 1535 – 1545. DOI: 10.1007/s00161-022-01160-1
15. Гаденин М. М. Расчетно-экспериментальный анализ сопротивления малоциклового деформированию жаропрочного сплава / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 9. С. 61 – 68.
DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-61-68
16. Прочность, ресурс, живучесть и безопасность машин / Отв. ред. Н. А. Махутов. — Изд. 2-е. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2019. — 576 с.
17. Когаев В. П. Расчеты на прочность при напряжениях, переменных во времени. — М.: Машиностроение, 1993. — 364 с.
18. Гаденин М. М. Исследование закономерностей сопротивления деформированию и накопления повреждений при нерегулярном малоцикловом нагружении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 11. С. 55 – 63.
DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-11-55-63
19. Гаденин М. М. Исследование влияния соотношения амплитуд деформаций при двухчастотном циклическом нагружении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 12. С. 50 – 56.
DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-50-60
20. Гаденин М. М. Расчетно-экспериментальная оценка роли соотношения частот в изменении долговечности при двухчастотных режимах деформирования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. I. С. 64 – 71.
DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-64-71
21. Махутов Н. А., Гаденин М. М. Расчетно-экспериментальное моделирование напряженно-деформированных состояний высоконагруженных элементов энергоагрегатов / Вычислительные технологии. 2023. Т. 28. № 4. С. 28 – 44.
DOI: 10.25743/ICT.2023.28.4.004

REFERENCES

1. Strength and resource of liquid-fuel rocket engines. The series “Researches of rocket engines stresses and strength”. — Moscow: Nauka, 2011. — 525 p. [in Russian].
2. Stress-strain states of a liquid-fuel rocket engine. The series “Researches of Stresses and Strength of Rocket Engines”. — Moscow: Nauka, 2013. — 646 p. [in Russian].
3. Local criteria of strength, life-time and survivability of aviation structures. The series “Researches of Strength, Life-time and Safety of Aircraft”. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 600 p. [in Russian].
4. Applied problems of a structural integrity and fracture mechanics of technical systems / V. V. Moskvichev, Ed. — Novosibirsk: Nauka, 2021. — 796 p. [in Russian].
DOI: 10.7868/978-5-02-038832-1
5. Researches and justification of strength and safety of machines. To the 300 anniversary of the Russian Academy of Sciences, to the 85 anniversary of the Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences / N. A. Makhutov,

- Yu. G. Matviyenko, A. N. Romanov, Eds. — Moscow: MGOF “Znanie”, 2023. — 832 p [in Russian].
6. **Gadenin M. M.** Damage and life-time research of the structures in conditions of single and two-frequency loading modes using strain and energy approaches / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2017. Vol. 83. N 6. P. 44 – 52 [in Russian].
 7. **Makhutov N. A.** Strength and safety. Fundamental and applied researches. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
 8. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Yudina O. N.** Analysis of the cyclic strength of technical systems in conditions of complex operation loading / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 88. N 10. P. 55 – 62 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-10-55-62
 9. **Zinin A. V., Bychkov N. G., Perchin A. V., et al.** Thermal cyclic strength of zhs6u superalloy and kinetics of damage accumulation under the impact of vibration loads / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2017. Vol. 83. N 2. P. 53 – 55 [in Russian].
 10. **Gadenin M. M.** Specificities of the kinetics of the cyclic elastoplastic deformation diagrams at dwells in cycles and superimposition of variable stresses on them / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2020. Vol. 86. N 12. P. 46 – 53 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-12-46-53
 11. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Reznikov D. O.** Assessment of extreme thermo-mechanical states of engineering systems under operating loading conditions / *Acta Mechanica.* 2021. Vol. 5. N 232. P. 1829 – 1839. DOI: 10.1007/s00707-020-02920-3
 12. **Lepov V. V.** The reliability and lifetime of engineering systems in extreme operation conditions / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2020. Vol. 86. N 6. P. 36 – 39 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-6-36-39
 13. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Study of the generalized curves of the static and cyclic deformation, damage and fracture / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 5. P. 46 – 55 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-46-55
 14. **Mahutov N. A., Morozov E. M., Gadenin M. M., et al.** Coupled thermo-mechanical analysis of stress-strain response and limit states of structural materials taking into account the cyclic properties of steel and stress concentration / *Continuum Mechanics and Thermodynamics.* 2023. Vol. 35. N 4. P. 1535 – 1545. DOI: 10.1007/s00161-022-01160-1
 15. **Gadenin M. M.** Computation and experimental analysis of the resistance of superalloys to low cycle deformations / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 9. P. 61 – 68 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-61-68
 16. Strength, life-time, survivability and safety of machines. 2nd edition / N. A. Makhutov, Ed. — Moscow: Knizhniy Dom “LIBROKOM”. 2019. — 576 p. [in Russian].
 17. **Kogaev V. P.** Strength computations at stresses, variable in time. — Moscow: Mashinostroenie, 1993. — 364 p. [in Russian].
 18. **Gadenin M. M.** Study of the regularities of resistance to deformation and damage accumulation under irregular low cycle loading / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 11. P. 55 – 63 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-11-55-63
 19. **Gadenin M. M.** Study of the effect of strain amplitude ratio at two-frequency cyclic loading / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 12. P. 50 – 56 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-50-60
 20. **Gadenin M. M.** Calculation-and-experimental estimation of the role of the frequency ratio in changing the endurance at two-frequency deformation modes / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 1. Part I. P. 64 – 71 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-64-71
 21. **Mahutov N. A., Gadenin M. M.** Computation and experimental modelling of stress-strain states of high-loaded parts of power units / *Computational Technologies.* 2023. Vol. 28. N 4. P. 28 – 44 [in Russian]. DOI: 10.25743/ICT.2023.28.4.002

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-76-83>

ОЦЕНКА ОШИБКИ ИЗМЕРЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ МЕТОДОМ СВЕРЛЕНИЯ ОТВЕРСТИЙ

© **Антон Дмитриевич Монахов***, **Дмитрий Владимирович Гриневич**,
Николай Олегович Яковлев

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; *e-mail: a.d.monakhov@yandex.ru

*Статья поступила 20 октября 2023 г. Поступила после доработки 14 декабря 2023 г.
Принята к публикации 28 декабря 2023 г.*

Разработана конфигурация образца с заданным по глубине распределением остаточных напряжений в целях отработки режимов исследования остаточных напряжений механическими и физическими методами. Способ формирования образца основан на неравномерном пластическом деформировании алюминиевой балки прямоугольного сечения по схеме чистого изгиба. Контроль деформированного состояния в процессе нагружения проводили на торцевой поверхности образца по полю нормальных деформаций, полученных с помощью системы корреляции цифровых изображений. Глубина пластически деформированного слоя составила 1,3 мм, получено симметричное относительно нейтральной оси образца напряженное состояние обратного знака. Теоретическое распределение остаточных напряжений, полученных в результате разгрузки пластически деформированного образца, определено по результатам численного расчета конечно-элементной модели с учетом физико-механических характеристик, упругопластического упрочнения, а также кривой деформирования в истинных координатах, полученной при одноосном растяжении элементарных образцов. Проведено исследование неоднородных по глубине остаточных напряжений методом сверления отверстий в соответствии с ASTM E837 на двух противоположных сторонах образца — областях растяжения при деформировании и сжатия. Контроль деформационного отклика в результате сверления фиксировали с помощью трехосевых тензометрических розеток. Результаты фактического измерения продольной компоненты остаточных напряжений были сопоставлены с их теоретическим распределением, полученным численным способом. Так, среднеквадратичная ошибка измерения остаточных напряжений относительно их теоретического распределения на образце из алюминиевого сплава достигает 18,7 МПа. Стоит отметить, что большие ошибки измерения зафиксированы на малых глубинах, для которых характерны небольшие значения деформаций, сопоставимые с величиной дробового шума.

Ключевые слова: остаточные напряжения; метод сверления отверстий; стандартный образец; пластическая деформация; метод конечных элементов.

EVALUATION OF THE ERRORS OF MEASURING RESIDUAL STRESSES BY THE HOLE DRILLING METHOD

© **Anton D. Monakhov***, **Dmitry V. Grinevich**, **Nikolai O. Yakovlev**

All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials, of National Research Center «Kurchatov Institute», 17, ul. Radio, Moscow, 105005, Russia; *e-mail: a.d.monakhov@yandex.ru

Received October 20, 2023. Revised December 14, 2023. Accepted December 28, 2023.

A sample configuration with a specified distribution of residual stresses in depth was developed to elaborate modes for studying residual stresses using mechanical and physical methods. The sample formation technique is based on non-uniform plastic deformation of an aluminum beam of rectangular cross section according to the pure bending scheme. The control of the deformed state during loading was performed on the end surface of the sample by the field of normal deformations obtained using a digital image correlation system. The depth of the plastically deformed layer was 1.3 mm. The theoretical distribution of residual stresses obtained as a result of unloading of a plastically deformed sample was determined from the results of a numerical calculation of a finite element model, with allowance for the physical and mechanical characteristics, elastic-plastic hardening, as well as the deformation curve in true coordinates obtained as a result of uniaxial tension on elementary samples. A study of residual stresses inhomogeneous in depth was carried out by drilling holes in accordance with ASTM E837 on two opposite sides of the sample: the region of tension under loading and the area of compression, respectively. The control of the deformation

response resulted from drilling was recorded using three-axis strain gauge rosettes. The results of the actual measurement of the longitudinal component of residual stresses were compared with their theoretical distribution obtained by a numerical method. The root-mean-square error in measuring residual stresses, relative to their theoretical distribution, for an aluminum alloy sample reaches 18.7 MPa. It should be noted that largest measurement errors were recorded at small depths, since they are characterized by small values of deformations comparable to the value of shot noise.

Keywords: residual stresses; hole drilling method; reference sample; plastic strain; finite element method.

Введение

Исследование остаточных напряжений получает все большее распространение в связи с развитием аддитивного производства [1 – 3]. Известно, что в результате технологических операций, основанных на неравномерных нагреве и охлаждении, в материале образуются остаточные напряжения [4 – 6]. Их величина в некоторых случаях может достигать предела текучести материала [4 – 6], что оказывает негативное влияние на эксплуатационные свойства изделия и может являться причиной отказа конструкции. Поэтому в ответственных деталях на разных этапах производства контролируют остаточные напряжения.

Контроль конечного изделия, как правило, проводят неразрушающим методом, основанным на дифракции рентгеновского излучения [7]. Метод позволяет исследовать распределения остаточных напряжений II и III родов в приповерхностных слоях изделий из металлических материалов.

В свою очередь, при промежуточном контроле для оценки распределения остаточных напряжений по глубине применяют метод сверления отверстий [8, 9]. По сравнению с другими разрушающими методами повреждения в результате сверления отверстия малы, а в некоторых случаях — незначительны. Несмотря на то, что метод стандартизирован ГОСТ 52891–2007 и ASTM E837–2020, погрешность результатов исследования определяется рядом факторов, таких как способ регистрации деформационного отклика, качество формирования отверстия, величины остаточных напряжений опыт оператора.

Таким образом, для отработки режимов исследований напряженного состояния необходимо разработать универсальный образец с заданным уровнем остаточных напряжений.

Существуют работы по верификации результатов измерения остаточных напряжений [10]. Однако применение известных образцов и установок в большинстве своем [11 – 16] ограничено целью их создания и не предполагает использования для верификации других методов исследования. Стоит отметить стандартный образец, пластически деформированный чистым изгибом [15, 16]. Данный способ отличается простотой, а полученный образец обладает четырьмя по-

верхностями с заданными распределениями остаточных напряжений: две поверхности с градиентом остаточных напряжений по толщине образца могут быть использованы для верификации метода, основанного на рентгеновской дифракции, а две другие поверхности с равномерным распределением напряжений, противоположных по знаку, — для верификации разрушающих методов.

Объект исследований

Верификацию результатов измерения остаточных напряжений методом сверления отверстий проводили на пластически деформированном образце в виде балки прямоугольного сечения с габаритными размерами $100 \times 5 \times 15$ мм из алюминиевого сплава марки В95Т2.

Физико-механические характеристики материала, а также диаграмму деформирования (рис. 1) определяли на аналогичном образце в исходном состоянии в результате испытания на растяжение.

По методике [17] расчетным способом находили участок упругопластического упрочнения в истинных координатах до предела прочности (рис. 2).

Как отмечено выше, остаточные напряжения в материале образца возникают в результате воздействия неравномерной пластической деформации. Исследуемый образец предварительно подвергали упругопластическому деформированию по схеме четырехточечного изгиба для создания в части его рабочего сечения пластических деформаций. При разгрузке из напряжений, рассчитанных по упругопластической модели (рис. 3, а), вычитали напряжения, рассчитанные по упругой модели (рис. 3, б), получая распределение остаточных напряжений по рабочему сечению образца (рис. 3, в).

Для создания остаточных напряжений изгибающий момент должен удовлетворять следующему неравенству [15, 18]:

$$M_e < M \leq M_p, \quad (1)$$

где $M_e = \sigma_{0,2} W_x = 20 \text{ Н} \cdot \text{м}$ — изгибающий момент, при котором все сечение образца работает в упругой области; $M_p = \sigma_{0,2} W_p = 30 \text{ Н} \cdot \text{м}$ — изгибающий момент, при котором все сечение об-

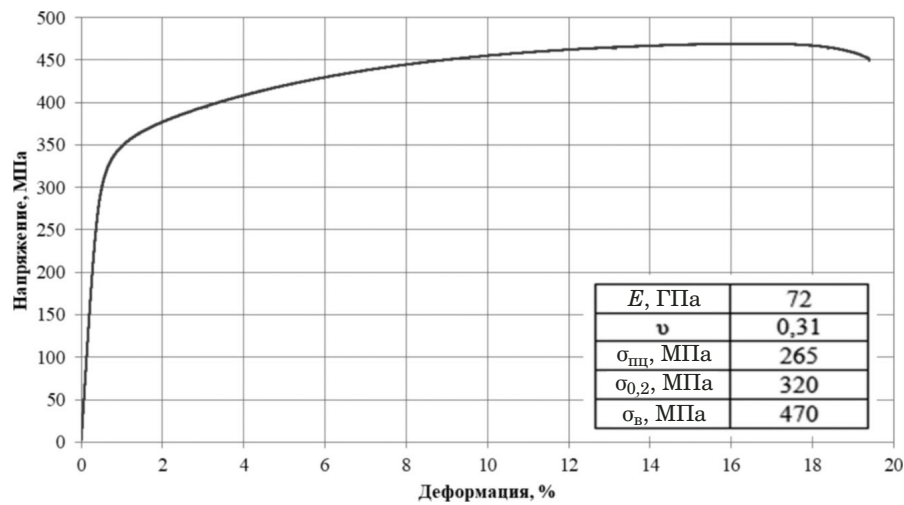


Рис. 1. Диаграмма деформирования образца из алюминиевого сплава марки В95Т2
Fig. 1. Deformation diagram of an aluminum alloy V95T2sample

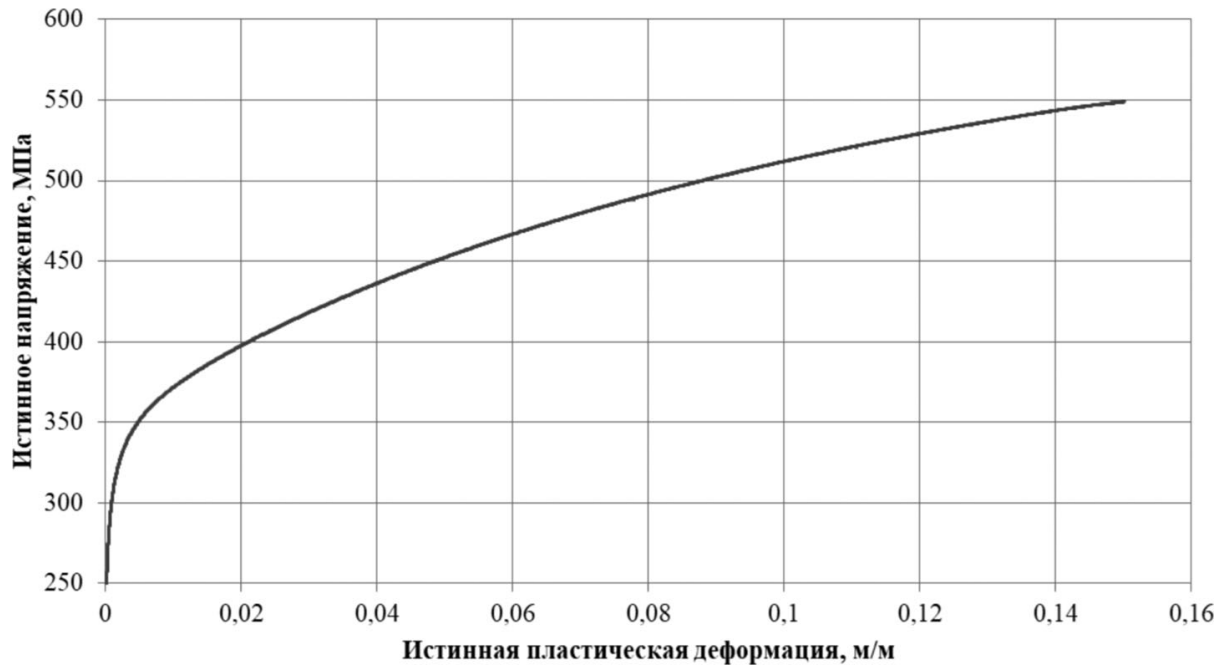


Рис. 2. Участок упругопластического упрочнения алюминиевого сплава марки В95Т2
Fig. 2. Section of elastoplastic hardening of aluminum alloy grade V95T2

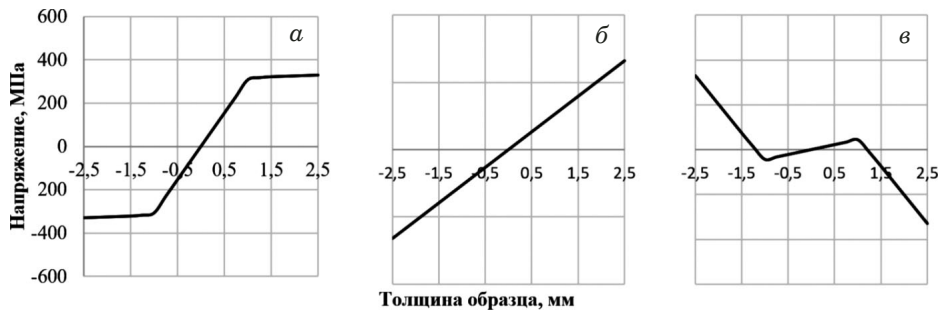


Рис. 3. Предполагаемое распределение упругопластических (а), упругих (б) и остаточных (в) напряжений по толщине образца
Fig. 3. Estimated distribution of stresses in depth of the sample: a — elastoplastic, b — elastic, c — residual

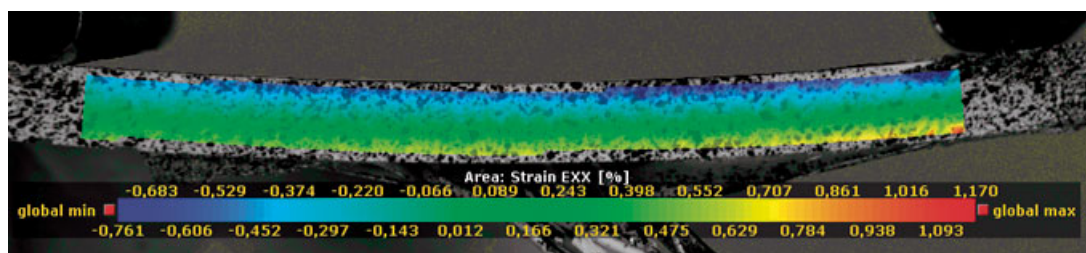


Рис. 4. Распределение продольной компоненты деформаций по рабочему сечению образца

Fig. 4. Distribution of the longitudinal component of strains over the working section of the sample

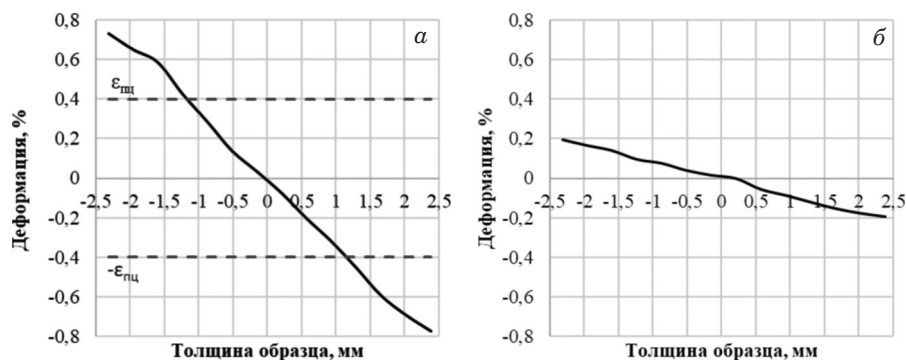


Рис. 5. Распределение упругопластических (а) и остаточных (б) деформаций по толщине образца

Fig. 5. Distribution of elastoplastic (a) and residual (b) deformations over the sample thickness

разца пластически деформировано ($W_x = bh^2/6$ — момент сопротивления сечения балки; $W_p = bh^2/4$ — пластический момент сопротивления сечения балки).

В процессе нагружения образца фиксировали распределение продольной компоненты деформаций с помощью системы корреляции цифровых изображений [19, 20]. Нагружение образца проводили до момента, когда распределение продольной компоненты деформации на не менее чем половине рабочего сечения образца превышало значения деформации, соответствующего пределу пропорциональности (0,4 %). Распределение продольной компоненты деформации по рабочему сечению образца в момент окончания нагружения показано на рис. 4. Распределения этой компоненты по поперечному сечению образца при нагружении представлено на рис. 5, а, а после разгрузки образца — на рис. 5, б. По представленным распределениям деформаций установлена глубина пластически деформированного слоя, которая составляет 1,3 мм. Не выявлено смещения нейтральной оси относительно центра тяжести образца как при нагружении, так и после разгрузки, что говорит о симметричности деформированного состояния. Максимальный изгибающий момент $M = 41,25 \text{ Н} \cdot \text{м}$ — неравенство (1) не выполняется, так как M_p рассчитан по модели идеально пластического тела и не учиты-

вает данные о деформационном упрочнении материала.

Для оценки распределения остаточных напряжений по толщине пластически деформированного образца построена конечно-элементная модель балки с учетом физико-механических характеристик исследуемого материала (см. рис. 1), а также данных о изотропном деформационном упрочнении [21] (см. рис. 2). Аналогично исследуемому образцу модель нагружалась по схеме четырехточечного изгиба нагрузкой, соответствующей изгибающему моменту $M = 41,25 \text{ Н} \cdot \text{м}$, с последующей разгрузкой. После разгрузки зафиксировано распределение продольной компоненты нормальных напряжений, которое представлено на рис. 6.

Методика испытания

Исследование распределения остаточных напряжений по глубине проводили методом сверления зондирующего отверстия на двух противоположных сторонах образца — в области растяжения при нагружении и области сжатия соответственно. Для учета остаточных напряжений, существовавших в образце до деформирования, сверление проводили также в области, не подверженной нагружению. Контроль деформационного отклика в процессе сверления осуществляли с помощью трехэлементной тензометрической ро-

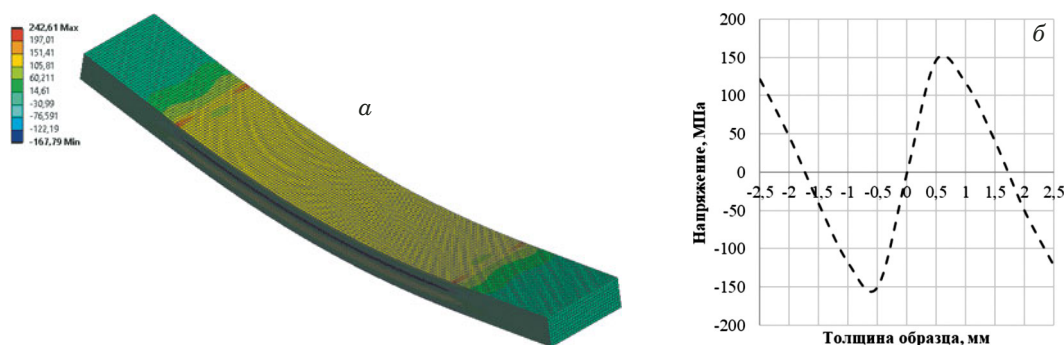


Рис. 6. Распределение продольной компоненты остаточных напряжений по поверхности (а) и толщине (б) модели
Fig. 6. Distribution of the longitudinal component of residual stresses over the surface (a) and in depth (b) of the model

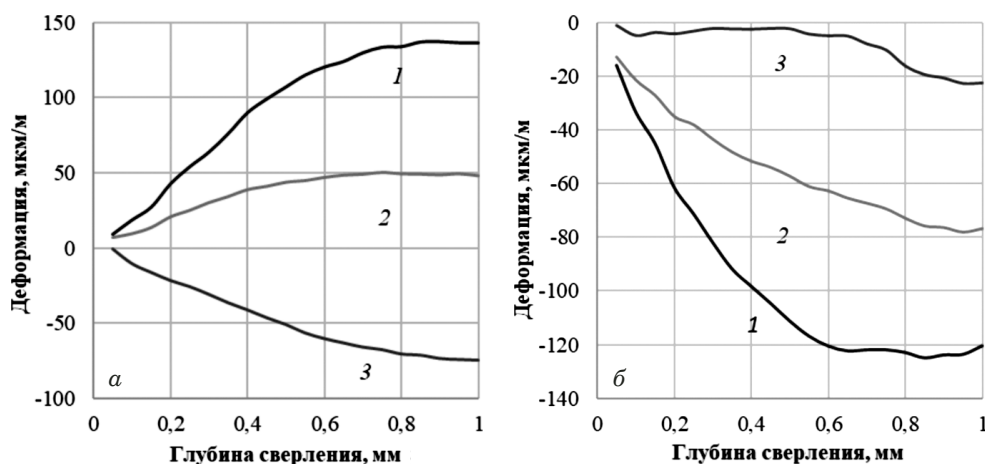


Рис. 7. Распределение деформаций по глубине сверления в области растяжения (а) и сжатия (б): 1, 2, 3 — номера тензорезисторов на тензометрической розетке
Fig. 7. Distribution of deformations in depth of drilling in the region of tension (a) and compression (b), where 1, 2, 3 are the numbers of strain gauges on the strain gauge rosette

зетки типа А с диаметром окружности 5,14 мм, по которой расположены центры датчиков. Тензорозетка была ориентирована вдоль нейтральной оси образца таким образом, чтобы нормальные компоненты измеряемых напряжений соответствовали главным.

Сверление отверстия проводили концевой фрезой с номинальным диаметром 1,6 мм с помощью воздушной турбины, обеспечивающей скорость вращения режущего инструмента около 400 000 об/мин, скорость подачи фрезы — 0,05 мм/мин. Сверление осуществляли в 50 шагов с глубиной шага 0,02 мм, конечная глубина отверстия составила 1 мм. На каждом шаге приращения глубины с помощью ранее установленной тензометрической розетки фиксировали высвободившиеся в результате сверления деформации. Распределение деформаций по глубине приведено на рис. 7.

После сверления были измерены фактические диаметры отверстий, а также фактические смещения отверстий относительно центра тензо-

метрической розетки — ΔX и ΔY соответственно. Для области растяжения фактический диаметр отверстия $d = 1,73$ мм, его смещения относительно центра $\Delta X = 0,01$ мм, $\Delta Y = 0,02$ мм, для области сжатия — $d = 1,67$ мм, $\Delta X = -0,04$ мм, $\Delta Y = 0,05$ мм.

По отношению фактической толщины образца к диаметру тензометрической розетки образец был классифицирован как «массивный». Пересчет высвободившихся в результате сверления деформаций в остаточные напряжения проводили по модели для неоднородного распределения остаточных напряжений по глубине исследования. Матрицы податливости были рассчитаны для описанных выше параметров исследования и скорректированы на величину фактического диаметра отверстия и его смещения относительно центра тензометрической розетки. Результаты расчета остаточных напряжений сглаживали методом регуляризации Тихонова. Испытания и обработку результатов измерений выполняли по ASTM E837. Из распределений остаточных на-

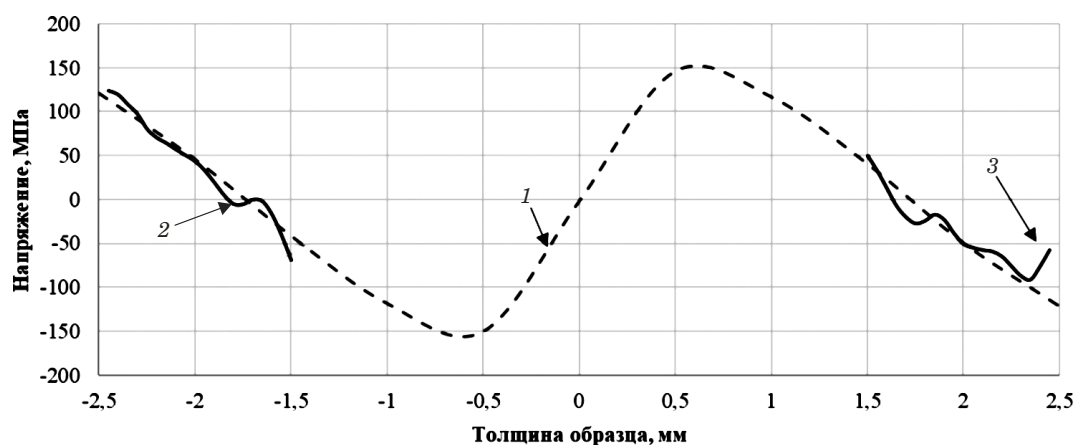


Рис. 8. Распределение продольной компоненты остаточных напряжений: 1 — теоретическое по толщине образца; 2 и 3 — измеренное для поверхностей сжатия и растяжения

Fig. 8. Distribution of the longitudinal component of residual stresses: 1 — theoretical (in depth of the sample); 2 — measured for the compression surface; 3 — measured for the tension surface

пряжений, полученных для поверхностей растяжения и сжатия образца, вычитали распределение остаточных напряжений, полученное для области, не испытывающей нагружение.

Обсуждение результатов

Результаты расчета продольной компоненты остаточных напряжений были нанесены на их теоретическое распределение по толщине образца, полученное в результате математического моделирования методом конечных элементов (рис. 8).

Затем рассчитывали абсолютные среднеквадратические ошибки измерения остаточных напряжений в областях растяжения и сжатия относительно их теоретического распределения:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\sigma_i - \hat{\sigma}_i)^2}, \quad (2)$$

где σ_i — напряжения на i -й глубине исследования, полученные методом сверления отверстий, МПа; $\hat{\sigma}_i$ — напряжения на i -й глубине исследования теоретического распределения остаточных напряжений, МПа; n — количество глубин измерений остаточных напряжений.

Проведенная оценка остаточных напряжений позволила правильно определить знак и тренд их распределения по толщине модельного образца. Для случая неоднородного распределения напряжений количественная оценка показала неплохую сходимость с проектными значениями. Так, абсолютная среднеквадратическая ошибка измерения остаточных напряжений относительно их теоретического распределения для области растяжения соответствует 18,7 МПа, а для области сжатия — 10,4 МПа. Наибольшие ошибки рас-

чета соответствуют малым глубинам исследования, так как зафиксированные шумы измерения деформации с амплитудой 0,5 мкм/м могут быть сопоставимы с измеренным значением деформации. Это оказывает большее влияние на результат расчета остаточных напряжений в приповерхностных слоях.

Заключение

Представлены конфигурация образца, а также методика его формирования с заранее известным распределением напряжений, позволяющая отрабатывать режимы исследования остаточных напряжений как механическими, так и физическими методами.

Проведена оценка ошибок измерения остаточных напряжений методом сверления зондирующего отверстия. Так, среднеквадратическая ошибка измерения остаточных напряжений на образце из алюминиевого сплава достигает 18,7 МПа. Большие ошибки измерения зафиксированы на малых глубинах измерения, для которых характерны небольшие значения деформаций.

Следует отметить, что ошибка измерения остаточных напряжений рассчитана относительно их теоретического распределения, в то время как погрешность самой модели в данной работе не определена. Для подтверждения теоретического распределения остаточных напряжений модели необходимо провести исследования на большей выборке образцов с применением других методов исследования остаточных напряжений, в том числе неразрушающих методов измерения.

Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н., Дынин Н. В., Бенариев И. и др. Изменение структуры и механических свойств при термической обработке алюминиевых сплавов типа ALSi10MG, полученных методом селективного лазерного сплавления / *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2022. № 10(808). С. 20 – 28. DOI: 10.30906/mitom-2022-10-20-28
2. Каблов Е. Н., Бакрадзе М. М., Громов В. И. и др. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) / *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1(58). С. 3 – 11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11
3. Медведев П. Н., Гуляев А. И. Анализ пространственного распределения трещин в жаропрочном никелевом сплаве, изготовленном по технологии СЛС / *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1(58). С. 12 – 18. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-12-18
4. Попов А. Л., Козинцев В. М., Челюбеев Д. А., Левитин А. Л. Метод отверстия в диагностике остаточных напряжений / *Прикладная математика и механика*. 2021. Т. 85. № 2. С. 210 – 238. DOI: 10.31857/S0032823521010069
5. Хлыбов А. А., Рябов Д. А., Минков К. А. Контроль остаточных напряжений в образцах из стали 5ХНМ акустическим методом / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 9. С. 30 – 36. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-30-36
6. Ноняк Д. В., Денисов И. В., Первухина О. Л. Влияние технологического цикла производства на изменение физико-механических характеристик биметалла со стыковым сварным соединением в плакирующем слое / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 7. С. 59 – 66. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-7-59-66
7. Luo Q. A modified X-ray diffraction method to measure residual normal and shear stresses of machined surfaces / *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022. Vol. 119. P. 3595 – 3606. DOI: 10.3390/lubricants10030037
8. Schajer G. S., Abraham C. Residual Stress Measurements in Finite-Thickness Materials by Hole-Drilling / *Experimental Mechanics*. 2014. Vol. 54. N 9. P. 1515 – 1522. DOI: 10.1007/s11340-014-9935-6
9. Монахов А. Д., Яковлев Н. О., Автаев В. В., Котова Е. А. Разрушающие методы определения остаточных напряжений (обзор) / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2021. № 9. Ст. 10. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-95-104
10. Монахов А. Д., Яковлев Н. О., Шершак П. В. Методы формирования образцов с искусственно созданным распределением остаточных напряжений (обзор) / *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 4(73). С. 122 – 132.
11. Valentini E., Benincasa A., Santus C. Bending test rig for validating the hole drilling method residual stress measure-

- ment / *Materials Science Forum*. 2014. Vols. 768 – 769. P. 150 – 157. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.768-769.150
12. Beghini M., Santus C., Valentini E., Benincasa A. Experimental verification of the hole drilling plasticity effect correction / *Materials Science Forum*. 2011. Vol. 681. P. 151 – 158. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.681.151
 13. Zhang B., Zhu J. Residual Stress Measurement of an Interference Fit Specimen Based on Moiré Interferometry and Hole-Drilling Method / *Optics*. 2015. N 4(3 – 1). P. 1 – 4. DOI: 10.11648/j.optics.s.2015040301.11
 14. Lefebvre F., Wasniewski E., Francois M. External reference samples for residual stress analysis by X-ray diffraction / *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 996. P. 221 – 227. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.996.221
 15. Гринченко М. И. Методы и технологии создания эталонного образца механических напряжений / *В мире неразрушающего контроля*. 2018. Т. 21. № 1. С. 31 – 35.
 16. Wang X. B. Residual Stress Distribution in Pure Bending Beam Subjected to Tensile Failure on One Side / *Materials Science Forum*. 2006. Vols. 524 – 525. P. 253 – 258. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.524-525.253
 17. Монахов А. Д., Гуляев М. М., Гладышева Н. Е. и др. Применение метода корреляции цифровых изображений для построения диаграмм деформирования в истинных координатах / *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023. № 29(3). С. 79 – 88. DOI: 10.17073/0021-3438-2023-3-79-88
 18. Валиуллин А. Х. Предельный упругопластический изгиб балки / *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15. № 2. С. 70 – 75.
 19. Sutton M. A., Orteu J.-J., Schreier H. W. Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements. — Columbia, SC, USA: University of South Carolina, 2009. — 322 p.
 20. Zabala J., Peñafiel R., Oscar S. On the Digital Image Correlation Technique / *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 49. Part 1. P. 79 – 84. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.07.476
 21. Букеткин Б. В., Жуков В. С., Ширшов А. А. Поперечный изгиб заготовки прямоугольного сечения при больших пластических деформациях / *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2022. № 2(122). DOI: 10.18698/2308-6033-2022-2-2150

REFERENCES

1. Kablov E. N., Dynin N. V., Benarieb I., et al. Changes in the structure and mechanical properties under heat treatment of ALSi10MG-type aluminum alloys obtained by selective laser melting / *Metalloved. Term. Obrab. Met.* 2022. N 10(808). P. 20 – 28 [in Russian]. DOI: 10.30906/mitom-2022-10-20-28
2. Kablov E. N., Bakradze M. M., Gromov V. I., et al. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE “VIAM” (review) / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2020. N 1(58). P. 3 – 11 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11
3. Medvedev P. N., Gulyaev A. I. Analysis of the spatial distribution of cracks in a heat-resistant nickel alloy manufactured using SLM technology / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2020. N 1(58). P. 12 – 18 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-12-18
4. Popov A. L., Kozintsev V. M., Chelyubeev D. A., Levitin A. L. Hole method in residual stress diagnostics / *Prikl. Matem. Mekh.* 2021. Vol. 85. N 2. P. 210 – 238 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0032823521010069
5. Khlybov A. A., Ryabov D. A., Minkov K. A. Acoustic control of the residual stresses in steel 5KhNM samples / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2020. Vol. 86. N 9. P. 30 – 36 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-30-36
6. Nonyak D. V., Denisov I. V., Pervukhina O. L. The influence of the technological cycle of production on the change in the physical and mechanical characteristics of bimetal with a butt welded joint in the cladding layer / *Indestr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 7. P. 59 – 66. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-7-59-66
7. Luo Q. A modified X-ray diffraction method to measure residual normal and shear stresses of machined surfaces / *The Inter-*

- national Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022. Vol. 119. P. 3595 – 3606. DOI: 10.3390/lubricants10030037
8. **Schajer G. S., Abraham C.** Residual Stress Measurements in Finite-Thickness Materials by Hole-Drilling / *Experimental Mechanics*. 2014. Vol. 54. N 9. P. 1515 – 1522. DOI: 10.1007/s11340-014-9935-6
 9. **Monakhov A. D., Yakovlev N. O., Avtaev V. V., Koto-va E. A.** Destructive methods for determining residual stresses (review) / *Tr. VIAM*. 2021. N 9. Art. 10. [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-95-104
 10. **Monakhov A. D., Yakovlev N. O., Shershak P. V.** Methods for the formation of objects with an artificially created residual stresses (review) / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2023. N 4(73). P. 122 – 132 [in Russian].
 11. **Valentini E., Benincasa A., Santus C.** Bending test rig for validating the hole drilling method residual stress measurement / *Materials Science Forum*. 2014. Vols. 768 – 769. P. 150 – 157. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.768-769.150
 12. **Beghini M., Santus C., Valentini E., Benincasa A.** Experimental verification of the hole drilling plasticity effect correction / *Materials Science Forum*. 2011. Vol. 681. P. 151 – 158. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.681.151
 13. **Zhang B., Zhu J.** Residual Stress Measurement of an Interference Fit Specimen Based on Moiré Interferometry and Hole-Drilling Method / *Optics*. 2015. N 4(3 – 1). P. 1 – 4. DOI: 10.11648/j.optics.s.2015040301.11
 14. **Lefebvre F., Wasniewski E., Francois M.** External reference samples for residual stress analysis by X-ray diffraction / *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 996. P. 221 – 227. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.996.221
 15. **Grinchenko M. I.** Methods and technologies for creating a reference specimen of mechanical stresses / *V Mire Nerazr. Kontr.* 2018. Vol. 21. N 1. P. 31 – 35 [in Russian].
 16. **Wang X. B.** Residual Stress Distribution in Pure Bending Beam Subjected to Tensile Failure on One Side / *Materials Science Forum*. 2006. Vols. 524 – 525. P. 253 – 258. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.524-525.253
 17. **Monakhov A. D., Gulyaev M. M., Gladysheva N. E., et al.** Application of the digital image correlation method for determination of deformation curves in true coordinates / *Izv. Vuzov. Tsvet. Met.* 2023. N 29(3). P. 79 – 88 [in Russian]. DOI: 10.17073/0021-3438-2023-3-79-88
 18. **Valiullin A. Kh.** Ultimate elastoplastic bending of a beam / *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.* 2012. Vol. 15. N 2. P. 70 – 75 [in Russian].
 19. **Sutton M. A., Orteu J.-J., Schreier H. W.** Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements. — Columbia, SC, USA: University of South Carolina, 2009. — 322 p.
 20. **Zabala J., Peñafiel R., Oscar S.** On the Digital Image Correlation Technique / *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 49. Part 1. P. 79 – 84. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.07.476
 21. **Buketkin B. V., Zhukov V. S., Shirshov A. A.** Transverse bending of a rectangular workpiece at large plastic deformations / *Eng. J. Sci. Innovations*. 2022. N 2(122) [in Russian]. DOI: 10.18698/2308-6033-2022-2-2150

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-84-92>

ИНФОРМАЦИЯ ФИШЕРА, СОДЕРЖАЩАЯСЯ В НЕПОЛНЫХ НАБЛЮДЕНИЯХ

© **Абдурахим Ахмедович Абдушукуров^{1*}, Наргиза Сайдиллаевна Нурмухамедова², Сабитбек Эрисбаев³**

¹ Филиал Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова в городе Ташкенте, Узбекистан, 100060, Ташкент, пр. Амира Тимура, д. 22; *e-mail: a_abdushukurov@rambler.ru

² Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Узбекистан, 100174, Ташкент, Университетская ул., д. 4; e-mail: rasulova_nargiza@mail.ru

³ Каракалпакский государственный университет имени Бердаха, Узбекистан, 742012, Нукус, ул. Абдилова, д. 1; e-mail: sabitbek@mail.ru

*Статья поступила 2 октября 2023 г. Поступила после доработки 30 октября 2023 г.
Принята к публикации 29 ноября 2023 г.*

Точность статистических оценок для неизвестных параметров распределений зависит не только от объема выборочных данных, но и от способа их получения. Одним из основных требований к сбору экспериментальных данных является их информативность. Задачи математической статистики, особенно параметрического оценивания по цензурированным наблюдениям, обладают специфическими особенностями. Типичными представителями моделей неполных наблюдений на прямой являются модели случайного цензурирования, конкурирующих рисков (однократного, многократного) случайного цензурирования. В работе показано, что не всегда цензурирование приводит к потере информации (Фишера). Если цензурирование информативное, т.е. распределение цензурирующих случайных величин зависит от того же параметра, то можно указать такую модель, где информация из-за цензурирования может и сохраняться. Наоборот, если цензурирование не информативное, то потеря информации неизбежна. Работа носит обзорный характер, основное внимание уделено результатам авторов работы, приведены также данные из современных литературных источников. За критерий качества оценки принята эффективность по Крамеру – Рао, а за критерий информации о неизвестном параметре — информация Фишера.

Ключевые слова: информация Фишера; семейство распределений; интенсивность отказов; цензурирование; конкурирующие риски; неполные наблюдения.

FISHER INFORMATION CONTAINED IN INCOMPLETE OBSERVATIONS

© **Abdurakhim A. Abdushukurov^{1*}, Nargiza S. Nurmukhamedova²,
Sabitbek A. Erisbaev³**

¹ Tashkent Branch of the M. V. Lomonosov Moscow State University, 22, Amir Timur prosp., Tashkent, 100060, Uzbekistan; *e-mail: a_abdushukurov@rambler.ru

² Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan, 4, Universitetskaya ul., Tashkent, 100174, Uzbekistan; e-mail: rasulova_nargiza@mail.ru

³ Berdakh Karakalpak State University, 1, Abdirova ul., Nukus, 742012, Uzbekistan; e-mail: sabitbek@mail.ru

Received October 2, 2023. Revised October 30, 2023. Accepted November 29, 2023.

The accuracy of statistical estimates of unknown distribution parameters depends not only on the bulk of sampling data but also on the method of data acquisition. The information content of experimental data is one of the basic requirements. Problems of mathematical statistics, in particular parametric estimation based on censored observations, have specific features. Typical representatives of models of incomplete observations on a straight line are models of random censoring, competing risks of (single, multiple) random censoring. The purpose of this study is to show that censoring does not always lead to loss of (Fisher) information. It is shown that if censoring is informative, i.e., the distribution of censoring random variables depends on the same parameter, it is possible to specify a model where information can be preserved due to censoring. On the contrary, if the censoring is not informative, then the loss of information is inevitable.

The Cramer – Rao efficiency was taken as a criterion for the quality of the assessment, whereas the Fisher information was taken as the criterion for information about the unknown parameter.

Keywords: Fisher information; distribution family; hazard rate; censorship; competing risks; incomplete observation.

Введение

В математической статистике впервые в 1925 году Р. А. Фишером [1] было введено понятие информации для сравнения свойств статистических оценок параметров. Пусть статистическая модель состоит из тройки $(\mathbf{X}, \mathbf{B}, \mathbf{F}_\theta)$, где $\mathbf{X}$ — выборочное пространство; $\mathbf{B}$ — борелевская σ -алгебра на $\mathbf{X}$, $\{\mathbf{F}_\theta, \theta \in \Theta\}$ — параметрическое семейство функций распределений случайной величины $\mathbf{X}$ (которая может быть и вектором наблюдений), Θ — подмножество вещественной прямой (для простоты изложения). Пусть $f(x, \theta)$ — плотность распределений из семейства $\{\mathbf{F}_\theta\}$. Рассмотрим условия регулярности для семейства $\{\mathbf{F}_\theta\}$:

I) Θ — или вся вещественная прямая, или интервал на вещественной прямой;

II) носитель плотности $N_f = \{x: f(x, \theta) > 0\}$ не зависит от θ ;

III) производная $\partial f(x, \theta)/\partial \theta$ существует и почти всюду конечна для любого $\theta \in \Theta$;

IV) $\int \left| \frac{\partial^i f(x, \theta)}{\partial \theta^i} \right| dx < \infty$, $i = 1, 2$ для любого $\theta \in \Theta$;

V) $M_\theta \left(\frac{\partial \ln f(X, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 < \infty$ для любого $\theta \in \Theta$.

Условия I – V называются условиями регулярности, а функция

$$I(\theta) = M_\theta \left(\frac{\partial \ln f(X, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 —$$

информацией Фишера о параметре θ , содержащемся в семействе $\{\mathbf{F}_\theta\}$. В этих условиях, если параметр θ многомерный ($\theta = (\theta_1, \dots, \theta_s)$, $s > 1$), то

$$\frac{\partial \ln f(x, \theta)}{\partial \theta} = \left(\frac{\partial \ln f(x, \theta_1)}{\partial \theta_1}, \dots, \frac{\partial \ln f(x, \theta_s)}{\partial \theta_s} \right)$$

и соответствующая информация $I(\theta)$ будет матрицей. Функция $S(X, \theta) = \partial \ln f(X, \theta)/\partial \theta$ называется вкладом выборки X и является достаточной статистикой семейства $\{\mathbf{F}_\theta\}$. Пусть при $s = 1$ для функции параметра $g(\theta)$, оцениваемой по выборке X , существует несмещенная оценка $\hat{g}(X)$ и выполняется условие VI:

$$\int \left| \hat{g}(x) \frac{\partial f(x, \theta)}{\partial \theta} \right| dx < \infty \text{ для всех } \theta \in \Theta.$$

Основная теорема теории статистического оценивания утверждает, что в условиях регулярности I – VI для дисперсии оценки справедливо неравенство

$$D_{\theta} \hat{g}(X) \geq \frac{(g'(\theta))^2}{I(\theta)} \quad (1)$$

для всех $\theta \in \Theta$. Равенство в (1) имеет место тогда и только тогда, когда функция плотности распределения оценки $\hat{g}(X)$ является плотностью экспоненциального вида, т.е.

$$f^g(g, \theta) = \exp(\hat{g}(x)\psi_1(\theta) + \psi_2(\theta) + h(g)), \quad (2)$$

где $\psi_1(\theta) \neq 0$.

Таким образом, если в (1) имеет место равенство, то функция информации Фишера обратно пропорциональна дисперсии всех несмещенных оценок $g(\theta)$, т.е. информационное количество $I(\theta)$ пропорционально точности несмещенной оценки $g(\theta)$. В литературе неравенство (1) называется неравенством Крамера – Рао по имени ее авторов (см. обзор работ в монографии Ш. Закса [2]).

Следует отметить, что авторы [3] получали другое представление информации $I(\theta)$ через плотность интенсивности отказов $\mu(x, \theta)/(1 - F(x, \theta))$:

$$I(\theta) = \int \left(\frac{\partial \ln \mu(X, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 dF(x, \theta), \theta \in \Theta, \quad (3)$$

где $F(x, \theta)$ — функция распределения, соответствующая плотности $f(x, \theta)$. Они использовали метод сохранения расстояния в пространстве L_2 . Формула (3) более полезна в теории испытания на долговечность. Отметим, что эта формула присутствует и в моделях случайного цензурирования и конкурирующих рисков (см. ниже).

Исследования многих авторов были посвящены задачам эффективности статистических оценок по неполным наблюдениям. Среди них следует упомянуть более поздние работы Пракаса Рао (B. L. S. Prakasa Rao [4 – 7]), в которых улучшены классические неравенства Крамера – Рао, рассмотрены более разнообразные задачи байесовского подхода, последовательного анализа и другие (см. также [8]).

Неравенство типа Крамера – Рао в случае случайно цензурированных наблюдений

Пусть на некотором вероятностном пространстве рассматриваются независимые случайные величины ξ и η с функциями распределения $F(x; \theta)$ и $G(x; \theta)$ соответственно. Через $\xi_1, \dots, \xi_n$ и $\eta_1, \dots, \eta_n$ обозначим независимые реализации случайных величин ξ и η . Пусть $I(A)$ — индикатор события A . Наблюдается выборка $\mathbf{C}^{(n)} = \{(\xi_i, \delta_i), i = 1, \dots, n\}$, где $\xi_i = \min(\xi_i, \eta_i)$ и $\delta_i = I(\xi_i \leq \eta_i)$. Заметим, что число наблюдаемых ξ_i составит $v_n = \delta_1 + \dots + \delta_n$, а $\eta_i = 1 - v_n$. Пусть функции распределения $F(x, \theta)$ и $G(x, \theta)$ абсолютно непрерывны и существуют плотности $f(x, \theta)$ и $g(x, \theta)$. Обозначим $1 - F(x, \theta) = \overline{F}(x, \theta)$ и $1 - G(x, \theta) = \overline{G}(x, \theta)$. Тогда пара (ζ, δ) имеет совместную плотность

$$h(x, y, \theta) = [f(x, \theta)\overline{G}(x, \theta)]^y [g(x, \theta)\overline{F}(x, \theta)]^{1-y} \quad (4)$$

относительно меры $\mu \times \nu$ на $R \times \{0, 1\}$, где μ — лебегова мера на прямой и ν — считающая мера с массами $\{0\}$ и $\{1\}$. Задача состоит в оценивании

$$I(\theta) = I_{(\zeta, \eta)}(\theta) = \int_R \left(\frac{\partial \ln(g(x, \theta)\overline{F}(x, \theta))}{\partial \theta} \right)^2 g(x, \theta)\overline{F}(x, \theta) dx + \int_R \left(\frac{\partial \ln(f(x, \theta)\overline{G}(x, \theta))}{\partial \theta} \right)^2 f(x, \theta)\overline{G}(x, \theta) dx = I_{(\zeta, \eta)}^{(0)}(\theta) + I_{(\zeta, \eta)}^{(1)}(\theta);$$

5) пусть $\hat{\varphi}(\zeta, \eta)$ — несмещенная оценка дифференцируемого параметра $\varphi(\theta)$ и

$$\int_{R \times \{0, 1\}} \left| \hat{\varphi}(x, y) \frac{\partial h(x, y, \theta)}{\partial \theta} \right| dx d\nu(y) < \infty$$

для всех $\theta \in \Theta$.

Теорема 1 [9]. Пусть выполнены условия 1 – 5. Тогда имеет место неравенство

$$D_{\theta} \hat{\varphi}(\zeta, \eta) \geq \frac{(\varphi'(\theta))^2}{I(\theta)} \quad (5)$$

для всех $\theta \in \Theta$. Здесь необходимо рассматривать два случая.

Случай А (неинформативный). Цензурирующее распределение G не зависит от параметра θ . В этом случае информация упрощается и ее обозначим как $I_G(\theta)$. Имеются численные примеры, подтверждающие выполнения неравенства $I_G(\theta) \leq I(\theta)$ (см. далее).

Случай В (информативный). Распределение G функционально выражается через F . Тогда существует монотонная и неотрицательная функ-

F при мешающем распределении G , поэтому нас интересуют только наблюдения ξ_i .

Отметим, что вопросы эффективного оценивания неизвестного параметра при случайном цензурировании справа впервые рассмотрены Абдушукуровым – Кимом [9], в дальнейшем их исследования продолжили другие ученые [10 – 14]. Авторы [9] рассматривали следующие условия регулярности для семейств $f(x, \theta)$ и $g(x, \theta)$:

1) множество

$$\{x: f(x; \theta)\overline{G}(x; \theta) = 0\} \cup \{x: g(x; \theta)\overline{F}(x; \theta) = 0\}$$

не зависит от параметра θ ;

2) плотности f и g дифференцируемы по θ и для всех $\theta \in \Theta$ —

$$\int_R \left| \frac{\partial f(x, \theta)}{\partial \theta} \right| dx < \infty, \quad \int_R \left| \frac{\partial g(x, \theta)}{\partial \theta} \right| dx < \infty;$$

$$3) M_{\theta} \left(\frac{\partial \ln f(\xi, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 < \infty, \quad M_{\theta} \left(\frac{\partial \ln g(\xi, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 < \infty$$

для всех $\theta \in \Theta$;

4) $0 < I(\theta) < \infty$ для всех $\theta \in \Theta$, где информация Фишера модели определяется формулой

ция $q(t)$, $t \in [0, 1]$, такая, что $G(x, \theta) = q(F(x, \theta))$ или $\overline{G}(x, \theta) = q(\overline{F}(x, \theta))$, где $q(0) = q(1) = 0$ и $x \in R$. Например, если пара (F, G) отвечает модели пропорциональных интенсивностей, то существует положительное, не зависящее от θ число β такое, что

$$\overline{G}(x, \theta) = \overline{F}(x, \theta)^{\beta}, \quad x \in R. \quad (6)$$

Из (6) следует, что

$$\frac{\partial \ln \overline{G}(x, \theta)}{\partial x} = \beta \frac{\partial \ln \overline{F}(x, \theta)}{\partial x}$$

или

$$\frac{g(x, \theta)}{G(x, \theta)} = \beta \frac{f(x, \theta)}{F(x, \theta)},$$

что оправдывает название этой модели. В данном случае

$$I(\theta) = (1 + \beta) \int_R \left(\frac{\partial \ln(f(x, \theta)\overline{G}(x, \theta))}{\partial \theta} \right)^2 f(x, \theta)\overline{G}(x, \theta) dx,$$

$$p = \frac{1}{1 + \beta} = P(\xi \leq \eta).$$

Кроме того, если $\overline{F(x, \theta)} = e^{-\theta x}$, $\overline{G(x, \theta)} = e^{-\beta \theta x}$, $\beta > 0$, $x \geq 0$, то легко увидеть, что в этом случае информация не теряется, т.е. $I(\theta) = \theta^{-2}$.

Пусть $\mu(x, \theta) = f(x, \theta) / \overline{F(x, \theta)}$, $\lambda(x, \theta) = g(x, \theta) / \overline{G(x, \theta)}$ и $\gamma(x, \theta) = \mu(x, \theta) + \lambda(x, \theta)$ — функции плотности интенсивности, соответствующие распределениям F , G и $H = 1 - \overline{FG}$. В [15] установлено следующее утверждение.

Лемма 1 [15]. В условиях регулярности 1 – 5 для всех $\theta \in \Theta$

$$I(\theta) = I_{\mu}^{(1)}(\theta) + I_{\mu}^{(0)}(\theta), \quad (7)$$

где

$$I_{\mu}^{(1)}(\theta) = \int_R \left(\frac{\partial \ln \mu(x, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 f(x, \theta) \overline{G(x, \theta)} dx,$$

$$I_{\mu}^{(0)}(\theta) = \int_R \left(\frac{\partial \ln \lambda(x, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 g(x, \theta) \overline{F(x, \theta)} dx.$$

Формула (7) является обобщением (3) для случайного цензурирования справа.

Рассмотрим более общую модель, являющуюся естественным обобщением предыдущего случая цензурирования — модель конкурирующих рисков (МКР).

Информация Фишера и неравенство типа Крамера – Рао в МКР

Эту модель определим, следуя работам [15 – 19]. Для фиксированного натурального числа k пусть $\{X^{(1)}, X^{(2)}, \dots, X^{(k)}\}$ — совокупность независимых случайных величин с соответствующими функциями распределения $\{F^{(1)}, F^{(2)}, \dots, F^{(k)}\}$, зависящими от общего параметра $\theta \in \Theta \subseteq R$. При этом $F^{(i)}$ абсолютно непрерывны и имеют плотности распределения и интенсивности отказов

$$f^{(i)}(t, \theta) = \frac{\partial F^{(i)}(t, \theta)}{\partial t} \text{ и } \lambda^{(i)}(t, \theta) = \frac{f^{(i)}(t, \theta)}{F^{(i)}(t, \theta)},$$

$$i = 1, \dots, k.$$

В МКР интерес представляют векторы $(X, \delta^{(1)}, \dots, \delta^{(k)})$, где $X = \min(X^{(i)}, 1 \leq i \leq k)$ и индикаторы $\delta^{(i)} = I(X = X^{(i)})$, где $\delta^{(1)} + \dots + \delta^{(k)} = 1$. Пусть $H(t, \theta) = P_{\theta}(X \leq t)$, субраспределения $H^{(i)}(t, \theta) = P_{\theta}(X \leq t, \delta^{(i)} = 1)$, $i = 1, \dots, k$. Теперь видно, что

$$H(t, \theta) = H^{(1)}(t, \theta) + \dots + H^{(k)}(t, \theta) = 1 - \prod_{i=1}^k \overline{F^{(i)}(t, \theta)}$$

и аналогично плотности

$$h(t, \theta) = \frac{\partial H(t, \theta)}{\partial t} = h^{(1)}(t, \theta) + \dots + h^{(k)}(t, \theta),$$

где

$$h^{(i)}(t, \theta) = f^{(i)}(t, \theta) \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^k \overline{F^{(l)}(t, \theta)}.$$

Отсюда

$$H^{(i)}(t, \theta) = \int_{-\infty}^t \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^k \overline{F^{(l)}(u, \theta)} dF^{(i)}(u, \theta),$$

$i = 1, \dots, k$. Определим интегральные интенсивности

$$\Lambda(t, \theta) = \int_{-\infty}^t \frac{dH(u, \theta)}{H(u, \theta)} = \sum_{i=1}^k \Lambda^{(i)}(t, \theta) = \int_{-\infty}^t \lambda(u, \theta) du,$$

где

$$\Lambda^{(i)}(t, \theta) = \int_{-\infty}^t \frac{dH^{(i)}(u, \theta)}{H(u, \theta)} = \int_{-\infty}^t \frac{dF^{(i)}(u, \theta)}{F^{(i)}(u, \theta)} = \int_{-\infty}^t \lambda^{(i)}(u, \theta) du.$$

Определим функцию регрессии индикатора $\delta^{(i)}$ на случайную величину X равенством

$$m^{(i)}(t, \theta) = P_{\theta}(\delta^{(i)} = 1/X = t) = M_{\theta}(\delta^{(i)}/X = t),$$

$$i = 1, \dots, k.$$

Тогда справедливы представления $H^{(i)}(t, \theta) = \int_{-\infty}^t m^{(i)}(u, \theta) d\Lambda(u, \theta)$, а следовательно,

$$\Lambda^{(i)}(t, \theta) = \int_{-\infty}^t m^{(i)}(u, \theta) d\Lambda(u, \theta), \quad i = 1, \dots, k,$$

где $m^{(1)}(t, \theta) + \dots + m^{(k)}(t, \theta) = 1$ для всех $(t, \theta) \in R \times \Theta$. Тогда очевидно

$$\lambda^{(i)}(t, \theta) = m^{(i)}(t, \theta) \lambda(t, \theta), \quad i = 1, \dots, k.$$

Через $I_{(X, \delta^{(1)}, \dots, \delta^{(k)})}(\theta)$, $I_X(\theta)$ и $I_{(X, \delta^{(i)})}(\theta)$ обозначим информации Фишера, содержащиеся в случайных величинах $(X, \delta^{(1)}, \dots, \delta^{(k)})$, $X = \min(X^{(1)}, \dots, X^{(k)})$, и $(X, \delta^{(i)})$, $i = 1, \dots, k$, соответственно. Введем в рассмотрение условия регулярности:

1) множества $N^{(i)} = \{t: h^{(i)}(t, \theta) > 0\}$, $i = 1, \dots, k$

не зависят от параметра θ и $\prod_{i=1}^k N^{(i)} \in \emptyset$;

2) существуют конечные производные

$$\frac{\partial^m h^{(i)}(t, \theta)}{\partial \theta^m}, \quad m = 1, 2; \quad i = 1, \dots, k,$$

для всех $(t, \theta) \in R \times \Theta$;

3) существуют интегралы

$$\int_R \left| \frac{\partial^m h^{(i)}(t, \theta)}{\partial \theta^m} \right| dt, \quad m = 1, 2; \quad i = 1, \dots, k,$$

для всех $\theta \in \Theta$;

4) пусть $I_{(X, \delta^{(i)})}^{(i)}(\theta) \in (0; +\infty)$, $i = 1, \dots, k$, $\theta \in \Theta$.
Согласно (3)

$$I_X(\theta) = \int_R \left(\frac{\partial \ln \lambda(t, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 dH(t, \theta).$$

Теорема 2 [15]. Пусть выполнены условия регулярности 1 – 4. Тогда для всех $\theta \in \Theta$:

$$A) \quad I_{(X, \delta^{(1)}, \dots, \delta^{(k)})}(\theta) = \sum_{i=1}^k I_{(X, \delta^{(i)})}^{(i)}(\theta);$$

$$B) \quad I_{(X, \delta^{(1)}, \dots, \delta^{(k)})}(\theta) = I_X(\theta) + \sum_{i=1}^k I_{(\delta^{(i)}/X)}^{(i)}(\theta), \quad (8)$$

где

$$I_{(\delta^{(i)}/X)}^{(i)}(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \ln m^{(i)}(t, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 m^{(i)}(t, \theta) dH(t, \theta),$$

$$i = 1, \dots, k.$$

Теорема 3 [16]. В условиях теоремы 2 пусть $\hat{\varphi}(X, \delta^{(1)}, \dots, \delta^{(k)})$ — несмещенная оценка для $\varphi(\theta)$, $D_{\theta} \hat{\varphi} \in (0, +\infty)$ и возможно дифференцирование под знаком интеграла равенства $M_{\theta} \hat{\varphi} = \varphi(\theta)$. Тогда справедливо неравенство

$$D_{\theta} \hat{\varphi} \geq \frac{(\varphi'(\theta))^2}{I_{(X, \delta^{(1)}, \dots, \delta^{(k)})}(\theta)} \quad (9)$$

для всех $\theta \in \Theta$.

Пусть $F^{(i)}(t, \theta) = \exp(-\beta_i T(t)g(\theta))$, $0 < \beta_i < \infty$, $i = 1, \bar{k}$, где β_i не зависит от θ . Тогда $\hat{\varphi}(X) = (\beta_1 + \dots + \beta_k)T(X)$ является несмещенной оценкой $\varphi(\theta) = 1/g(\theta)$, где

$$\begin{aligned} f^{(i)}(t, \theta) &= \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^k (1 - F^{(l)}(t, \theta)) = \\ &= \exp(-\hat{\varphi}(t) \alpha_1(\theta) + \alpha_0(\theta) + v^{(i)}(t)), \quad i = 1, \bar{k}, \\ v^{(i)}(t, y^{(1)}, \dots, y^{(k)}) &= \sum_{i=1}^k y^{(i)} \ln \left(\beta^{(i)} \frac{dT(t)}{dt} \right) \end{aligned}$$

и в неравенстве (9) достигается равенство. Теперь улучшим неравенство (9).

Теорема 4 [20]. Пусть X и Y две случайные величины, заданные на одном вероятностном пространстве. Тогда при существовании у них вторых моментов справедливо неравенство

$$\begin{aligned} [M(XY)]^2 &\leq [MX^2][MY^2] - \\ &- [|MX| \sqrt{DY} - |MY| \sqrt{DX}]^2. \end{aligned} \quad (10)$$

В частности, если $MX = 0$ и $MY^2 > 0$, то согласно (10)

$$MX^2 \geq [MX]^2 + [MXY]^2 / MY^2. \quad (11)$$

Теорема 5. Пусть выполнены условия теоремы 3. Тогда справедливо неравенство

$$\begin{aligned} M_{\theta} [\hat{\varphi}(X, \delta^{(1)}, \dots, \delta^{(k)}) - \varphi(\theta)]^2 &\geq \\ &\geq \left\{ M_{\theta} [\hat{\varphi}(X, \delta^{(1)}, \dots, \delta^{(k)}) - \varphi(\theta)] \right\}^2 + \\ &+ \frac{(\varphi'(\theta))^2}{I_{(X, \delta^{(1)}, \dots, \delta^{(k)})}(\theta)} \end{aligned} \quad (12)$$

для всех $\theta \in \Theta$.

Информация Фишера в порядковых статистиках

Фишеровская информация, имеющаяся в членах вариационного ряда, хорошо изучена многими авторами. Рассмотрены модели по цензурированию I и II рода, их гибриды, рекорды и т.п. Результаты работы в этом направлении отражены в [21, 22]. Ниже приведем данные численных вычислений информации при неинформативном случайном цензурировании справа, а также в модели многократного цензурирования справа [23]. Различные применения фишеровской информации в задачах оценивания представлены в [24].

Информация Фишера при неинформативном цензурировании справа

Пусть ξ — интересующая нас случайная величина, заданная на вероятностном пространстве (Ω, A, P) , со значениями в $X \subseteq R^1 = (-\infty, \infty)$. Через $F(x)$, $x \in R^1$, обозначим функцию распределения случайной величины ξ . Рассмотрим параметрический случай, когда функция распределения F задается с точностью до параметра θ : $F(x, \theta) = P_{\theta}(\xi \leq x)$, $P = \{P_{\theta}, \theta \in \Theta\}$, где $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_s)^T \in \Theta$, Θ — открытый интервал в R^s . В случае, когда по выборке $\xi^{(n)} = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$, являющейся результатом независимых наблюдений над случайной величиной ξ , требуется вычислить информацию Фишера, используют формулу:

$$I(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \ln f(x, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 dF(x, \theta).$$

Однако когда выборка $\xi^{(n)}$ случайно цензурирована справа, при вычислении информации Фишера появляются определенные сложности, так как для некоторых распределений данная информация явно не вычисляется и приходится пользоваться численными методами.

Рассмотрим неинформативное случайное цензурирование. Пусть $G(x)$ — функция распределения случайной величины η , $x \in R^1$. Видно, что случайные величины $\zeta_i = \min(\xi_i, \eta_i)$ незави-

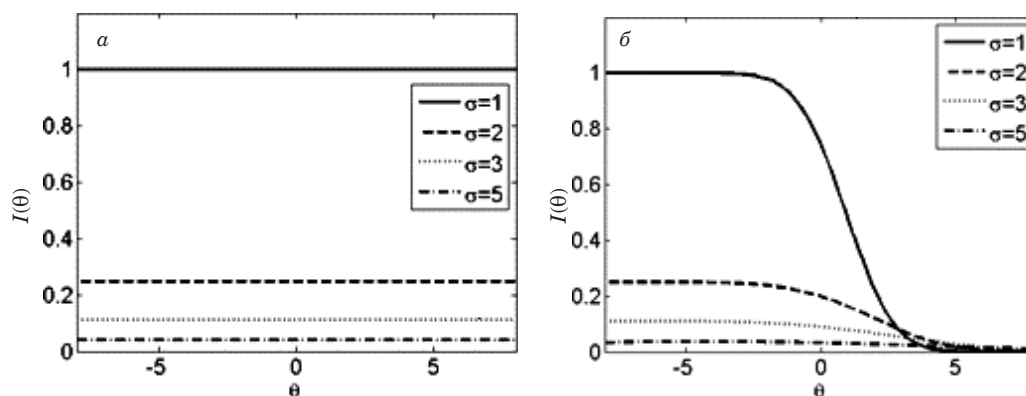


Рис. 1. Информация Фишера при отсутствии цензурирования (а) и при цензурировании справа (б); во втором случае случайная величина η имеет нормальное распределение с параметрами $(0, \sigma^2)$

Fig. 1. Fisher information without censoring (a) and with censoring on the right (b); in the second case, the random variable η obeys a normal distribution with parameters $(0, \sigma^2)$

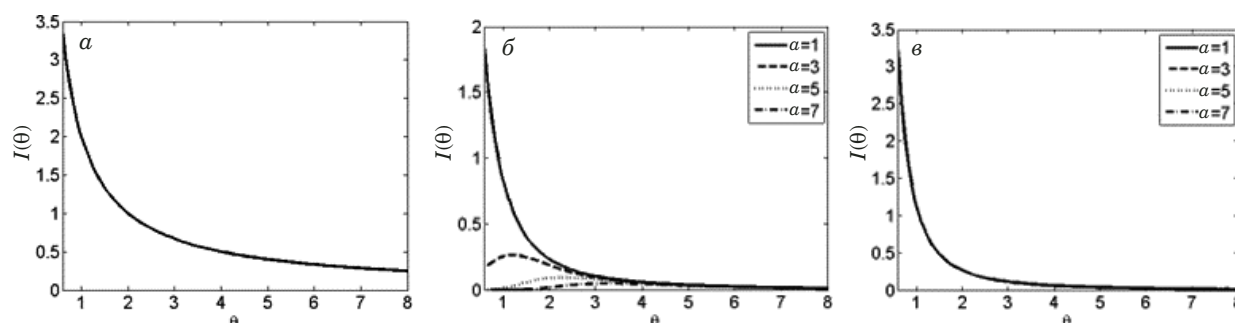


Рис. 2. Информация Фишера при отсутствии цензурирования (а) и при цензурировании — η имеет нормальное распределение с параметрами $(0, 1)$ (б); η имеет нормальное распределение с параметрами $(a, 1)$ (в)

Fig. 2. Fisher information without censoring (a) η has a normal distribution with parameters $(0, 1)$ (b); η has a normal distribution with parameters $(a, 1)$ (c)

симы и одинаково распределены с функцией распределения $H(x, \theta) = 1 - F(x, \theta)G(x)$. Вообще функция распределения G играет роль «мешающего параметра». Информация Фишера определяется следующим образом:

$$I(\theta) = I_G(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \ln(f(x, \theta))}{\partial \theta} \right)^2 f(x, \theta) \overline{G(x)} dx + \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \ln(1 - F(x, \theta))}{\partial \theta} \right)^2 g(x) \overline{F(x, \theta)} dx.$$

Рассмотрим случай, когда случайная величина ξ имеет нормальное распределение с плотностью $f(x, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x - \theta)^2}{2\sigma^2}\right]$, $x \in (-\infty, \infty)$, $\theta \in (-\infty, \infty)$, $\sigma > 0$, где σ — известный параметр. Пусть η также имеет нормальное распределение с параметрами $(0, 1)$ или $(0, \sigma^2)$. На рис. 1 показано графическое изображение информации Фишера. Видно, что в классических моделях информация Фишера является константой, а при неполных данных она уменьшается с увеличением значения неизвестного параметра.

Теперь рассмотрим случай, когда дисперсия является неизвестной, т.е. плотность распределения ξ имеет вид

$$f(x, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\theta} \exp\left[-\frac{(x - a)^2}{2\theta^2}\right],$$

$x \in (-\infty, \infty)$, $a \in (-\infty, \infty)$, $\theta > 0$. На рис. 2 представлено графическое изображение информации Фишера при отсутствии цензурирования и при цензурировании.

Из табл. 1 видно, что значение информации Фишера больше при отсутствии цензурирования, чем при его наличии.

Аналогичные результаты получены для гамма-распределения. На рис. 3 и 4 показаны графические изображения информации Фишера для полных и цензурированных наблюдений в случае, когда цензурирующая случайная величина имеет показательное распределение с параметрами 1 и a соответственно:

$$1) \text{ гамма-распределение с плотностью } f(x, \theta) = \frac{\theta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha-1} e^{-\theta x}, x > 0, \alpha > 0, \theta > 0;$$

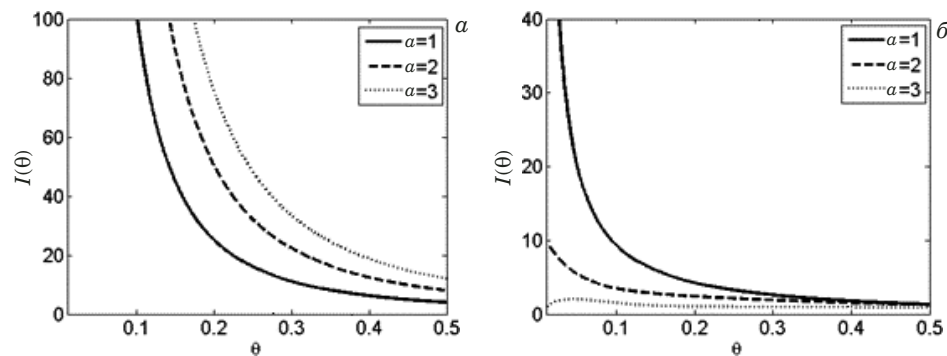


Рис. 3. Информация Фишера в случаях полных данных (а) и цензурирования справа — случайная величина η имеет показательное распределение с параметром 1 (б)

Fig. 3. Fisher information in case of complete data (a) and case of censoring on the right; in the second case, the random variable η has an exponential distribution with parameter 1 (b)

Таблица 1. Значения информации Фишера в моделях нецензурирования и цензурирования

Table 1. Fisher information values in uncensored and censored models

Модель	Параметр	$\sigma = 1$	$\sigma = 2$	$\sigma = 3$	$\sigma = 5$	$\sigma = 10$
Полная	$I(\theta)$	1	0,25	0,11	0,04	0,01
Цензур.	$\theta = -8,0$	1,0000	0,2500	0,1109	0,0332	0,0024
	$\theta = -6,4$	1,0000	0,2499	0,1108	0,0364	0,0031
	$\theta = -4,8$	1,0000	0,2495	0,1099	0,0374	0,0040
	$\theta = -3,2$	0,9976	0,2462	0,1073	0,0369	0,0048
	$\theta = -1,5$	0,9566	0,2326	0,1009	0,0351	0,0055
	$\theta = 0,1$	0,7215	0,1956	0,0888	0,0324	0,0060
	$\theta = 1,7$	0,2886	0,1314	0,0703	0,0286	0,0062
	$\theta = 3,3$	0,0426	0,0630	0,0479	0,0240	0,0062
	$\theta = 4,9$	0,0019	0,0195	0,0270	0,0190	0,0060
	$\theta = 6,5$	0,0000	0,0037	0,0122	0,0140	0,0056
	$\theta = 8,0$	0,0000	0,0005	0,0048	0,0100	0,0052

2) гамма-распределение с плотностью $f(x, \theta) = \frac{\alpha^\theta}{\Gamma(\theta)} x^{\theta-1} e^{-\alpha x}, x > 0, \alpha > 0, \theta > 0$. Из графиков

можно сделать вывод, что информация Фишера для полных и неполных выборок может быть описана неравенством $I_{\text{полная}}(\theta) \geq I_{\text{неполная}}(\theta)$.

Теперь рассмотрим еще одну модель случайного цензурирования справа — изменение информации Фишера в модели многократного случайного цензурирования справа.

Информация Фишера при многократном случайном цензурировании справа

Пусть ξ — неотрицательная случайная величина, означающая продолжительность жизни испытываемого объекта, определена на вероятностном пространстве (Ω, A, P) со значениями в измеримом пространстве $(\mathbf{X}, \mathbf{B})$, где $\mathbf{X} \subseteq R^+$ и $\mathbf{B} = \sigma(\mathbf{X})$. Пусть $F(x, \theta) = P_\theta(\xi \leq x)$ и $\xi_{1n} < \xi_{2n} < \dots < \xi_{nn}$ — вариационный ряд, полученный из

случайных величин $\{\xi_1, \dots, \xi_n\}$. Тогда совместная плотность вектора $\xi^{(n)}$ задается формулой

$$p_n(x^{(m)}, \theta) = \frac{n!}{(n-m)!} \prod_{l=1}^m h^{(i)}(x_{ln}, \theta) [\overline{F}(x_{mn}, \theta)]^{n-m},$$

где $x^{(m)} = (x_{1n}, \dots, x_{mn})$ — реализация вектора $\xi^{(n)}$. Пусть $\beta \in (0, 1]$ такое, что при $n \rightarrow \infty, r/n \rightarrow \beta$ функция плотности интенсивности $h(x, \theta) = f(x, \theta) / \overline{F}(x, \theta)$. В данной схеме информация Фишера определяется следующим образом:

$$I_\beta(\theta) = \int_0^{\lambda_\beta} \left(\frac{\partial \ln h(x, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 f(x, \theta) dx, \tag{13}$$

где λ_β — квантиль уровня β распределения $F(x, \theta)$.

Рассмотрим случай, когда случайная величина ξ имеет нормальное распределение с плот-

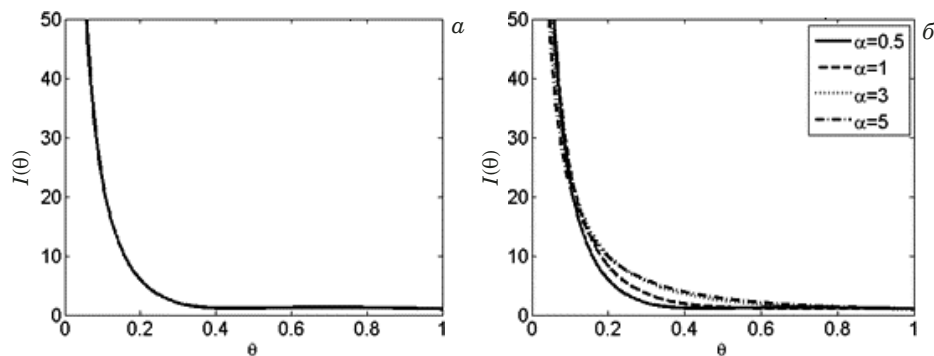


Рис. 4. Информация Фишера в случае полных данных (а) и цензурированных наблюдений — η имеет показательное распределение с параметром α (б)

Fig. 4. Fisher information in case of complete data (a) and censored observations; η has an exponential distribution with parameter α (b)

Таблица 2. Значения информации Фишера в модели многократного случайного цензурирования

Table 2. Fisher information values in progressive random censoring model

Квантиль	$\beta = 0,05$	$\beta = 0,50$	$\beta = 0,95$
$\theta = -8,0$	0,0000	0,0000	0,0000
$\theta = -6,4$	0,0000	0,0000	0,0000
$\theta = -4,8$	0,0000	0,0000	0,0000
$\theta = -3,2$	0,0000	0,0000	0,0000
$\theta = -1,5$	0,0000	0,0000	0,0022
$\theta = 0,1$	0,0000	0,0212	0,1961
$\theta = 1,7$	0,0160	0,6036	0,7786
$\theta = 3,3$	0,2248	0,8123	0,9873
$\theta = 4,9$	0,2308	0,8183	0,9933
$\theta = 6,5$	0,2307	0,8183	0,9933
$\theta = 8,0$	0,2307	0,8183	0,9933

ностью $f(x, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\theta)^2}{2}}$, $x \in (-\infty, +\infty)$, $\theta \in (-\infty, +\infty)$. Покажем графически (рис. 5) примерные значения информации Фишера при различных значениях β в формуле (13). Сравнив эти данные с графиком информации Фишера в классической модели (см. рис. 1), можно сделать вывод, что и в последней модели для информации Фишера имеет место соотношение $I_{\text{полная}}(\theta) \geq I_{\text{неполная}}(\theta)$.

В табл. 2 приведены значения информации Фишера в модели многократного случайного цензурирования справа. Видно, что значение информации Фишера больше, когда квантиль стремится к 1.

Заключение

При рассмотрении задач оценивания неизвестных параметров по неполным наблюдениям большую роль играет зависимость цензурирую-

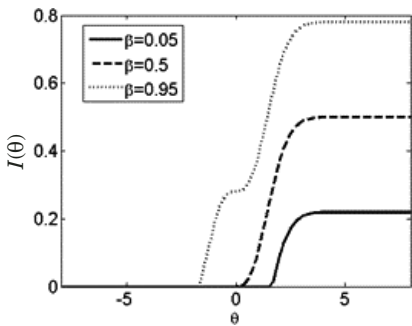


Рис. 5. Информация Фишера в модели многократного случайного цензурирования

Fig. 5. Fisher information in progressive random censoring model

щего распределения от того же параметра. В зависимости от этого различаются информативный и неинформативный случаи. Показано, что в информативном случае встречаются такие модели, в которых цензурирование может приводить и к сохранению информации, в неинформативном случае — наоборот. Численно показано, что неинформативное цензурирование приводит к потере фишеровской информации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fisher R. A.** Theory of Statistical Estimation / Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1925. P. 700 – 725.
2. **Zacks Sh.** The theory of statistical inference. — New York: Wiley, 1971.
3. **Efron B., Zonstone I. M.** Fisher Information in terms of the hazard rate / Ann. Statistics 1990. Vol. 18. N 1. P 38 – 62.
4. **Prakasa Rao B. L. S.** On Cramer – Rao type integral inequalities / Calcutta Statistical Association Bulletin. 1991. Vol. 40. P. 183 – 205.

5. **Prakasa Rao B. L. S.** Cramer – Rao type integral inequalities for functions of multidimensional parameter / *Sankhya: Ser. A.* 1992. Vol. 54. P. 53.
6. **Prakasa Rao B. L. S.** Improved Cramer – Rao type integral inequalities or Bayesian Cramer – Rao lower-band / *J. Indian Society for Probability and Statistics.* 2018(a). Vol. 19. P. 1 – 7.
7. **Prakasa Rao B. L. S.** Improved sequential Cramer – Rao type integral inequality / *Sequential Analysis.* 2018(b). Vol. 37. P. 59 – 68.
8. **Боровков А. А., Саханенко А. И.** Об оценках для усредненного квадратичного риска / *Probability and Mathematical Statistics.* 1980. Vol. 1. N 2. P. 185 – 195.
9. **Abdushukurov A. A., Kim L. V.** Lower Cramer – Rao and Bhattacharya bounds for randomly censored observation / *J. Soviet. Math.* 1987. Vol. 38. N 5. P. 2171 – 2185.
10. **Prakasa Rao B. L. S.** Remarks on Cramer – Rao type integral inequalities for random censored data / *Analysis of censored data.* 1995. Vol. 27. P. 163 – 175.
11. **Zheng G., Gastwirth J. H.** On the Fisher information in randomly censored data / *Statistics Probability Letters.* 2001. Vol. 52. P. 421 – 426.
12. **Zeng G., Gastwirth J. H.** Fisher information in ordered randomly censored data with application to characterization problems / *Statistica Sinica.* 2003. Vol. 13. P. 507 – 5017.
13. **Prakasa Rao B. L. S.** Improved Cramer – Rao inequality for randomly censored data / *J. Iranian Statistical Society.* 2018 (c). Vol. 17. P. 17 – 26.
14. **Prakasa Rao B. L. S.** Cramer – Rao Inequality Revisited for Randomly Censored Data / *Proceedings of Conf. “Statistics” and its applications* 2019. Tashkent. P. 19 – 28.
15. **Abdushukurov A. A., Erisbaev S. A.** Fisher information decomposition in terms of hazard rate functions under random censoring from the right / *Electronic J. Science and education in Karakalpakstan.* 2020. N 3 – 4. P. 36 – 43.
16. **Абдушукуров А. А., Эрисбаев С. А.** Информация Фишера и неравенство типа Крамера – Рао для модели конкурирующих рисков / *Bulletin of the Institute of Mathematics.* 2022. Vol. 4. N 5. P. 50 – 59.
17. **Abdushukurov A. A., Erisbaev S. A.** On Fisher information function in competing risks model under random censoring from unobservation intervals and efficiency / *Bulletin of the Institute of Mathematics.* 2022. Vol. 5. N 3. P. 13 – 19.
18. **Erisbaev S. A.** Calculation of the Fisher information in Competing risks model in combined gibrad right random censoring / *Bulletin of the Institute of Mathematics.* 2022. Vol. 5. N 6. P. 178 – 181.
19. **Эрисбаев С.** Полупараметрическое оценивание условной функции распределения в регрессионной модели Кокса при частично-информативном случайном цензурировании справа / *Bulletin of the Institute of Mathematics.* 2023. Vol. 6. N. 3. P. 114 – 120.
20. **Walker S. C.** A self-improvement to the Cauchy – Swartz inequality / *Statist. Probab. Lett.* 2017. Vol. 122. P. 86 – 90.
21. **Zheng G., Balakrishnan N., Parks.** Fisher information in ordered data: A review / *Statistics and its Interface.* 2009. Vol. 2. P. 101 – 113.
22. **Dorn M. F.** Evaluating Fisher Information in Order Statistics / *A research paper.* — University of Chicago, 2011. — 52 p.
23. **Нурмухамедова Н. С., Юсупов Ж. Р.** Информация Фишера в моделях случайного цензурирования справа / *Modern problems of applied mathematics and information technology AL-KHORASMY-2016.* P. 222 – 226.
24. **Абдушукуров А. А., Нурмухамедова Н. С.** Локальная асимптотическая нормальность статистических экспериментов и ее роль в теории оценивания и проверки гипотез / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2016. Т. 82. № 3. С. 74 – 79.
2. **Zacks Sh.** The theory of statistical inference. — New York: Wiley, 1971.
3. **Efron B., Zonstone I. M.** Fisher Information in terms of the hazard rate / *Ann. Statistics* 1990. Vol. 18. N 1. P. 38 – 62.
4. **Prakasa Rao B. L. S.** On Cramer – Rao type integral inequalities / *Calcutta Statistical Association Bulletin.* 1991. Vol. 40. P. 183 – 205.
5. **Prakasa Rao B. L. S.** Cramer – Rao type integral inequalities for functions of multidimensional parameter / *Sankhya: Ser. A.* 1992. Vol. 54. P. 53.
6. **Prakasa Rao B. L. S.** Improved Cramer – Rao type integral inequalities or Bayesian Cramer – Rao lower-band / *J. Indian Society for Probability and Statistics.* 2018(a). Vol. 19. P. 1 – 7.
7. **Prakasa Rao B. L. S.** Improved sequential Cramer – Rao type integral inequality / *Sequential Analysis.* 2018(b). Vol. 37. P. 59 – 68.
8. **Borovkov A. A., Sakhanenko A. I.** On estimates of the average quadratic risk / *Probability and Mathematical Statistics.* 1980. Vol. 1. N 2. P. 185 – 195.
9. **Abdushukurov A. A., Kim L. V.** Lower Cramer – Rao and Bhattacharya bounds for randomly censored observation / *J. Soviet. Math.* 1987. Vol. 38. N 5. P. 2171 – 2185.
10. **Prakasa Rao B. L. S.** Remarks on Cramer – Rao type integral inequalities for random censored data / *Analysis of censored data.* 1995. Vol. 27. P. 163 – 175.
11. **Zheng G., Gastwirth J. H.** On the Fisher information in randomly censored data / *Statistics Probability Letters.* 2001. Vol. 52. P. 421 – 426.
12. **Zeng G., Gastwirth J. H.** Fisher information in ordered randomly censored data with application to characterization problems / *Statistica Sinica.* 2003. Vol. 13. P. 507 – 5017.
13. **Prakasa Rao B. L. S.** Improved Cramer – Rao inequality for randomly censored data / *J. Iranian Statistical Society.* 2018 (c). Vol. 17. P. 17 – 26.
14. **Prakasa Rao B. L. S.** Cramer – Rao Inequality Revisited for Randomly Censored Data / *Proceedings of Conf. “Statistics” and its applications* 2019. Tashkent. P. 19 – 28.
15. **Abdushukurov A. A., Erisbaev S. A.** Fisher information decomposition in terms of hazard rate functions under random censoring from the right / *Electronic J. Science and education in Karakalpakstan.* 2020. N 3 – 4. P. 36 – 43.
16. **Abdushukurov A. A., Erisbaev S. A.** Fisher information and Cramer – Rao inequality for Competing Risks Model / *Bulletin of the Institute of Mathematics.* 2022. Vol. 4. N 5. P. 50 – 59.
17. **Abdushukurov A. A., Erisbaev S. A.** On Fisher information function in competing risks model under random censoring from unobservation intervals and efficiency / *Bulletin of the Institute of Mathematics.* 2022. Vol. 5. N 3. P. 13 – 19.
18. **Erisbaev S. A.** Calculation of the Fisher information in Competing risks model in combined gibrad right random censoring / *Bulletin of the Institute of Mathematics.* 2022. Vol. 5. N 6. P. 178 – 181.
19. **Erisbaev S.** Semiparametric estimator of the conditional distribution function in the Cox regression model with partially informative random censoring on the right / *Bulletin of the Institute of Mathematics.* 2023. Vol. 6. N 3. P. 114 – 120.
20. **Walker S. C.** A self-improvement to the Cauchy – Swartz inequality / *Statist. Probab. Lett.* 2017. Vol. 122. P. 86 – 90.
21. **Zheng G., Balakrishnan N., Parks.** Fisher information in ordered data: A review / *Statistics and its Interface.* 2009. Vol. 2. P. 101 – 113.
22. **Dorn M. F.** Evaluating Fisher Information in Order Statistics / *A research paper.* — University of Chicago, 2011. — 52 p.
23. **Nurmukhamedova N. S., Yusupov J. R.** Fisher information in models of right random censoring / *Modern problems of applied mathematics and information technology AL-KHORASMY-2016.* P. 222 – 226.
24. **Abdushukurov A. A., Nurmukhamedova N. S.** Local asymptotic normality of statistical experiments and its role in estimation theory and hypothesis testing / *Industr. lab. Mater. diagn.* 2016. Vol. 82. N 3. P. 74 – 79.

REFERENCES

