ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

№11 ТОМ 83 2017

Основан в январе 1932 г.

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Алексеева Т. Ю., Карпов Ю. А., Дальнова О. А., Еськина В. В., Барановская В. Б., Горбатова Л. Д. Современное состояние и проблемы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов (обзор) 5

Бродский Е. С., Шелепчиков А. А., Калинкевич Г. А., Мир-Кадырова Е. Я. Об определении полихлорированных бифенилов в электроизоляционных жидкостях 15

Вячеславов А. В., Бичаев В. Б., Титова А. Д., Рыбин Д. С., Ермолаева Т. Н. Анализ вторичного вольфрамсодержащего сырья для производства твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой 21

Каранди И. В., Буяновская А. Г., Булатникова Л. Н. Экспрессное определение эпоксидной группы в органических соединениях и эпоксидных смолах методом потенциометрического аргентометрического титрования. 26

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Варкентин Н. Я., Караваева О. А. Использование защитных полимерных пленок при рентгенофлуоресцентном анализе 29

Соколов А. К. Определение температуропроводности материала по трем точкам несимметричного температурного поля пластины 35

Беломытцев М. Ю., Кузько Е. И., Прокофьев П. А. Использование магнитометрического метода для исследования ферритно-мартенситных сталей . . 41

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Колмыков В. И., Романенко Д. Н., Нефедьев С. П., Дема Р. Р., Харченко М. В., Романенко Е. Ф., Кононов В. Н., Замбржицкая Е. С., Никитенко О. А. Изучение усталостной прочности ферромагнитных материалов неразрушающим экспресс-методом 47

Сандомирский С. Г. Обобщенные корреляционные зависимости между временным сопротивлением сталей и их твердостью 52

Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Стасенко Н. А. Удельная энергия упругопластической деформации, необходимая для образования трещины при индентировании упрочняющих покрытий. 58

Крюков С. А., Байдакова Н. В. Диспергометр для определения поверхностной твердости абразивных инструментов 62

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Орлов А. И. Модель анализа совпадений при расчете непараметрических ранговых статистик. 66

Гадолина И. В., Лисаченко Н. Г. Разработка метода построения доверительных интервалов для процентилей случайной выборки прочности композитов с применением бутстреп-моделирования 73

ЮБИЛЕЙ

Евгений Михайлович МОРОЗОВ *(к 90-летию со дня рождения)* 78

Адрес редакции:

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 включен в список изданий, рекомендованных ВАК при защите кандидатских и докторских диссертаций.

© ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» , 2017

Перепечатка материалов журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» допускается только с письменного разрешения редакции. При цитировании ссылка обязательна.

ЗАВОДСКАЯ® ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика материалов®” является зарегистрированной торговой маркой ООО “ТЕСТ-ЗЛ”. Все права охраняются законом.

Заводская ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Редакционная коллегия:

Главный редактор
акад. РАН
Ю. А. КАРПОВ,

чл.-корр. РАН
С. М. БАРИНОВ,

Ф. БЕРТО (*Норвегия*),
докт. физ.-мат. наук
В. Т. БУБЛИК,
чл.-корр. РАН
К. В. ГРИГОРОВИЧ,
акад. РАН
А. Г. ДЕДОВ,
акад. РАН
Ю. А. ЗОЛОТОВ,
докт. техн. наук
Л. К. ИСАЕВ,
проф.
С. Г. КАЗАРЯН (Великобритания),
проф.
Д. А. КАЦКОВ (ЮАР),
акад. РАН
В. В. КЛЮЕВ,

Д. К. КОЖАК (*Хорватия*),

И. И. КУСЕЛЬМАН (*Израиль*),
докт. техн. наук
Ю. Г. МАТВИЕНКО,
докт. техн. наук
В. М. МАТЮНИН
чл.-корр. РАН
Н. А. МАХУТОВ,
докт. техн. наук
Е. М. МОРОЗОВ,
чл.-корр. РАН
Д. А. НОВИКОВ,
М. Е. НОСОВА
(зам. главного редактора),

докт. техн. наук
А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,
чл.-корр. РАН
О. А. ШПИГУН

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 02.11.2017
Формат 60 × 88 $^{1}/_{8}$.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор **Л. И. Сажина**

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель О. А. ШПИГУН

Докт. техн. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, чл.-корр. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КАРАНДАШЕВ, акад. РАН Ю. А. КАРПОВ, докт. хим. наук И. А. РОДИН, докт. техн. наук В. А. СИМАКОВ, докт. хим. наук П. С. ФЕДОТОВ, доц. канд. хим. наук Д. Г. ФИЛАТОВА, проф. докт. физ.-мат. наук М. Н. ФИЛИППОВ

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель Н. А. МАХУТОВ

Физические методы исследования и контроля — проф. докт. физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК (председатель подсекции), докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт. физ.-мат. наук С. Г. БУГА, проф. докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН, канд. физ.-мат. наук А. О. РОДИН, канд. физ.-мат. наук В. Н. СЕРЕБРЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность — чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ, чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ, проф. докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНОВА, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КАЗАНЦЕВ, проф. докт. техн. наук В. В. Москвичев, проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТВИЕНКО, проф. докт. техн. наук В. М. МАТЮНИН, проф. докт. техн. наук Е. М. МОРОЗОВ, докт. техн. наук В. Н. ПЕРМЯКОВ, проф. докт. техн. наук И. А. РАЗУМОВСКИЙ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель Д. А. НОВИКОВ

Проф. докт. техн. наук Н. Н. БАХТАДЗЕ, докт. физ.-мат. наук М. В. ГУБКО, проф. докт. техн. наук, докт. экон. наук А. И. ОРЛОВ, проф. докт. техн. наук Ю. В. СИДЕЛЬНИКОВ, проф. докт. техн. наук Н. В. СКИБИЦКИЙ, проф. докт. физ.-мат. наук В. В. СТРИЖОВ, проф. докт. техн. наук В. О. ТОЛЧЕЕВ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель Л. К. ИСАЕВ

И. В. БОЛДЫРЕВ, проф. докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, акад. РАН А. Г. ДЕДОВ, канд. техн. наук Г. Р. НЕЖИХОВСКИЙ

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

No. 11 Volume 83 2017

Published since 1932

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

Alekseeva T. Yu., Karpov Yu. A., Dalnova O. A., Eskina V. V., Baranovskaya V. B., and Gorbatova L. D. Current State and Problems of Analytical Control of Waste Automotive Catalysts (Review) . . . 5

Brodskii E. S., Shelepchikov A. A., Kalinkevich G. A., and Mir-Kadyrova E. Ya. Determination of Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Insulating Fluids 15

Vyacheslavov A. V., Bichaev V. B., Titova A. D., Rybin D. S., and Ermolaeva T. N. AES-ISP Analysis of Secondary Tungsten-Containing Raw Materials for Production of Hard Alloys . . . 21

Karandi I. V., Buyanovskaya A. G., and Bulatnikova L. N. Express Determination of Epoxy Group in Organic Compounds and Epoxide Resins Using Potentiometric Argentometric Titration . . . 26

STRUCTURE AND PROPERTIES INVESTIGATION

PHYSICAL METHODS OF INVESTIGATION AND MONITORING

Varkentin N. Ya. and Karavaeva O. A. Protective Polymer Films in X-Ray Fluorescence Analysis . . . 29

Sokolov A. K. Determination of the Thermal Diffusivity of a Material by Three Points of the Temperature Field of Asymmetric Plate Using Numerical-Analytical Method . . . 35

Belomyttsev M. Yu., Kuzko E. I., and Prokofiev P. A. Magnetometric Method in Analysis of Ferritic-Martensitic Steels . . . 41

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Kolmykov V. I., Romanenko D. N., Nefed'ev S. P., Dema R. R., Kharchenko M. V., Romanenko E. F., Kononov V. N., Zambrzhitskaya E. S., and Nikitenko O. A. Study of the Fatigue Strength of Ferromagnetic Materials by Rapid Non-Destructive Method . . . 47

Sandomirski S. G. Generalized Correlation Dependence between the Tensile Strength and Hardness of Steels . . . 52

Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., and Stasenko N. A. Determination of the Specific Energy of Elastoplastic Strain Required for Crack Formation in Hardening Coatings upon Indentation . . . 58

Kryukov S. A. and Baydakova N. V. Device for Determination of the Surface Hardness of Abrasive Tools . . . 62

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

Orlov A. I. The Model of Coincidence Analysis in the Calculation of Nonparametric Rank Statistics . . . 66

Gadolina I. V. and Lisachenko N. G. A Method of Constructing Confidence Intervals for Percentiles of Composite Strength Random Variable Using Bootstrap Simulation . . . 73

JUBILEE

E. M. Morozov *(to the 90th anniversary)* . . . 78

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov".
A. A. Baykov Institute of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia

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.

© JSC Izdatel'stvo "TEST-ZL", "Zavodskaya laboratoriya.Diagnostika materialov", 2017

The reprint of the journal materials is allowed only with the written permission of the editorial office. When quoting a reference is required.

Logo "Заводская лаборатория. Диагностика материалов®" is a registered trademark of JSC "TEST-ZL". All rights are protected by law.

Заводская ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Editorial Board:

Editor-in-chief
Academician of RAS
Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS
S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (*Norway*),
Doctor of Phys. and Math. Sci.
V. T. BUBLIK,
Corresponding Member of RAS
K. V. GRIGOROVICH,
Academician of RAS
A. G. DEDOV,
Academician of RAS
Yu. A. ZOLOTOV,
Doctor of Technical Sciences
L. K. ISAEV,
Prof.
S. G. KAZARIAN (*UK*)
Prof.
D. A. KATSKOV (*SAR*),
Academician of RAS
V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (*Croatia*),

I. I. KUSELMAN (*Israel*),
Doctor of Technical Sciences
Yu. G. MATVIENKO,
Doctor of Technical Sciences
V. M. MATYUNIN,
Corresponding Member of RAS
N. A. MAKHUTOV,
Doctor of Technical Sciences
E. M. MOROZOV,
Corresponding Member of RAS
D. A. NOVIKOV,
M. E. NOSOVA
(Deputy Editor-in-Chief),

Doctor of Technical Sciences
A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,
Corresponding Member of RAS
O. A. SHPIGUN

The journal is registered with the Committee on Press of the Russian Federation: No. 016226 of June 18, 1997.

Publishing license No. 065155 of May 6, 1997.

Printed in the printing house of the Folium Publishing Co.
157/6, Dmitrovskoe sh.
Moscow 127411, Russia.
Phone: +7 (499) 258-08-28

Signed in print 02.11.2017
Format 60 × 88 $^{1}/_{8}$.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable

Proofreading by **L. I. Sazhina**

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman O. A. SHPIGUN

Doctor of Technical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Corresponding Member of RAS **K. V. Grigorovich**; Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Academician of RAS **Yu. A. Karpov**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Technical Sciences **V. A. Simakov**; Doctor of Chemical Sciences **P. S. Fedotov**; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**; Professor, Doctor of Physical and Mathemtical Sciences **M. N. Filippov**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES INVESTIGATION

Chairman N. A. MAKHUTOV

Physical methods of investigation and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathemtical Sciences **V. T. Bublik** (Chairman of the subsection); Doctor of Physical and Mathemtical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathemtical Sciences **C. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V. Dobatkin**; Candidate of Physical and Mathemtical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate of Physical and Mathemtical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

Chairman D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman L. K. ISAEV

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества Substances analysis

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-5-14 УДК (UDC) 543.6,546.9,66.097.3

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ (ОБЗОР)

© **Т. Ю. Алексеева[1,2], Ю. А. Карпов[2,3,4], О. А. Дальнова[2,3], В. В. Еськина[2,3], В. Б. Барановская[2,3,4], Л. Д. Горбатова[5]**

[1] ООО «АНСЕРТЭКО», Москва, Россия.
[2] НИТУ «МИСиС», Москва, Россия.
[3] АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ», Москва, Россия.
[4] Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия; e-mail: karpov-yury@yandex.ru
[5] АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», г. Верхняя Пышма, Россия; e-mail: mai@ezocm.ru

Статья поступила 20 июня 2017 г.

Отработанные автомобильные катализаторы (АК) занимают особое место среди вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы (сырье ВДМ). Точное определение платиновых металлов в отработанных катализаторах имеет очень важное, а зачастую и решающее значение для оценки экономической эффективности процесса утилизации. В настоящей работе приведен обзор описанных в литературных источниках методов анализа отработанных АК, а также представлены методические разработки института «Гиредмет» совместно с центром «АНСЕРТЭКО» при НИТУ «МИСиС» по анализу АК. Основное внимание уделено применению автоклавного и микроволнового разложения для химической подготовки таких трудновскрываемых объектов, как АК. Отражены преимущества анализа АК с применением метода пробирного концентрирования на базе разработок Екатеринбургского завода по обработке цветных металлов. Разработаны и аттестованы атомно-эмиссионные, атомно-абсорбционные и химико-спектральные методики анализа АК, а также намечены пути их дальнейшего совершенствования.

Ключевые слова: аналитический контроль; отработанные автомобильные катализаторы; металлы платиновой группы.

CURRENT STATE AND PROBLEMS OF ANALYTICAL CONTROL OF WASTE AUTOMOTIVE CATALYSTS (REVIEW)

© **T. Yu. Alekseeva, Yu. A. Karpov, O. A. Dalnova, V. V. Eskina, V. B. Baranovskaya, and L. D. Gorbatova**

Submitted June 20, 2017.

Spent autocatalysts hold a specific place among secondary raw materials containing precious metals. Precise determination of platinum metals in spent autocatalysts (SA) plays a very important role affecting the economic efficiency of the utilization process. We generalize the existing methods of analysis of spent autocatalysts presented in the literature and methodological developments of the Institute "Giredmet" in collaboration with the Center "ANSERTECO" and NUST "MISiS" regarding the same problem. The main emphasis is made on the use of modern tools for chemical preparation of hard-to-break object like spent autocatalysts: autoclave and microwave opening of the samples. The advantages of using the assay concentration method based on the developments of the Ekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant for analysis of spent autocatalysts are concidered. The atomic emission, atomic absorption and chemical spectroscopic methods of SA analysis have been developed and certified along with the guidelines of their further improvement.

Keywords: analytical control; spent autocatalysts; platinum group metals.

Отработанные автомобильные катализаторы занимают особое место среди вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы (сырье ВДМ). Это обусловлено тем, что данный вид отходов стал образовываться у нас в стране не так давно. В США и Японии начали оснащать автомобили нейтрализаторами выхлопных отработавших газов еще с 60-х годов, когда ряд принятых законодательных актов вынудил автопро-

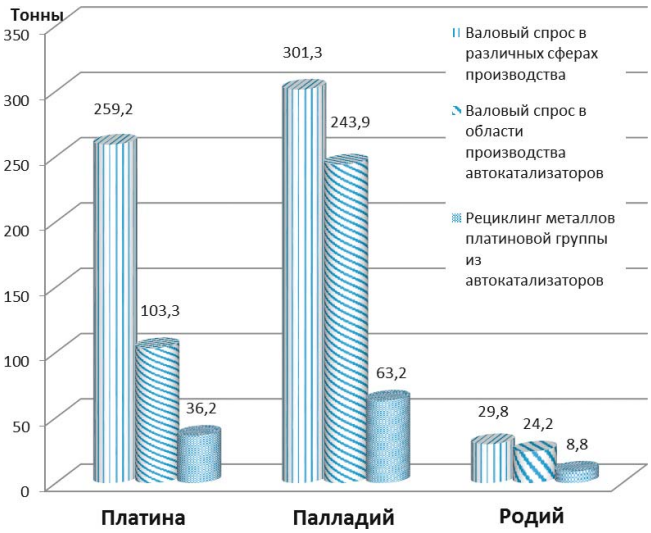


Рис. 1. Диаграмма валового спроса на платину, палладий и родий в 2016 г. по данным компании «Johnson Matthey» [2]

Рис. 2. Характеристика катализаторов как объекта аналитического контроля

мышленность заняться созданием систем нейтрализации [1]. Россия к проблеме утилизации отработанных АК вплотную подошла только в настоящее время, когда отработанные АК стали значительным источником вторичных металлов платиновой группы (МПГ).

Например, по данным компании «Johnson Matthey» [2] в 2016 г. валовый спрос на платину, палладий и родий в области производства автокатализаторов составил: Pt — 103,3 т (около 40 % валового спроса), Pd — 243,9 т (81 % от валового спроса) и Rh — 24,2 т (81 % от валового спроса) (рис. 1).

При этом рециклинг МПГ из автокатализаторов составил 36,2 т (Pt), 63,2 т (Pd) и 8,8 т (Rh). И хотя в мире проводятся интенсивные научные исследования в целях разработки новых катализаторов с меньшим содержанием платиноидов или вообще без них, в ближайшем будущем из-за растущего числа автомобилей и нагрузки на окружающую среду необходимость в существенном количестве МПГ будет все еще очень высока.

Таким образом, отработанные АК являются значительным источником извлечения вторичных металлов платиновой группы, которое имеет ряд преимуществ: простая технология, низкий уровень инвестиций, короткий производственный цикл, уменьшение загрязнения окружающей среды и высокий экономический эффект. Извлечение и переработка МПГ из отработанных катализаторов успешно практикуются во многих странах, например, Umicore (Бельгия), Heraeus (Германия), BASF/Engelhard (США), Johnson Matthey (Великобритания), Nippon/Mitsubishi (Japan). В Китае этот процесс начался гораздо позже, однако в последние годы за счет разработки и внедрения передовых технологий и оборудования Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd. Китай создал производственную линию для извлечения МПГ из вторичных источников, производительность которой составляет 5 т/год.

При этом очевидно, что точное определение МПГ в отработанных катализаторах имеет очень важное, а зачастую и решающее значение для оценки экономической эффективности процесса утилизации.

С точки зрения аналитического контроля АК являются сложным объектом (рис. 2), так как имеют многокомпонентный состав при относительно низких содержаниях МПГ ($n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^{-3}$ %) [3].

В качестве носителей в АК служат различные вещества, устойчивые в условиях каталитического процесса, например, оксид алюминия, силикагель, силикаты, активные угли, кордиерит, реже — металлы (нержавеющие стали, алюминиевые сплавы и др.).

В настоящее время для АК обычно используют основы двух типов: гранулированные и монолитные (блочные). Гранулированная основа АК состоит из γ-Al_2O_3, монолитная основа — из железного или магниевого кордиерита ($2MeO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, Me = Fe, Mg).

АК имеют в своем составе оксиды редкоземельных металлов, магния, хрома, никеля, которые добавляют для стабилизации большой удельной поверхности оксида алюминия. Отработанные АК содержат также различные примеси (свинец, марганец, углерод, серу, фосфор и т.д.), вносимые из бензина и масляных добавок в процессе эксплуатации. МПГ наносят либо на готовую поверхность основы АК из раствора, либо на поверхность основы из раствора непосредственно вместе с носителем.

В качестве активных компонентов АК содержат МПГ в различных сочетаниях и соотношениях — используют однокомпонентные (как правило, с применением платины, реже — палладия), двухкомпонентные (Pt – Rh, Pd – Rh, реже — Pt – Pd) и трехкомпонентные (Pt – Pd – Rh) катализаторы.

Следует отметить, что если в химической и нефтехимической промышленности нормативная база аналитического контроля катализаторов хоть как-то представлена, то для АК она практически отсутствует. Поэтому каждый участник рынка обращения отработанных АК (предприятия-сдатчики, сборщики и переработчики сырья, заводские лаборатории, сертификационные центры и др.) вынужден самостоятельно разрабатывать методическое обеспечение аналитического контроля данного вида сырья ВДМ. В основном эти методические разработки так и остаются на предприятии, поэтому собрать воедино информацию по ним не представляется возможным.

Обобщая информацию об отдельных методах анализа отработанных автокатализаторов, отрывочно представленную в литературных источниках, отметим следующее.

В настоящее время для анализа отработанных АК на содержание МПГ применяют такие современные инструментальные методы, как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) [4 – 14], масс-спектрометрия с тлеющим разрядом [15 – 17], лазерная искровая спектрометрия [18, 19], атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [3, 7, 20 – 27], атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией в пламени (ПААС) [6, 25, 28] и электротермической атомизацией (ЭТААС) [24, 29 – 34], рентгенофлуоресцентный (РФА) [35 – 37] и УФ-спектрофотометрия [38, 39].

Рассмотрим применяемые для анализа АК методы подробнее.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Обычно определению заданных компонентов предшествует рентгенофлуоресцентный анализ, дающий обзорное представление о химическом составе пробы (табл. 1) [37].

Основной проблемой в РФА является подход к эталонированию. В связи с практическим отсутствием стандартных образцов состава для построения градуировочного графика зачастую используют проанализированные другим методом пробы или приготовленные модельные образцы на основе оксида алюминия с добавлением солей платиновых металлов [35]. Исследования в работе [37] показывают возможность прямого рентгенофлуоресцентного определения Pt и Rh в отработанных АК на основе кордиерита с переводом проб в порошок (размер частиц — менее 200 мкм) и внесением добавок в виде жидкостей.

Твердотельная атомно-абсорбционная спектрометрия

Альтернативным твердотельным методом анализа АК является атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией. Особо следует отметить прорыв в аппаратурном оснащении метода — появление атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с электротермической атомизацией и источником сплошного спектра, что позволяет проводить одновременный многоэлементый анализ, значительно уменьшить спектральные помехи и повысить чувствительность определения [40 – 45]. Большим преимуществом метода является возможность калибровки с использованием водных стандартных растворов. Несмотря на эти возможности, опыт применения ЭТААС с источником сплошного спектра для прямого определения платиноидов невелик — отметим только работу по определению Pt, Pd и Rh в отработанных автомобильных катализаторах [29], в которой авторы, используя твердый стандартный образец для калибровки и химический модификатор $NH_4F \cdot HF$, добились высокой сходимости результатов анализа на уровне 11 % отн.

Несмотря на преимущества методов прямого твердотельного анализа отработанных автокатализаторов, для точного определения МПГ в дезактивированных АК все-таки необходимы перевод образца в раствор и дальнейший анализ высокоточными и высокочувствительными методами. При этом от полноты перевода в раствор определяемых элементов во многом зависит правильность результатов анализа. Поэтому остановимся на методах химической пробоподготовки АК.

Методы химической подготовки проб АК

Существует большое количество подходов к химической подготовке проб АК. При выборе способа необходимо учитывать особенности последующего инструментального анализа и исключить влияние используемых реактивов на аналитический сигнал искомых компонентов. Так, авторами работы [3] установлено, что лучшие метрологические характеристики и меньшие матричные влияния при анализе однокомпонентных и двухкомпонентных отработанных автомобильных катализаторов, содержащих платину и (или) палладий, обеспечивает способ перевода опре-

Таблица 1. Результаты предварительного рентгенофлуоресцентного анализа отработанных АК* (%)

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Al	16,66	Ti	0,39	W	0,023
Si	16,27	Cr	0,34	Pt	0,11
Mg	5,00	Nd	0,32	Pd	Менее 1,0
Zr	6,25	Mn	0,03	Cu	0,029
Ce	4,60	Na	0,19	Co	0,0063
P	0,60	Ni	0,15	Zn	0,45
Fe	2,28	Pb	0,11	S	0,30
Ba	0,97	K	0,074	Ca	0,45
La	0,56	Sr	0,33	Y	0,049

* Относительное стандартное отклонение результатов анализа — 20 – 30 %.

деляемых МПГ в раствор смесью кислот HCl и HNO_3 (3:1), а при анализе трехкомпонентных отработанных АК — смесью H_2SO_4, HCl и HNO_3 (1:7,5:2,5). Родий в мелкодисперсном состоянии растворяется в кипящей концентрированной серной кислоте [22]. Для количественного перевода металлического родия в раствор надежным способом является также сплавление с пиросульфатами щелочных металлов, при котором родий переходит в растворимый в воде сульфат [46].

Альтернативным способом разложения проб АК является применение микроволнового нагрева [6, 15, 31, 32, 47 – 50].

Кроме того, существуют и другие менее распространенные методы разложения — плавка в штейн с извлечением МПГ в королек из сульфида никеля или свинца, сухое хлорирование при нагревании образцов с хлоридом натрия в токе хлора. Эти методы являются трудоемкими и многостадийными, их, как правило, применяют для определения малых содержаний МПГ [6].

Это далеко не исчерпывающий перечень пробоподготовительных операций. Зачастую в целях улучшения чувствительности определения МПГ, а также при разработке метода контроля правильности анализа необходимо прибегнуть к химическому выделению искомых элементов с отделением матрицы и концентрированием аналитов.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Данный метод является одним из наиболее широко применяемых для прямого анализа растворов отработанных АК. К неоспоримым достоинствам этого метода относятся хорошие метрологические характеристики, широкий диапазон определяемых концентраций, возможность замены адекватных стандартных образцов растворами сравнения, содержащими определяемые элементы, а также возможность гомогенизировать пробу при переведении ее в раствор. Метод АЭС-ИСП обеспечивает широкий диапазон определяемых концентраций элементов в растворах (10^{-6} – 10 г/л) наряду с низкими пределами обнаружения (10^{-4} – 10^{-5} % масс.) [51] и хорошую воспроизводимость аналитического сигнала. Основные ограничения метода АЭС-ИСП связаны с матричным эффектом.

Жидкофазная атомно-абсорбционная спектрометрия

Еще одним из широко применяемых методов инструментального анализа отработанных АК является метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией жидкой фазы. Преимущества и недостатки данного метода освещены в работе [31].

Для разложения проб дезактивированных АК авторы работы [31] использовали различные способы: сплавление с пиросульфатом калия и растворение плава в смеси HNO_3 и HCl; растворение в смеси HNO_3, HF и H_2SO_4 с добавлением HCl; растворение в смеси HCl и HNO_3 (3:1) — «царской водке» — в открытых и закрытых системах. Исследование возможностей метода ЭТААС проводили, используя образец автокатализатора следующего состава (% масс.): 0,050 – 0,075 Pt; 0,296 – 0,310 Pd; 0,003 – 0,004 Rh.

Известно, что основным ограничением метода ЭТААС является влияние матричного состава пробы на определение аналитов. Авторами работы [31] изучено влияние матричных компонентов, таких как Al, Ce, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Si, Ti и Zr, на прямое определение МПГ в отработанных АК методом ЭТААС. Обнаружено, что абсорбция МПГ увеличивается в присутствии церия, циркония, магния и уменьшается в присутствии титана и кремния. Некоторые матричные влияния обусловлены близостью спектральных линий (ширина щели монохроматора — 0,2 или 0,7 нм) определяемых и мешающих элементов, расстояние между которыми меньше полосы пропускания монохроматора. Рекомендовано при спектральных помехах выбирать линии, свободные от наложений, а для уменьшения фона и общей высокой концентрации солей матричных элементов разбавлять раствор (не более чем до стократного избытка матричных компонентов), если концентрация МПГ при разбавлении останется в области линейности градуировочного графика.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Метод характеризуется высокой чувствительностью и селективностью. Тем не менее метод МС-ИСП имеет ряд проблем:

— полиатомные интерференции, обусловленные тем, что в аргоновой плазме наряду с образованием однозарядных ионов определяемых элементов образуется большое количество возбужденных атомов и ионов аргона, водорода, кислорода, азота и некоторых других, а также некоторое количество двух- и трехзарядных ионов;

— матричные эффекты — связаны с необходимостью физического переноса ионов, образовавшихся в аргоновой плазме, через систему конусов (самплер и скиммер) интерфейса в высоковакуумную часть масс-спектрометра;

— ограничения по валовому солевому составу растворов, кислотности и концентрации органических компонентов в анализируемом растворе.

Опыт применения этого метода для анализа отработанных АК мало освещен в литературе. Можно только отметить, что современные исследования по определению МПГ в АК методом МС-ИСП в боль-

шинстве случаев связаны с предварительным разделением и концентрированием аналитов.

Для масс-спектрального определения МПГ в АК необходимо дальнейшее развитие исследований по методическому обеспечению.

Химико-спектральные методы определения МПГ в АК

В тех случаях, когда инструментальные методы прямого анализа АК не позволяют достичь необходимой точности при определении МПГ, необходимо использовать отделение и концентрирование искомых компонентов.

Выбор методов разделения и концентрирования обусловлен природой объекта анализа, перечнем микрокомпонентов, которые следует в этом объекте определять, и их содержанием, а также характеристиками методики концентрирования и ее сочетаемостью с методами последующего определения выделенных микрокомпонентов [52].

Концентрирование необходимо в первую очередь при анализе объектов, уровень МПГ в которых ниже границы определяемых содержаний прямых инструментальных методов анализа [52 – 55]. Благодаря выделению МПГ удается устранить влияние мешающих компонентов, а за счет концентрирования — снизить пределы определения, а также уменьшить потребность в стандартных образцах и упростить градуировку [56].

Экстракционные методы концентрирования получили широкое развитие для выделения как отдельных МПГ, так и их групп во многом благодаря возможности сочетания с последующими спектральными методами анализа концентрата [56].

Платиновые металлы могут извлекаться в органическую фазу как в виде органических, так и неорганических комплексов [57]. К первым относятся оксимы, карбаматы, нафтолы, амины и др. [58, 59], ко вторым — комплексные хлориды, роданиды и комплексы с бромидом и хлоридом олова [57].

В качестве экстрагентов для индивидуального и группового концентрирования МПГ предложены соединения различных классов: спирты [60], эфиры [61], кетоны [62], высокомолекулярные амины различного строения, соли четвертичных аммониевых оснований [56] и др. Тем не менее экстракция является технически сложным и длительным процессом.

Развитие методов концентрирования, особенно в последние два десятилетия, продемонстрировало достоинства *сорбционного концентрирования* — недорогого метода, который обычно обеспечивает хорошую избирательность разделения и высокие значения коэффициентов концентрирования; им относительно легко управлять, для его осуществления не требуется ни высоких температур, ни сложных приборов [63].

Предложены условия выделения и группового концентрирования МПГ в присутствии матричных компонентов с помощью S,N-содержащих комплексообразующих сорбентов в растворах, полученных после разложения дезактивированных АК. Авторы работы [33] разработали методику атомно-абсорбционного определения МПГ из раствора ($n \cdot 10^{-4} – n \cdot 10^{-2}$ %; $s_r = 0{,}15 – 0{,}07$) и твердой фазы ($n \cdot 10^{-5} – n \cdot 10^{-4}$ %; $s_r = 0{,}20 – 0{,}12$).

Показаны возможности применения ЭТААС с источником сплошного спектра для определения Pt, Pd и Rh в растворах отработанных автокатализаторов после разделения и концентрирования с помощью разработанного гетероцепного полимерного S,N-содержащего сорбента.

В последние годы институт «Гиредмет» и аналитический центр «АНСЕРТЭКО» при НИТУ «МИСиС» провели комплекс совместных работ по исследованию и разработке методик анализа автокатализаторов [3, 22, 31, 33, 64].

Следует отметить, что особое значение в аналитическом контроле АК имеет стадия опробования каталитических блоков — отбора и подготовки пробы к последующему анализу: именно она вносит значительный вклад в суммарную погрешность. Для АК на керамической основе с учетом современного пробоподготовительного оборудования этот вопрос решается путем измельчения каталитических блоков в тонкий и гомогенный порошок (рекомендуемый размер частиц — 100 – 200 мкм) и дальнейшего ручного или механического отбора представительной пробы.

Для катализаторов на металлической основе проблема пробоотбора и пробоподготовки является гораздо более сложной.

При разработке методик анализа автокатализаторов основной акцент сделан на методах атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектрометрии (с применением предварительного сорбционного концентрирования и без него). Результаты исследований позволили разработать и аттестовать методики:

— атомно-абсорбционного определения МПГ в отработанных автокатализаторах с диапазоном определяемых содержаний $3 \cdot 10^{-4} – 5 \cdot 10^{-2}$ % масс.;

— сорбционно-атомно-абсорбционного определения МПГ в отработанных автокатализаторах с диапазоном определяемых содержаний $1 \cdot 10^{-4} – 1 \cdot 10^{-2}$ % масс.;

— атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения платины, палладия и родия в автокатализаторах на керамической основе с использованием аналитических автоклавов с диапазоном определяемых содержаний МПГ $1 \cdot 10^{-2} – 5 \cdot 10^{-1}$ % масс.;

— атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения платины, палладия и родия в автокатализаторах на металлической основе с использованием сорбционного концентрирования с диапазоном определяемых содержаний МПГ $5 \cdot 10^{-4} – 1 \cdot 10^{-1}$ % масс.

Рис. 3. Блок отработанного автокатализатора

Комплекс разработанных методик охватывает практически все типы отработанных АК и диапазоны содержаний МПГ в них, позволяет обеспечить требуемую точность и взаимозаменяемость методов анализа, что очень важно при отсутствии адекватных стандартных образцов состава АК.

В настоящее время «Гиредмет» совместно с «АНСЕРТЭКО» и кафедрой сертификации и аналитического контроля МИСиС продолжает работы по совершенствованию методического обеспечения аналитического контроля АК. Основное внимание уделено применению современного инструментария для химической подготовки таких трудновскрываемых объектов, как АК — автоклавного и микроволнового вскрытия образцов.

Автоклавная пробоподготовка имеет ряд преимуществ по сравнению со вскрытием в открытых системах. Процесс разложения проб в автоклавах протекает более эффективно, при этом в несколько раз сокращается время пробоподготовки, снижается расход реагентов, исключаются потери летучих компонентов, улучшаются условия работы, уменьшаются энергоемкость и трудоемкость этапа пробоподготовки. Применение микроволнового вскрытия позволяет еще больше интенсифицировать эти процессы.

По результатам разработки проведен сравнительный эксперимент с применением различных способов химической пробоподготовки для АЭС-ИСП анализа АК на керамической основе (табл. 2).

Как видно из приведенной таблицы, все представленные результаты хорошо коррелируют друг с другом. Но учитывая, что применение автоклавной и микроволновой пробоподготовки дает существенный выигрыш в указанных экономических показателях, предпочтение следует отдать этим методам. В любом случае, наличие альтернативных методов анализа при отсутствии стандартных образцов состава является необходимым условием для контроля правильности результатов анализа.

В Центральной аналитической лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ» разработана и аттестована методика «Катализаторы автомобильные. Определение платины, палладия, родия в пробах пробирно-атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой». Диапазоны определяемых содержаний (г/т): палладий — 200 – 3000; платина — 200 – 2300; родий — 50 – 400; показатели точности методики находятся в интервалах 4,5 – 2; 5 – 2; 7 – 2,5 % отн. соответственно. Для подтверждения правильности результатов анализа применяли метод варьирования навесок.

Методика была апробирована при анализе стандартных образцов состава АК, которыми располагает лаборатория: ERM-EB504, ERM-EB503a (производства ERM — European Reference Materials) и SRM 2556, SRM 2557 (производства National Institute of Standards & Technology). Результаты анализа приведены в табл. 3.

Применение пробирного концентрирования для анализа автомобильных катализаторов позволяет уже на первом этапе (плавление пробы) полностью удалить ее основу, следовательно, следующие аналитические операции (растворение в смеси минеральных кислот и непосредственно измерения) являются простыми и экспрессными. Разработанная методика позволя-

Таблица 2. Результаты (% масс.) сравнительного анализа АК на керамической основе методом АЭС-ИСП с применением различных способов химической пробоподготовки ($n = 4$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Способ пробоподготовки		
	Сплавление с пиросульфатом калия в открытой системе	Растворение в аналитическом автоклаве	Растворение в микроволновой печи
Pd ($\Delta = \pm 0,005$)	0,089	0,094	0,090
Rh ($\Delta = \pm 0,002$)	0,019	0,020	0,020

Таблица 3. Результаты анализа стандартных образцов по методике ЕЗОЦМ (млн$^{-1}$)

Стандартный образец	Платина		Палладий		Родий	
	Аттестованное значение	Полученное значение и приписанная погрешность (по методике)	Аттестованное значение	Полученное значение и приписанная погрешность (по методике)	Аттестованное значение	Полученное значение и приписанная погрешность (по методике)
ERM-EB504	1777 ± 15	1761 ± 49	279 ± 6	274 ± 11	338 ± 4	352 ± 11
ERM-EB503a	1880 ± 30	1863 ± 68	2780 ± 80	2704 ± 68	—	—
SRM 2556	697,4 ± 2,3	680 ± 19	326 ± 1,6	320 ± 14	51,2 ± 0,5	47
SRM 2557	1131 ± 11	1105 ± 31	233,2 ± 1,9	225 ± 11	135,1 ± 1,9	138 ± 7

ет провести весь аналитический цикл в течение одной рабочей смены.

Сложной проблемой аналитического контроля АК (вследствие их многокомпонентного и нестереотипного химического состава) является контроль правильности результатов анализа. На сегодняшний день аттестованные методики анализа, при разработке которых использовали межлабораторные и межметодные сравнительные испытания, обеспечивают высокую точность определения платиновых металлов в отработанных каталитических нейтрализаторах автомобилей. Для контроля правильности результатов часто используют методы добавок, варьирования навески, а также синтетические смеси и т.п. Однако автокатализаторы принадлежат к одному из немногих классов вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы, контроль правильности результатов определения которых можно проводить с использованием стандартных образцов состава, несмотря на то что ГСО состава АК отсутствуют. В «Гиредмете» была проведена работа по созданию стандартного образца предприятия (СОП) состава АК на керамической основе.

Для изготовления СОП был использован блок отработанного керамического автокатализатора (рис. 3).

С помощью вибрационной мельницы весь керамический блок был измельчен и гомогенизирован, его однородность оценили по ГОСТ 8.531–2002. Для установления аттестованных значений содержания платины и родия, а также их погрешностей был проведен межлабораторный эксперимент, участие в котором приняли лаборатории научно-производственного комплекса качества и аналитики АО «Гиредмет» и центра «АНСЕРТЭКО». Дальнейшие расчеты характеристик стандартного образца выполнены с соблюдением требований ГОСТ 8.532–2002.

Аттестованное содержание МПГ в СО состава керамического каталитического нейтрализатора автомобилей составляет: Pt – 0,160 ± 0,005 % масс.; Rh — 0,025 ± 0,002 % масс.

Таким образом, анализ литературных данных и приведенных методических разработок показывает, что, с одной стороны, за непродолжительное время в области аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов выполнено немало исследовательских и методических работ, охватывающих практически все современные инструментальные методы анализа и способы химической пробоподготовки, а с другой — остается еще значительное количество нерешенных проблем, над которыми предстоит работать.

Нельзя пройти мимо еще одной сложной проблемы для АК как объекта вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы, — это сертификация партий отработанных катализаторов, которая напрямую связана с вопросами пробоотбора. В настоящее время предприятия, занимающиеся сбором и первичной переработкой сырья ВДМ, извлекают керамические блоки из нейтрализаторов автомобилей различных марок и накапливают их в виде партий. Естественно, что в партию могут попадать АК различных марок с различным химическим составом и содержанием МПГ. Для АК на керамической основе единственным способом, позволяющим обеспечивать отбор представительной пробы, может быть предварительное измельчение всей партии до крупности, позволяющей применить правила пробоотбора для сыпучих материалов — это отбор точечных проб с помощью щупа или механических устройств, формирование объединенной пробы, ее перемешивание, усреднение и деление с получением аналитической (лабораторной) пробы. Методики отбора представительных проб для целей сертификации АК на металлической основе на сегодняшний день вообще отсутствуют.

Эти вопросы предстоит решать в ближайшем будущем и в максимально короткие сроки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках Соглашения 15-33-70037 (в части исследования возможностей применения электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии с непрерывным источником спектра) и Российского научного фонда в рамках Соглашения 16-13-10417 (в части исследования свойств серу-азотсодержащих сорбентов).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Попова Н. М.** Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. — Алма-Ата: Наука, 1987. — 224 с.
2. Обзор рынков МПГ 2016 год. — Johnson Matthey, 2017. — 56 с.
3. **Dyachkova A. V., Malutina T. M., Karpov Yu. A., Alekseeva T. Yu.** Chemical preparation of samples of dead automobile catalyzers for subsequent determination of platinum, palladium, and rhodium using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma / Inorg. Mater. 2012. Vol. 48. N 14. P. 1272 – 1278.
4. **Brown J. A., Kunz F. W., Belitz R. K.** Characterization of automotive catalysts using inductively coupled plasma mass spectrometry: sample preparation / J. Anal. Atom. Spectrom. 1991. Vol. 6. N 5. P. 393 – 395.
5. **Borisov O. V., Coleman D. M., Oudsema K. A., Carter R. O.** Determination of platinum, palladium, rhodium and titanium in automotive catalytic converters using inductively coupled plasma mass spectrometry with liquid nebulization / J. Anal. Atom. Spectrom. 1997. Vol. 12. N 2. P. 239 – 246.
6. **Кириченко А. С., Серегин А. Н., Федюнина Н. Н. и др.** О некоторых методах определения содержания металлов платиновой группы в отработанных автомобильных катализаторах и продуктах их переработки / Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2014. № 1. С. 1.
7. **Shaobo Shen, Liang Guishen, Tonglin Pan, et al.** Selective adsorption of Pt ions from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J / J. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 364. P. 482 – 489.
8. **Bencs L., Ravindra K., van Grieken R.** Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters / Spectrochim. Acta. Part B. 2003. Vol. 58. P. 1723 – 1755.
9. **Rauch S., Morrison G. M., Moldovan M.** Scanning laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles / Sci. Total Environ. 2002. Vol. 286. P. 243 – 251.
10. **Vanhaecke F., Resano M., Garcia-Ruiz E., et al.** Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (LA-ICP-DRC-MS) for the determination of Pt, Pd and Rh in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / J. Anal. Atom. Spectrom. 2004. Vol. 19. P. 632 – 638.

11. **Resano M., García-Ruiz E., McIntosh K. S., Vanhaecke F.** Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / J. Anal. Atom. Spectrom. 2008. Vol. 23. P. 1599 – 1609.
12. **Vanhaecke F., Resano M., Koch J., et al.** Femtosecond laser ablation-ICP-mass spectrometry analysis of a heavy metallic matrix: determination of platinum group metals and gold in lead fire-assay buttons as a case study / J. Anal. Atom. Spectrom. 2010. Vol. 25. P. 1259 – 1267.
13. **Resano M., McIntosh K. S., Vanhaecke F.** Laser ablation-inductively coupled plasmamass spectrometry using a double-focusing sector field mass spectrometer of Mattauch-Herzog geometry and an array detector for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / J. Anal. Atom. Spectrom. 2012. Vol. 27. P. 165 – 173.
14. **Алексеева Т. Ю., Филичкина В. А., Карпов Ю. А.** Инновационные исследования кафедры сертификации и аналитического контроля в области химического анализа вторичного металлосодержащего сырья / Металлург. 2010. № 5. С. 47 – 49.
15. **Wayne D. M.** Direct determination of trace noble metals (palladium, platinum and rhodium) in automobile catalysts by glow discharge mass spectrometry / J. Anal. Atom. Spectrom. 1997. Vol. 12. P. 1195 – 1202.
16. **Resano M., García-Ruiz E., McIntosh K. S., et al.** Comparison of the solid sampling techniques laser ablation-ICP-MS, glow discharge-MS and spark-OES for the determination of platinum group metals in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / J. Anal. Atom. Spectrom. 2006. Vol. 21. P. 899 – 909.
17. **Палесский С. В., Николаева И. В., Козьменко О. А., Анощин Г. Н.** Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием / Журн. анал. химии. 2009. Т. 64. № 3. С. 287 – 291.
18. **Asimellis G., Michos N., Fasaki I., Kompitsas M.** Platinum group metals bulk analysis in automobile catalyst recycling material by laser-induced breakdown spectroscopy / Spectrochim. Acta. Part B. 2008. Vol. 63. P. 1338 – 1343.
19. **Lucena P., Vadillo J. M., Laserna J. J.** Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry / Anal. Chem. 1999. Vol. 71. P. 4385 – 4391.
20. **Compernolle S., Wambeke D., De Raedt I., et al.** Direct determination of Pd, Pt and Rh in fire assay lead buttons by laser ablation-ICP-OES: automotive exhaust catalysts as an example / J. Anal. Atom. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 1679 – 1684.
21. **Malyutina T. M., D'yachkova A. V., Kudryavtseva G. S., et al.** Determination of platinum and palladium in dead catalysts using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after sample digestion by high-temperature fusion / Inorg. Mater. 2010. Vol. 46. N 14. P. 1479 – 1482.
22. **D'yachkova A. V., Kirillov A. D., Karpov Yu. A., Alekseeva T. Yu.** Decomposition of samples of used ceramic-based automotive catalytic converters in analytical autoclaves with resistive heating / Inorg. Mater. 2013. Vol. 49. N 14. P. 1272 – 1276.
23. **Дьячкова А. В., Алексеева Т. Ю., Еськина В. В., Дальнова О. А.** Определение платины, палладия и родия в отработанных атомобильных катализаторах на металлической основе методом атомно-эмиссионной спектрометрии / Цветные металлы. 2016. № 6. С. 55 – 61.
24. **Bina Gupta, Indu Singh**. Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples / Hydrometallurgy. 2013. Vol. 134 – 135. P. 11 – 18.
25. **Ramachandra Reddy B., Raju B., Jin Young Lee, Hyung Kyu Park**. Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336 / J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 180. P. 253 – 258.
26. **Sun P. P., Lee M. S.** Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange / Hydrometallurgy. 2011. Vol. 110. P. 91 – 98.
27. **Krishan Kant Singh, Ritesh Ruhela, Amrita Das, et al.** Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads / J. Environ. Chem. Eng. 2015. Vol. 3. P. 95 – 103.
28. **Reddy T. Revathi, Meeravali N. N., Reddy A. V. R.** Phase transfer catalyst assisted directly suspended droplet microextraction of platinum from geological and spent automobile converter samples prior to HRCS AAS determination / Anal. Methods. 2013. Vol. 5. N 9. P. 2343 – 2351.
29. **Resano M., del Rosario Flyrez M., Queralt I. T., et al.** Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis / Spectrochim. Acta. Part B. 2015. Vol. 105. P. 38 – 46.
30. **Potter N. M.** Determination of rhodium in platinum-rhodium loaded automotive catalyst material by graphite furnace atomic absorption spectrometry / Anal. Chem. 1978. Vol. 50. N 7. P. 769 – 772.
31. **Dal'nova O. A., Shiryaeva O. A., Karpov Yu. A., et al.** Direct atomic-absorption determination of platinum, palladium, rhodium in dead ceramic-based autocatalysts / Inorg. Mater. 2010. Vol. 46. N 15. P. 1499 – 1502.
32. **Puig A. I., Alvarado J. I.** Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2006. Vol. 61. N 9. P. 1050 – 1053.
33. **Дальнова О. А., Ширяева О. А., Карпов Ю. А. и др.** Сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия и родия в отработанных автокатализаторах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 8. С. 18 – 22.
34. **Eskina V. V., Dalnova O. A., Filatova D. G., et al.** Separation and concentration of platinum, palladium and rhodium from exhausted automobile catalysts solutions using heterochain polymer S,N-containing sorbent with subsequent theirs determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / Talanta. 2016. Vol. 159. P. 103 – 110.
35. **Van Meel K., Smekens A., Behets M., et al.** Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X-ray fluorescence spectrometry / Anal. Chem. 2007. Vol. 79. P. 6383 – 6389.
36. **Kuzin A. Yu., Zablotskii A. V., Lyamina O. I., et al.** An x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in autocatalysts on a ceramic base / Measur. Tech. 2013. Vol. 56. N 9. P. 1088 – 1091.
37. **Antonova Yu. V., Bukhryakov V. A., Karpov Yu. A., et al.** Direct x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in used ceramic-based autocatalysts / Inorg. Mater. 2014. Vol. 50. N 14. P. 1431 – 1434.
38. **Chen Xiaoli, Wang, Wang Yaming, Zhao Yunkun, et al.** Comparison and Research of Acid Digestion Technique for Pt, Pd and Rh in Catalysts / Rare Metal Mater. Eng. 2011. Vol. 40. N 10. P. 1867 – 1870.
39. **Anran Chen, ShixingWang, Libo Zhang, Jinhui Peng**. Optimization of the microwave roasting extraction of palladium and rhodiumfrom-spent automobile catalysts using response surface analysis / Int. J. Mineral Proc. 2015. Vol. 143. P. 18 – 24.
40. **Welz B., Morés S., Carasek E., et al.** High-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry — a review / Appl. Spectrosc. Rev. 2010. Vol. 45. P. 327 – 354.
41. **Resano M., García-Ruiz E.** High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: is it as good as it sounds? A critical review / Anal. Bioanal. Chem. 2011. Vol. 399. P. 323 – 330.
42. **Resano M., Flyrez M. R., García-Ruiz E.** High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities / Spectrochim. Acta. Part B. 2013. Vol. 88. P. 85 – 97.
43. **Resano M., Flyrez M. R., García-Ruiz E.** Progress in the determination of metalloids and non-metals by means of high-resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry. A critical review / Anal. Bioanal. Chem. 2014. Vol. 406. P. 2239 – 2259.
44. **Welz B., Vale M. G. R., Pereira É. R., et al.** Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects — a critical review / J. Braz. Chem. Soc. 2014. Vol. 25. P. 799 – 821.
45. **Resano M., Aramendía M., Belarra M. A.** High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review / J. Anal. Atom. Spectrom. 2014. Vol. 29. P. 2229 – 2250.
46. **Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В.** Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука, 1972. — 616 с.
47. **Simpson L. A., Hearn R., Catterick T.** The Development of a High Accuracy Method for the Analysis of Pd, Pt and Rh in Auto Catalysts Using a Multi-Collector ICP-MS / J. Anal. Atom. Spectrom. 2004. Vol. 19. P. 1244 – 1251.
48. **Palacios M. A., Gomez M. M., Moldovan M., Morrison G.** Platinum-group elements quantification in collected exhaust fumes

and studies of catalyst surfaces / Sci. Total Environ. 2000. Vol. 257. P. 1 – 15.
49. **Rao C. R. M., Reddy G. S.** Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination / TrAC-Trends Anal. Chem. 2000. Vol. 19. N 9. P. 565 – 586.
50. **Kylander M. E., Rauch S., Morrison G. M., Andam K.** Impact of automobile emissions on the levels of platinum and lead inAccra, Ghana / J. Environ. Monit. 2003. N 5. P. 91 – 95.
51. **Дубакин В. А., Зотов В. С., Кузнецов С. Д.** Нейтрализация отработавших газов автомобильных двигателей. — М.: Компания «Экомаш-КН», 2008. — 141 с.
52. **Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.** Концентрирование следов элементов. — М.: Наука, 1988. — 268 с.
53. **Мархол М.** Ионообменники в аналитической химии. Ч. 2. — М.: Мир, 1985. — 280 с.
54. **Симанова С. А., Кукушкин Ю. Н.** / Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 8. С. 3.
55. **Печенюк С. И.** Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. — Л.: Наука, 1991. — 248 с.
56. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшал, В. М. Иванова. — М.: УРСС, 2003. — 592 с.
57. **Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А. и др.** Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. — М.: Наука, 1965. — 315 с.
58. **Fraser J., Beamish F. E., McBryde W.** / Anal. Chem. 1954. Vol. 26. P. 495.
59. **Акимов В. К.** Тезисы докладов VI совещания по анализу благородных металлов. — М.: 1963. С. 6.
60. **Касиков А. Г., Петрова А. М.** Переработка дезактивированных платино-рениевых катализаторов / Химическая технология. 2008. Т. 9. № 8. С. 376 – 385.
61. **Смирнов И. В., Караван М. Д., Ефремова Т. И. и др.** Экстракция америция, европия, технеция и палладия фосфорилированными каликсаренами из азотнокислых сред / Радиохимия. 2007. Т. 49. № 5. С. 423 – 431.
62. **Калимгулова А. Н., Парфенова М. А., Улендеева А. Д. и др.** Сульфиды на основе трет-додецилмеркаптана и их экстракционные свойства по отношению к палладию (II) и золоту (III) / Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 11. С. 1818 – 1821.
63. Успехи аналитической химии: к 75-летию академика Ю. А. Золотова. — М.: Наука, 2007. — 391 с.
64. Пат. РФ 2205237. Способ извлечения драгоценных и тяжелых металлов из растворов / Дальнова Ю. С., Ковтуненко С. В., Иващенко А. А., Алексеев С. В., Жирнов Б. С.; заявитель и патентообладатель ООО Научно-производственная фирма «Паллада»; заявл. 08.06.2001; опубл. 27.05.2003.
65. **Барановская В. Б., Алексеева Т. Ю., Марьина Г. Е. и др.** Особенности аналитического контроля отработанных автомобильных нейтрализаторов, содержащих драгоценные металлы / Сб. докладов III Международной научно-практической конференции «Материалы в автомобилестроении», 19 – 20 июня 2008 г., Тольятти – Самара, Россия.

REFERENCES

1. **Popova N. M.** Catalysts for exhaust gas cleaning vehicles. — Alma-Ata: Nauka, 1987. — 224 p. [in Russian].
2. Overview of the PGM markets 2016. — Johnson Matthey, 2017. — 56 p. [in Russian].
3. **Dyachkova A. V., Malutina T. M., Karpov Yu. A., Alekseeva T. Yu.** Chemical preparation of samples of dead automobile catalyzers for subsequent determination of platinum, palladium, and rhodium using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma / Inorg. Mater. 2012. Vol. 48. N 14. P. 1272 – 1278.
4. **Brown J. A., Kunz F. W., Belitz R. K.** Characterization of automotive catalysts using inductively coupled plasma mass spectrometry: sample preparation / J. Anal. Atom. Spectrom. 1991. Vol. 6. N 5. P. 393 – 395.
5. **Borisov O. V., Coleman D. M., Oudsema K. A., Carter R. O.** Determination of platinum, palladium, rhodium and titanium in automotive catalytic converters using inductively coupled plasma mass spectrometry with liquid nebulization / J. Anal. Atom. Spectrom. 1997. Vol. 12. N 2. P. 239 – 246.
6. **Kirichenko A. S., Seregin A. N., Fedyunina N. N., et al.** Some methods of determining the content of platinum group metals in spent automotive catalysts and products of their processing / Probl. Chern. Metallurg. Materialoved. 2014. N 1. P. 1 [in Russian].
7. **Shaobo Shen, Liang Guishen, Tonglin Pan, et al.** Selective adsorption of Pt ions from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J / J. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 364. P. 482 – 489.
8. **Bencs L., Ravindra K., van Grieken R.** Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters / Spectrochim. Acta. Part B. 2003. Vol. 58. P. 1723 – 1755.
9. **Rauch S., Morrison G. M., Moldovan M.** Scanning laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles / Sci. Total Environ. 2002. Vol. 286. P. 243 – 251.
10. **Vanhaecke F., Resano M., Garcia-Ruíz E., et al.** Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (LA-ICP-DRC-MS) for the determination of Pt, Pd and Rh in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / J. Anal. Atom. Spectrom. 2004. Vol. 19. P. 632 – 638.
11. **Resano M., García-Ruiz E., McIntosh K. S., Vanhaecke F.** Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / J. Anal. Atom. Spectrom. 2008. Vol. 23. P. 1599 – 1609.
12. **Vanhaecke F., Resano M., Koch J., et al.** Femtosecond laser ablation-ICP-mass spectrometry analysis of a heavy metallic matrix: determination of platinum group metals and gold in lead fire-assay buttons as a case study / J. Anal. Atom. Spectrom. 2010. Vol. 25. P. 1259 – 1267.
13. **Resano M., McIntosh K. S., Vanhaecke F.** Laser ablation-inductively coupled plasmamass spectrometry using a double-focusing sector field mass spectrometer of Mattauch-Herzog geometry and an array detector for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / J. Anal. Atom. Spectrom. 2012. Vol. 27. P. 165 – 173.
14. **Alekseeva T. Yu., Filichkina V. A., Karpov Yu. A.** Innovative research of the department of certification and analytical control in the field of chemical analysis of secondary metal-containing raw materials / Metallurg. 2010. N 5. P. 47 – 49 [in Russian].
15. **Wayne D. M.** Direct determination of trace noble metals (palladium, platinum and rhodium) in automobile catalysts by glow discharge mass spectrometry / J. Anal. Atom. Spectrom. 1997. Vol. 12. P. 1195 – 1202.
16. **Resano M., García-Ruiz E., McIntosh K. S., et al.** Comparison of the solid sampling techniques laser ablation-ICP-MS, glow discharge-MS and spark-OES for the determination of platinum group metals in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores / J. Anal. Atom. Spectrom. 2006. Vol. 21. P. 899 – 909.
17. **Palesskii S. V., Nikolaeva I. V., Koz'menko O. A., Anoshchin G. N.** Determination of platinum-group elements and rhenium in standard geological samples by isotope dilution with mass-spectrometric ending / Zh. Anal. Khimii. 2009. Vol. 64. N 3. P. 287 – 291 [in Russian].
18. **Asimellis G., Michos N., Fasaki I., Kompitsas M.** Platinum group metals bulk analysis in automobile catalyst recycling material by laser-induced breakdown spectroscopy / Spectrochim. Acta. Part B. 2008. Vol. 63. P. 1338 – 1343.
19. **Lucena P., Vadillo J. M., Laserna J. J.** Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry / Anal. Chem. 1999. Vol. 71. P. 4385 – 4391.
20. **Compernolle S., Wambeke D., De Raedt I., et al.** Direct determination of Pd, Pt and Rh in fire assay lead buttons by laser ablation-ICP-OES: automotive exhaust catalysts as an example / J. Anal. Atom. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 1679 – 1684.
21. **Malyutina T. M., D'yachkova A. V., Kudryavtseva G. S., et al.** Determination of platinum and palladium in dead catalysts using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after sample digestion by high-temperature fusion / Inorg. Mater. 2010. Vol. 46. N 14. P. 1479 – 1482.
22. **D'yachkova A. V., Kirillov A. D., Karpov Yu. A., Alekseeva T. Yu.** Decomposition of samples of used ceramic-based automotive catalytic converters in analytical autoclaves with resistive heating / Inorg. Mater. 2013. Vol. 49. N 14. P. 1272 – 1276.
23. **D'yachkova A. V., Alekseeva T. Yu., Es'kina V. V., Dal'nova O. A.** Platinum, palladium and rhodium finding in metal-based dead automobile catalysts by atomic-emission spectrometry / Tsvet. Met. 2016. N 6. P. 55 – 61 [in Russian].

24. **Bina Gupta, Indu Singh**. Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples / Hydrometallurgy. 2013. Vol. 134 – 135. P. 11 – 18.
25. **Ramachandra Reddy B., Raju B., Jin Young Lee, Hyung Kyu Park**. Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336 / J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 180. P. 253 – 258.
26. **Sun P. P., Lee M. S.** Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange / Hydrometallurgy. 2011. Vol. 110. P. 91 – 98.
27. **Krishan Kant Singh, Ritesh Ruhela, Amrita Das, et al.** Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads / J. Environ. Chem. Eng. 2015. Vol. 3. P. 95 – 103.
28. **Reddy T. Revathi, Meeravali N. N., Reddy A. V. R.** Phase transfer catalyst assisted directly suspended droplet microextraction of platinum from geological and spent automobile converter samples prior to HRCS AAS determination / Anal. Methods. 2013. Vol. 5. N 9. P. 2343 – 2351.
29. **Resano M., del Rosario Flórez M., Queralt I. T., et al.** Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis / Spectrochim. Acta. Part B. 2015. Vol. 105. P. 38 – 46.
30. **Potter N. M.** Determination of rhodium in platinum-rhodium loaded automotive catalyst material by graphite furnace atomic absorption spectrometry / Anal. Chem. 1978. Vol. 50. N 7. P. 769 – 772.
31. **Dal'nova O. A., Shiryaeva O. A., Karpov Yu. A., et al.** Direct atomic-absorption determination of platinum, palladium, rhodium in dead ceramic-based autocatalysts / Inorg. Mater. 2010. Vol. 46. N 15. P. 1499 – 1502.
32. **Puig A. I., Alvarado J. I.** Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2006. Vol. 61. N 9. P. 1050 – 1053.
33. **Dal'nova O. A., Shiryaeva O. A., Karpov Yu. A., et al.** Sorption-atomic absorption determination of palladium and rhodium in used autocatalysts / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 8. P. 18 – 22 [in Russian].
34. **Eskina V. V., Dalnova O. A., Filatova D. G., et al.** Separation and concentration of platinum, palladium and rhodium from exhausted automobile catalysts solutions using heterochain polymer S,N-containing sorbent with subsequent theirs determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / Talanta. 2016. Vol. 159. P. 103 – 110.
35. **Van Meel K., Smekens A., Behets M., et al.** Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X-ray fluorescence spectrometry / Anal. Chem. 2007. Vol. 79. P. 6383 – 6389.
36. **Kuzin A. Yu., Zablotskii A. V., Lyamina O. I., et al.** An x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in autocatalysts on a ceramic base / Measur. Tech. 2013. Vol. 56. N 9. P. 1088 – 1091.
37. **Antonova Yu. V., Bukhryakov V. A., Karpov Yu. A., et al.** Direct x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in used ceramic-based autocatalysts / Inorg. Mater. 2014. Vol. 50. N 14. P. 1431 – 1434.
38. **Chen Xiaoli, Wang, Wang Yaming, Zhao Yunkun, et al.** Comparison and Research of Acid Digestion Technique for Pt, Pd and Rh in Catalysts / Rare Metal Mater. Eng. 2011. Vol. 40. N 10. P. 1867 – 1870.
39. **Anran Chen, ShixingWang, Libo Zhang, Jinhui Peng**. Optimization of the microwave roasting extraction of palladium and rhodiumfromspent automobile catalysts using response surface analysis / Int. J. Mineral Proc. 2015. Vol. 143. P. 18 – 24.
40. **Welz B., Morés S., Carasek E., et al.** High-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry — a review / Appl. Spectrosc. Rev. 2010. Vol. 45. P. 327 – 354.
41. **Resano M., García-Ruiz E.** High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: is it as good as it sounds? A critical review / Anal. Bioanal. Chem. 2011. Vol. 399. P. 323 – 330.
42. **Resano M., Flórez M. R., García-Ruiz E.** High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities / Spectrochim. Acta. Part B. 2013. Vol. 88. P. 85 – 97.
43. **Resano M., Flórez M. R., García-Ruiz E.** Progress in the determination of metalloids and non-metals by means of high-resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry. A critical review / Anal. Bioanal. Chem. 2014. Vol. 406. P. 2239 – 2259.
44. **Welz B., Vale M. G. R., Pereira É. R., et al.** Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects — a critical review / J. Braz. Chem. Soc. 2014. Vol. 25. P. 799 – 821.
45. **Resano M., Aramendía M., Belarra M. A.** High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review / J. Anal. Atom. Spectrom. 2014. Vol. 29. P. 2229 – 2250.
46. **Ginzburg S. I., Ezerskaya N. A., Prokof'eva I. V., Fedorenko N. V.** Analytical chemistry of platinum metals. — Moscow: Nauka, 1972. — 616 p. [in Russian].
47. **Simpson L. A., Hearn R., Catterick T.** The Development of a High Accuracy Method for the Analysis of Pd, Pt and Rh in Auto Catalysts Using a Multi-Collector ICP-MS / J. Anal. Atom. Spectrom. 2004. Vol. 19. P. 1244 – 1251.
48. **Palacios M. A., Gomez M. M., Moldovan M., Morrison G.** Platinum-group elements quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces / Sci. Total Environ. 2000. Vol. 257. P. 1 – 15.
49. **Rao C. R. M., Reddy G. S.** Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination / TrAC-Trends Anal. Chem. 2000. Vol. 19. N 9. P. 565 – 586.
50. **Kylander M. E., Rauch S., Morrison G. M., Andam K.** Impact of automobile emissions on the levels of platinum and lead inAccra, Ghana / J. Environ. Monit. 2003. N 5. P. 91 – 95.
51. **Dubakin V. A., Zotov V. S., Kuznetsov S. D.** Neutralization of exhaust gases of automobile engines. — Moscow: Kompaniya «Ékomash-KN», 2008. — 141 p. [in Russian].
52. **Kuz'min N. M., Zolotov Yu. A.** Concentration of traces of elements. — Moscow: Nauka, 1988. — 268 p. [in Russian].
53. **Markhol M.** Ion exchangers in analytical chemistry. Part 2. — Moscow: Mir, 1985. — 280 p. [Russian translation].
54. **Simanova S. A., Kukushkin Yu. N.** / Izv. Vuzov. Khimiya Khim. Tekhnol. 1985. Vol. 28. N 8. P. 3 [in Russian].
55. **Pechenyuk S. I.** Sorption-hydrolytic deposition of platinum metals on the surface of inorganic sorbents. — Leningrad: Nauka, 1991. — 248 p. [in Russian].
56. **Zolotova Yu. A., Varshal G. M., Ivanova V. M.** (eds.). Analytical chemistry of platinum group metals. — Moscow: URSS, 2003. — 592 p. [in Russian].
57. **Ginzburg S. I., Gladyshevskaya K. A., Ezerskaya N. A., et al.** Guide to the chemical analysis of platinum metals and gold. — Moscow: Nauka, 1965. — 315 p. [in Russian].
58. **Fraser J., Beamish F. E., McBryde W.** / Anal. Chem. 1954. Vol. 26. P. 495.
59. **Akimov V. K.** Abstracts of the VI meeting on the analysis of precious metals. — Moscow: 1963. P. 6 [in Russian].
60. **Kasikov A. G., Petrova A. M.** Processing of deactivated platinum-rhenium catalysts / Khim. Tekhnol. 2008. Vol. 9. N 8. P. 376 – 385 [in Russian].
61. **Smirnov I. V., Karavan M. D., Efremova T. I., et al.** Extraction of americium, europium, technetium and palladium with phosphorylated calixarenes from nitric acid media / Radiokhimiya. 2007. Vol. 49. N 5. P. 423 – 431 [in Russian].
62. **Kalimgulova A. N., Parfenova M. A., Ulendeeva A. D., et al.** Sulfides based on tert-dodecyl mercaptan and their extraction properties with respect to palladium (II) and gold (III) / Zh. Prikl. Khimii. 2006. Vol. 79. N 11. P. 1818 – 1821 [in Russian].
63. The successes of analytical chemistry: to the 75th anniversary of Academician Yu. A. Zolotov. — Moscow: Nauka, 2007. — 391 p. [in Russian].
64. RF Pat. No. 2205237. Method for extracting precious and heavy metals from solutions / Dal'nova Yu. S., Kovtunenko S. V., Ivashchenko A. A., Alekseev S. V., Zhirnov B. S.; applicant and owner OOO Nauchno-proizvodstvennaya firma «Pallada»; appl. 08.06.2001; publ. 27.05.2003 [in Russian].
65. **Baranovskaya V. B., Alekseeva T. Yu., Mar'ina G. E., et al.** Features of analytical control of waste automotive neutralizers containing precious metals / Collection of reports of the III International Scientific and Practical Conference "Materials in the Automotive Industry," June 19 – 20, 2008, Tol'yatti – Samara, Russia [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-15-20 УДК (UDC) 543.544

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

© **Е. С. Бродский, А. А. Шелепчиков, Г. А. Калинкевич, Е. Я. Мир-Кадырова**

Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН, Москва, Россия; e-mail: eco-analit@mail.ru

Статья поступила 24 марта 2017 г.

Проведен сравнительный анализ трех методик определения полихлорированных бифенилов в электроизоляционных жидкостях методом капиллярной газовой хроматографии (ГХ) с детектированием по захвату электронов: ГОСТ Р МЭК 61619–2013, ГОСТ EN 12766-2–2014 и ФР 1.31.2012.13568. Первый метод, требующий определения всех конгенеров в анализируемой пробе, сталкивается с невозможностью идентификации многих из них при их относительно малых содержаниях и наличии мешающих примесей в отработанных маслах. Второй метод, основанный на определении шести выбранных индикаторных конгенеров (28, 52, 101, 153, 138 и 180) и умножении суммы их содержаний на коэффициент 5, дает более высокие результаты, но не позволяет оценить правильность определения. Третий метод, основанный на использовании для градуировки технических продуктов, а для идентификации типа технического продукта и определения его содержания — произвольного числа конгенеров, распределенных по всему интервалу элюирования, дает промежуточный результат по сравнению с двумя предыдущими методами и позволяет оценить неопределенность результата.

Ключевые слова: полихлорированные бифенилы; ПХБ; ГХ-ЭЗД; электроизоляционные жидкости; трансформаторные масла.

DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCB) IN INSULATING FLUIDS

© **E. S. Brodskii, A. A. Shelepchikov, G. A. Kalinkevich, and E. Ya. Mir-Kadyrova**

Submitted March 24, 2017.

A comparative analysis of three methods of PCB determination in insulating fluids is carried out using capillary gas chromatography with a detection by electron capture (GC-ECD — IEC 61619:1997 "Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCB) – Method of determination by capillary column gas chromatography; EN 12766-2:2001 "Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products"; FR 1.31.2012.13568 "Method for determination of sum of polychlorinated biphenyls and sum of polychlorinated terphenyls in mineral and synthetic oils, petroleum products and wastes by capillary column gas chromatography"). The first method requires determination of all the congeners in the analyzed sample and encounters the impossibility of their identification at the relatively low content of congeners and interfering impact of the impurities present in the used oils. The second method based on determination of six selected congeners (28, 52, 101, 153, 138, and 180) and subsequent multiplying of the sum of their contents by a factor of 5 is much better, but does not provide evaluation of the accuracy of the results thus obtained. The third method based on the use of technical products for calibration, and an arbitrary number of congeners distributed throughout the elution interval for determination of the content and type of the technical product occupies an intermediate position in comparison with the two previously considered methods and provides estimation of the uncertainty of the result. This method gives an intermediate result in comparison with the two previous ones and allows us to estimate the uncertainty of the result.

Keywords: polychlorinated biphenyls (PCB); capillary gas chromatography with detection by electron capture (GC-ECD); insulating fluids; transformer oils.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к самым опасным органическим загрязнителям. Они токсичны, как и многие хлорсодержащие вещества, а двенадцать из них, не имеющие заместителей или имеющие только один в *орто*-положении, обладают специфической токсичностью, характерной для диоксинов, и называются диоксиноподобными. Полихлорированные бифенилы являются продуктами крупнотоннажного производства и ранее их широко использовали в технике и производили в виде технических смесей с разным содержанием хлора: Арохлор (США), Канехлор (Япония), Хлорфен (Германия), Фенохлор (Франция), Фенхлор (Италия), Совол, Совтол, Трихлордифенил (СССР и РФ) и др.

Стокгольмской конвенцией ПХБ включены в перечень стойких органических загрязнителей, которые

запрещено производить, использовать и хранить. Существующие запасы подлежат инвентаризации и утилизации. В соответствии с этим возникает задача определения ПХБ в технических материалах и объектах окружающей среды.

Эта задача решается разными способами в зависимости от цели анализа. В токсикологических исследованиях определяют 12 диоксиноподобных ПХБ, к которым относятся планарные, моно-*орто*- и некоторые ди-*орто*-замещенные соединения. Их концентрации обычно очень малы. Четыре планарных ПХБ определяют в одной фракции с диоксинами методом ГХ/МС (обычно ГХ/МСВР) после фракционирования на активном угле, а остальные диоксиноподобные ПХБ — также методом ГХ/МС в другой фракции.

При определении общего содержания ПХБ в объектах окружающей среды используют два подхода:

1) конгенер-специфический анализ методами ГХ-ЭЗД или ГХ/МС: определяют все индивидуальные конгенеры ПХБ и суммированием их концентраций получают общее содержание;

2) определяют несколько наиболее представительных конгенеров (обычно 6 или 7), по которым через пересчетный коэффициент вычисляют суммарное содержание ПХБ (пересчетные коэффициенты можно установить для известных технических смесей).

Особый случай — анализ электроизоляционных жидкостей: трансформаторных и конденсаторных масел и некоторых гидравлических жидкостей на основе технических смесей ПХБ. Объектами анализа являются исходные, отработанные и обработанные (подвергшиеся определенной обработке, например, дехлорированию) продукты. В соответствии с законодательством ЕС (директива ЕС 96/59/ЕС) группа соединений «полихлорированные бифенилы» должна складываться из суммы ПХБ, суммы полихлорированных терфенилов (ПХТ) и суммы полихлорированных бензилтолуолов (ПХБТ).

Как правило, основным методом анализа этих объектов является ГХ-ЭЗД [1 – 5]. Это высокочувствительный, селективный, сравнительно простой и недорогой метод, он особенно удобен, так как для основной массы компонентов минеральных и большинства синтетических масел сигнал ЭЗД мал или вообще отсутствует, и ПХБ хорошо проявляются на их фоне. Поэтому обычно не требуется специально выделять их из смеси и можно ограничиться только очисткой от полярных соединений. Процедуру очистки выбирают в зависимости от вида образца. Для малозагрязненных масел достаточна очистка на колонке с оксидом алюминия, для сильнозагрязненных используют очистку на колонках с бензолсульфокислотой, силикагелем с нанесенной серной кислотой, фракционирование на сорбентах, распределение в смеси растворителей, термический удар [3].

Однако при анализе электроизоляционных жидкостей этим методом возникают определенные трудности.

Во-первых, сложно определять низкохлорированные конгенеры из-за их малого содержания в трансформаторных маслах и помех со стороны других соединений.

Во-вторых, в сильно загрязненных маслах возникают помехи от фона матрицы и наложения мешающих соединений, так что пики конгенеров с малым содержанием сложно обнаружить и измерить.

В-третьих, возникают проблемы с идентификацией. Хотя есть стандарты, позволяющие определять и при необходимости корректировать экспериментальное время удерживания практически для всех конгенеров, трудно использовать основной метод идентификации — анализ характерного профиля конгенеров, т.е. распознавание образов. Если этот профиль нарушен вследствие каких-либо причин, надежность распознавания уменьшается.

Все это делает желательным использование дополнительного метода, позволяющего более надежно идентифицировать ПХБ, — ГХ/МС. Этот метод обеспечивает высокую селективность и чувствительность, но требует удаления основной массы матрицы и большей части полярных кислородсодержащих соединений в отработанном масле.

Возможны различные методы расчета общего содержания ПХБ, ПХТ или ПХБТ по данным измерений.

1) Определяют сумму всех индивидуальных конгенеров (в том числе неразделенных, рассматриваемых как один компонент). В этом случае при использовании ГХ-ЭЗД необходимо иметь коэффициенты чувствительности для каждого определяемого конгенера (а для неразделенных конгенеров — средний коэффициент).

2) Определяют сумму нескольких заданных конгенеров и через пересчетный коэффициент вычисляют суммарное содержание ПХБ (пересчетные коэффициенты можно определить только для известных технических смесей).

Метод определения суммарного содержания ПХБ в целом проще и дешевле, чем изомер-специфический метод. Он применим также для определения полихлорированных терфенилов (ПХТ) и полихлорированных бензилтолуолов (ПХБТ) [4, 6 – 8].

В 2014 г. в РФ для определения ПХБ в электроизоляционных жидкостях принят ГОСТ Р МЭК 61619–2013 [1]. Эта методика предусматривает разделение смеси конгенеров ПХБ на капиллярной колонке, определение и суммирование всех возможных конгенеров.

Для идентификации конгенеров ПХБ по временам удерживания в анализируемую смесь в качестве внутренних стандартов вводят два конгенера (ПХБ-30 и ПХБ-209), элюирующихся в начале и в конце хромато-

граммы. Они служат для определения относительного времени удерживания пиков конгенеров ПХБ по положению в интервале между двумя стандартами и для определения по отношению к ПХБ-209. Вычисляют экспериментальные относительные времена удерживания (ERRT) каждого конгенера, используя в качестве стандарта специальную контрольную смесь, составленную из Арохлор-1242, Арохлор-1254 и Арохлор-1260 в соотношении 2:1:1. При этом возможны два подхода к идентификации неразделенных конгенеров: «все вероятные варианты» и «все возможные варианты». Первый подразумевает наличие в образце определенной технической смеси, в которой вероятны некоторые сочетания совместно присутствующих конгенеров. Второй — неизвестную смесь, в которой набор конгенеров не обязательно соответствует определенной технической смеси, а может иметь другое происхождение. Для обработки хроматограмм требуется справочный массив данных, содержащий результаты анализа контрольных смесей, литературные данные и т.п., в том числе относительные времена удерживания (ERRT) и относительные коэффициенты отклика (RRF) для обоих вариантов. Относительные коэффициенты чувствительности находят по нескольким индивидуальным соединениям — опорным конгенерам, каждый из которых находится в одном из девяти выделенных интервалов элюирования конгенеров ПХБ и для которого экспериментально определен калибровочный коэффициент. Калибровочные коэффициенты других конгенеров внутри сегмента устанавливают по литературным данным и корректируют по данным анализа для опорных соединений.

По экспериментально определенным относительным коэффициентам чувствительности в каждом из девяти выделенных сегментов корректируют табличные значения RRF для всех конгенеров (или неразделенных пар) и рассчитывают их концентрации, которые суммируют для получения общего содержания ПХБ.

Практическое применение этого стандарта сопряжено с определенными трудностями.

1) Необходимо добиться хроматографического разрешения не хуже, чем на эталонной хроматограмме (90 наблюдаемых пиков и воспроизводимость относительных времен удерживания ±0,0015). Полного разделения всех необходимых пиков не всегда удается достичь даже на новой колонке, а через некоторое время работы с сильно загрязненными отработанными маслами она не сможет этого обеспечить. В этом случае приходится мириться с тем, что со временем появляется все больше пар неразделенных пиков.

2) Согласно методике в качестве газа-носителя используют водород или гелий, а в качестве газа-разбавителя — азот. Однако на практике азот можно и желательно использовать и в качестве газа-разбавителя, и в качестве газа-носителя.

3) Согласно методике определяемым показателем является сумма всех ПХБ, но градуировку проводят по 14 выбранным индивидуальным соединениям (18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194, 209), коэффициенты чувствительности других конгенеров берут из справочного массива.

4) Необходимо контролировать систему обработки данных, т.е. проверять правильность измерения времен удерживания и площадей нескольких десятков пиков, что требует определенной квалификации и значительного времени.

5) Процедура идентификации технических смесей ПХБ, предложенная в этой методике (визуальное сравнение хроматограмм образца и стандарта), не всегда дает правильный результат.

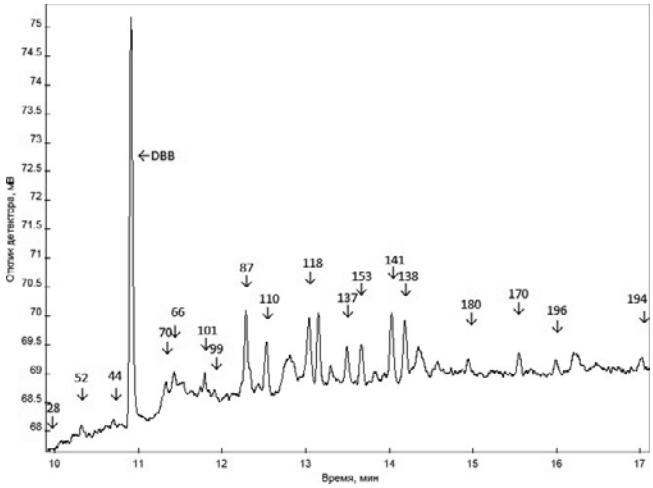
6) Определение общего содержания ПХБ путем суммирования концентраций обнаруженных конгенеров может дать заниженный результат, так как при высоком химическом шуме далеко не все пики ПХБ удается обнаружить и не всегда возможно определить их площадь или высоту.

С 1 июля 2016 г. введен еще один стандарт ГОСТ EN 12766–2014, состоящий из трех частей [2 – 4]. Первая часть регламентирует методы подготовки пробы, ее очистки и получения хроматограмм. Вторая часть описывает методы определения ПХБ: метод А — определение всех конгенеров, метод В — определение шести наиболее представительных конгенеров — ПХБ 28, 52, 101, 138, 153, 180. Для вычисления общей суммы ПХБ сумму шести конгенеров умножают на множитель пять. Нижний предел обнаружения отдельных конгенеров — 0,2 мг/кг.

Метод А — вычисляют содержание всех вероятных или возможных компонентов. Процедура идентификации конгенеров ПХБ и вычисления их концентраций аналогична приведенной в ГОСТ Р МЭК 61619–2013. Метод В — определяют сумму шести конгенеров (28, 52, 101, 138, 153, 180), а общую сумму ПХБ получают умножением этой величины на коэффициент пять. Это не зависит от вида технического продукта, так как в легких продуктах преобладают более легкие конгенеры, а в более тяжелых продуктах — тяжелые. Этот метод рекомендуется для отработанных масел и объектов неизвестного происхождения с низким содержанием ПХБ.

Третья часть [4] посвящена определению полихлорированных терфенилов (ПХТ) и полихлорированных бензилтолуолов (ПХБТ).

Методика [5] позволяет определять суммарное содержание полихлорированных бифенилов и полихлорированных терфенилов в минеральных и синтетических маслах и нефтепродуктах методом капиллярной газовой хроматографии. В основе этой методики лежит предположение о том, что ПХБ в анализируемых образцах находятся в виде определенных технических смесей или их комбинаций, так что на основании определения одного или нескольких индивидуальных



Типичная хроматограмма образца отработанного трансформаторного масла, загрязненного ПХБ

соединений — отдельных конгенеров ПХБ — можно оценить содержание всей смеси в целом (или комбинации нескольких смесей).

Используемые внутренние стандарты — тетрахлорксилол, дибромбифенил и ПХБ-209 (декахлорбифенил) — элюируются в начале, середине и конце хроматограммы ПХБ (здесь же начало хроматограммы ПХТ). Градуировку проводят по градуировочным растворам технических смесей ПХБ, например, смесей Арохлор, Совол и др. При этом градуировку строят для каждого из выбранных конгенеров ПХБ. Таким образом, по каждому из выбранных конгенеров можно определять содержание соответствующей смеси ПХБ.

Идентификацию технической смеси ПХБ осуществляют не только по наличию и временам удерживания соответствующих конгенеров, но и по их профилю, который специфичен для каждой технической смеси ПХБ. Соответствующую техническую смесь подбирают путем сравнения профилей распределения используемых характеристических пиков на хроматограмме анализируемого образца и хроматограммах разных технических смесей. Для каждой градуировочной технической смеси рассчитывают ряд отношений площадей аналитических пиков x_j к соответствующим характеристикам анализируемого образца x_{jo}: $a_j = x_j / x_{jo}$. Градуировочная техническая смесь, для которой a_j для всех пиков одинаковы (в пределах погрешности измерения), ближе всего к анализируемой. Если эти отношения систематически изменяются, можно предполагать, что анализируемая смесь содержит несколько стандартных технических продуктов [9].

После подбора градуировочной смеси концентрацию ПХБ в анализируемом объекте рассчитывают следующим образом.

Площадь (или высота) I_{ij} хроматографического пика, соответствующего j-му компоненту в i-й смеси, пропорциональна количеству или концентрации этого компонента p_i:

$$I_{ij} = K_j p_i .$$

Коэффициенты чувствительности K_j определяют по градуировочным растворам соответствующей стандартной технической смеси ПХБ:

$$K_j = I_{oj} / p_o,$$

где I_{oj} — площадь хроматографического пика j-го компонента в градуировочном растворе, p_o — количество или концентрация стандартной технической смеси ПХБ в градуировочном растворе.

Поскольку каждый из выбранных хроматографических пиков может характеризовать общее содержание ПХБ как содержание определенной технической смеси, эти значения могут быть усреднены, а разброс значений содержания ПХБ, рассчитанных по разным конгенерам, характеризует неопределенность измерений.

В случае если в анализируемой смеси обнаруживается присутствие двух или более технических смесей, содержание каждой из низ рассчитывают путем решения системы уравнений

$$I_{ij} = \sum_{j=1}^{n} K_{ij} p_i .$$

Таким образом, эта методика допускает выбор любого числа аналитических пиков, удовлетворяющих условию покрытия всего диапазона возможных конгенеров для установления типа технической смеси. Градуировку проводят по техническим смесям ПХБ. Вид технической смеси определяют путем сравнения ее профиля конгенеров с профилем анализируемого образца, разброс значений содержания ПХБ, рассчитанных по разным конгенерам, характеризует неопределенность измерений.

Однако жестким требованием является соответствие ПХБ в анализируемых образцах стандартным техническим смесям ПХБ. Если в результате изменений состава исходных смесей вследствие выветривания или изменения состава в пищевых цепях этого соответствия нет, то в принципе должна быть проведена определенная коррекция [10]. Известно, что для разных технических продуктов можно подобрать наиболее представительные конгенеры. Поэтому набор определяемых конгенеров должен быть распределен по всей области хроматограммы от три- до гептахлорбифенилов.

В методе [5] конгенеры, для которых отношение к соответствующим компонентам технического продукта отличается от основного, могут считаться признаком наличия других технических продуктов, которые можно попытаться подобрать по стандартным образцам других продуктов.

Содержание смеси Совтол в образцах отработанных трансформаторных масел (мг/кг)

Образец	Методика анализа		
	ГОСТ Р МЭК 61619–2013 [1]	ГОСТ EN 12766-2–2014 [3]	ФР 1.31.2012.13568 [5]
Раствор Совтола в трансформаторном масле (1 мг/кг)	1,07	1,16	1,03 (0,07)
Отработанное трансформаторное масло			
Образец 1	9,69	11,72	11,56 (1,04)
Образец 2	6,42	8,56	6,64 (0,60)
Образец 3	7,80	10,74	8,55 (0,60)

Примечание. В скобках указаны значения среднеквадратичного отклонения.

Если нельзя определить тип технической смеси ПХБ, то определяют большое число индивидуальных конгенеров, которые служат мерой концентрации ПХБ либо как сумма конгенеров, либо в пересчете на смесь.

Сравнение этих трех методов было проведено для образца чистого трансформаторного масла, к которому добавили 1 мг/кг Совтола, а также для трех образцов отработанных трансформаторных масел. Содержание ПХБ определяли по методам [1, 3, 5] с использованием газового хроматографа «Хромос-1000» с электронозахватным детектором. Пробу массой 0,5 г разбавляли гексаном до 5 мл и хорошо перемешивали. Отбирали аликвоту 100 мкл, добавляли раствор внутреннего стандарта 4,4′-дибромбифенила (0,01 мкг). Очистку проводили в колонке-трубке Пастера с 2 см силикагеля, импрегнированного серной кислотой (44 %). Колонку промывали 2 мл *н*-гексана, затем пропускали через колонку пробу и элюировали ее двумя порциями *н*-гексана по 0,5 мл. Очистку проводили дважды до исчезновения окраски. Элюаты объединяли и упаривали до 100 мкл.

Разделение проводили на капиллярной колонке VB-5 50 м × 0,25 мм (0,25 мкм) при следующих условиях: температурная программа — 150 °С (1 мин) — 25 °С/мин до 230 °С — 10 °С/мин до 290 °С (15 мин); газ-носитель и газ-разбавитель — азот (1 и 20 мл/мин соответственно); температура инжектора — 270 °С, детектора — 300 °С. Инжектировали 1 мкл раствора в режиме без деления потока с задержкой продувки 0,1 мин. Пики конгенеров ПХБ идентифицировали по временам удерживания, используя стандартный раствор смесей Арохлор 1242, 1254, 1260 (2:1:1), и сравнением профиля пиков на хроматограмме с хроматограммами растворов различных смесей Арохлор и Совол. Градуировку проводили по растворам Совтола от 0,05 до 5 мкг/мл, содержащим 0,1 мкг/мл внутреннего стандарта 4,4′-дибромбифенила.

Несмотря на довольно жесткую очистку хроматограммы содержали много пиков примесей, часть которых элюировалась вместе с конгенерами ПХБ, поэтому не все пики удалось надежно обнаружить и измерить. На рисунке приведена типичная хроматограмма образца отработанного трансформаторного масла, загрязненного ПХБ, на которой стрелками показаны положения пиков некоторых конгенеров ПХБ. Наложения в ряде случаев сильно искажают форму и площадь пиков.

При использовании методик [1] и [5] были выбраны 17 пиков, в том числе неразделенных, которые можно было достаточно хорошо идентифицировать и измерить (28, 52, 44, 70, 66, 101, 99, 115, 110, 118, 153, 141, 138, 180, 170, 196, 194), а при использовании методики [3] (метод В) — рекомендуемые пики конгенеров 28, 52, 101, 153, 138 и 180. Для определения коэффициентов чувствительности указанных конгенеров по методике [1] использовали значения содержания каждого из них в Соволе [11]. Результаты приведены в таблице.

Все методы дали близкие результаты, определение по методу [1] — несколько меньшие, чем два других метода.

Таким образом, при определении ПХБ в электроизоляционных жидкостях, где они присутствуют в виде определенных технических смесей, не всегда возможно определить все конгенеры, как требует метод [1], из-за чего может получиться заниженный результат. Результаты определения по методу [3] выше, что не удивительно, так как метод [1] позволяет определить не все конгенеры, а только те, которые удается обнаружить и измерить. Но в этом случае трудно оценить правильность результатов. По-видимому, целесообразно ограничиться определением набора наиболее представительных конгенеров, выбранных во всем интервале времен элюирования. Тогда их профиль позволяет идентифицировать тип технического продукта, а площадь хроматографического пика каждого из них — определить содержание ПХБ.

Авторы выражают благодарность компании «Хромос» за предоставление для исследований газового хроматографа «Хромос-1000» с электронозахватным детектором.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р МЭК 61619–2013. Жидкости изоляционные. Определение загрязнения полихлорированными бифенилами (PCB) методом газовой хроматографии на капиллярной колонке.
2. ГОСТ EN 12766-1–2014. Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 1. Разделение и определение выделенных родственных PCB методом газовой хроматографии (GC) с использованием электронозахватного детектора (ECD).

3. ГОСТ EN 12766-2–2014. Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 2. Определение содержания PCB.
4. ГОСТ EN 12766-3–2014. Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 3. Определение и вычисление содержания полихлорированных терфенилов (PCT) и полихлорированных бензилтолуолов (PCBT) методом газовой хроматографии (GC) с использованием электронозахватного детектора (ECD).
5. ФР 1.31.2012.13568. Методика измерений массовой доли полихлорированных бифенилов (суммарно) и полихлорированных терфенилов (суммарно) в минеральных и синтетических маслах и нефтепродуктах методом капиллярной газовой хроматографии. Свидетельство об аттестации ФГУП УНИИМ № 222.0172/01.00258/2012.
6. **van der Velde E. G., Linders S. H. M. A., Wammes H. I. J., et al.** GC-MS analysis of the PCB substitute Ugilec 141 and its occurrence in waste mineral oils / J. High Res. Chromatogr. 1995. Vol. 18. N 10. P. 647 – 652.
7. **Ehmann J., Ballschmiter K.** Isomer-specific determination of tetrachlorobenzyltoluenes (TCBT) in the technical mixture Ugilec 141 by capillary gas chromatography / Fresenius Z. Ranal. Chem. 1989. Vol. 332. N 8. P. 904 – 911.
8. Директива Совета Европейского Союза 96/59/ЕС от 16 сентября 1996 г. относительно утилизации полихлорированного бифенила и полихлорированного терфенила (PCB/PCT). (Текст в редакции Регламента 596/2009 Европейского парламента и Совета ЕС от 18 июня 2009 г.)
9. **Бродский Е. С., Калинкевич Г. А., Шелепчиков А. А. и др.** Определение полихлорированных бифенилов в трансформаторных маслах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 10. С. 13 – 18.
10. **Sather P. J., Ikonomou M. G., Addison R. F., et al.** Similarity of an Aroclor-based and a full congener-based method in determining total PCBs and a modeling approach to estimate Aroclor speciation from congener-specific PCB data / Environ. Sci. Technol. 2001. Vol. 35. N 24. P. 4874 – 4880.
11. **Шелепчиков А. А., Бродский Е. С.** Изомерно-специфический анализ состава технических смесей полихлорбифенилов: Совол, Совтол и Трихлордифенил / Масс-спектрометрия. 2015. Т. 12. № 3. С. 201 – 209.

REFERENCES

1. RF State Standard GOST R MÉK 61619–2013. Insulating liquids — Contamination by polychlorinated biphenyls (PCB) — Method of determination by capillary column gas chromatography [in Russian].
2. RF State Standard GOST EN 12766-1–2014. Petroleum products and used oils — Determination of PCBs and related products. Part 1. Separation and determination of the isolated related PCB by gas chromatography (GC) using an electron-implanted ECD detector [in Russian].
3. RF State Standard GOST EN 12766-2–2014. Petroleum products and used oils — Determination of PCBs and related products. Part 2. Determination of PCB content [in Russian].
4. RF State Standard GOST EN 12766-3–2014. Petroleum products and used oils — Determination of PCBs and related products. Part 3. Determination and calculation of the content of polychlorinated terphenyls (PCT) and polychlorinated benzyltoluenes (PCBT) by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD) [in Russian].
5. FR 1.31.2012.13568. Method for determination of sum of polychlorinated biphenyls and sum of polychlorinated terphenyls in mineral and synthetic oils, petroleum products and wastes by capillary column gas chromatography] FGUP UNIIM N 222.0172/01.00258/2012 [in Russian].
6. **van der Velde E. G., Linders S. H. M. A., Wammes H. I. J., et al.** GC-MS analysis of the PCB substitute Ugilec 141 and its occurrence in waste mineral oils / J. High Res. Chromatogr. 1995. Vol. 18. N 10. P. 647 – 652.
7. **Ehmann J., Ballschmiter K.** Isomer-specific determination of tetrachlorobenzyltoluenes (TCBT) in the technical mixture Ugilec 141 by capillary gas chromatography / Fresenius Z. Ranal. Chem. 1989. Vol. 332. N 8. P. 904 – 911.
8. Council Directive 96/59/EC on the disposal of polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls (PCB/PCT).
9. **Brodskii E. S., Kalinkevich G. A., Shelepchikov A. A., et al.** Determination of polychlorinated biphenyls in transformer oils / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 10. P. 13 – 18 [in Russian].
10. **Sather P. J., Ikonomou M. G., Addison R. F., et al.** Similarity of an Aroclor-based and a full congener-based method in determining total PCBs and a modeling approach to estimate Aroclor speciation from congener-specific PCB data / Environ. Sci. Technol. 2001. Vol. 35. N 24. P. 4874 – 4880.
11. **Shelepchikov A. A., Brodskii E. S.** Isomeric-specific analysis of the composition of technical mixtures of polychlorinated biphenyls: Sovol, Sovtol and Trichlorodiphenyl / Mass-spektrometriya. 2015. Vol. 12. N 3. P. 201 – 209 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-21-25 УДК (UDC) 543.054:543.423

АНАЛИЗ ВТОРИЧНОГО ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© **А. В. Вячеславов[1], В. Б. Бичаев[1], А. Д. Титова[1], Д. С. Рыбин[2], Т. Н. Ермолаева[3]**

[1] НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия; e-mail: avyacheslavov@icloud.com
[2] ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия.
[3] Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Россия.

Статья поступила 26 апреля 2017 г.

Разработана методика определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Ta во вторичном вольфрамсодержащем сырье для производства твердых металлокерамических сплавов методом АЭС ИСП, включающая предварительное микроволновое разложение проб в автоклаве. Обоснован состав реакционной смеси для перевода пробы в раствор и оптимизированы параметры микроволнового нагрева. Правильность определения элементов с помощью разработанной методики подтверждена методами варьирования навески и «введено – найдено». Результаты определения сопоставлены с полученными безэталонным методом рентгенфлуоресцентного анализа. Методика характеризуется хорошей воспроизводимостью и позволяет существенно сократить время анализа по сравнению со стандартными методиками.

Ключевые слова: вторичное вольфрамсодержащее сырье; металлокерамические твердые сплавы; микроволновая пробоподготовка; АЭС ИСП.

AES-ISP ANALYSIS OF SECONDARY TUNGSTEN-CONTAINING RAW MATERIALS FOR PRODUCTION OF HARD ALLOYS

© **A. V. Vyacheslavov, V. B. Bichaev, A. D. Titova, D. S. Rybin, and T. N. Ermolaeva**

Submitted April 26, 2007.

A method for AES-ISP determination of Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Ta in recycled cemented tungsten carbide is developed including preliminary microwave sample decomposition in a steam pressure vessel (autoclave). We have specified composition of the reaction mixture for sample dissolution and optimized the parameters of microwave heating in the autoclave. Correctness of the results is proved by the method of sample weight variation and spike tests. The results of analysis are compared with the data obtained by standardless method of x-ray fluorescence spectrometry. The technique is characterized by good reproducibility and allows significant reduction of the analysis time due to combination of the multi-element method of AES-ISP and microwave sample preparation.

Keywords: secondary tungsten-containing raw; recycle cemented tungsten carbides; cemented tungsten carbide; microwave sample preparation; AES-ISP.

Твердые сплавы (ТС) относятся к композиционным материалам, обладающим высокой твердостью, прочностью и износостойкостью, поэтому их широко используют в металлообработке резанием и давлением, при бурении скважин для нефте- и газодобычи, в геологоразведке, при добыче угля и полезных ископаемых, в авиа- и приборостроении, а также других отраслях промышленности. Металлокерамические твердые сплавы получают методами порошковой металлургии из карбидов вольфрама, титана, тантала и связки из кобальта, никеля или железа [1]. В связи с истощением запасов вольфрамового сырья при производстве металлокерамических сплавов используют вторичное сырье после переработки отходов методами химической и термической регенерации, электрохимическим методом и др. [2].

В настоящее время для аналитического контроля готовой продукции на основе твердых сплавов ГОСТ рекомендованы одноэлементные методы спектрофотомерии, потенциометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии, а также метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [3 – 6]. Поскольку вторичное сырье неоднородно по составу и может содержать индивидуальные компоненты в широком интервале концентраций, предназначенные для анализа готовой продукции методы не могут быть рекомендованы для высокоточного определения целевых компонентов в возвратном сырье [7, 8]. Требования к точности анали-

за вторичного сырья также обусловлены отрицательным влиянием примесных компонентов на гомогенность и качество консолидации спекаемого материала, что приводит к снижению твердости ТС и работоспособности изделий.

Метод АЭС ИСП положительно зарекомендовал себя в многоэлементном анализе металлов и сплавов, характеризуется широким диапазоном определяемых содержаний, позволяет проводить градуировку по стандартным растворам, состав которых можно максимально приблизить к составу анализируемой пробы, что чрезвычайно важно при анализе гетерогенного сырья и отсутствии стандартных образцов. Поскольку в процессе переведения тугоплавких проб в раствор возможны потери определяемых компонентов в виде летучих соединений, в настоящее время наиболее перспективным способом пробоподготовки является микроволновое растворение проб в автоклаве с использованием кислотных реакционных смесей [9 – 11].

Цель настоящей работы — разработка методики определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Ta во вторичном сырье — вольфрамсодержащих твердых сплавах (ВСТС) — методом АЭС ИСП после переведения пробы в раствор в автоклаве в условиях микроволнового нагрева, позволяющего исключить потери летучих компонентов и повысить прецизионность, экспрессность и экономичность анализа. В качестве объекта анализа использовали вторичное сырье после регенерации металлокерамических систем на основе вольфрамсодержащих твердых сплавов трех типов (вольфрамокобальтовые, титановольфрамокобальтовые, танталотитановольфрамокобальтовые).

В работе применяли следующие реагенты: азотную, фтороводородную, соляную кислоты квалификации осч, фторид аммония, высушенный при 100 °С (осч).

Для микроволнового разложения проб использовали систему Speedwave FOUR (Berghof Products, Германия) с автоклавами типа DAK-100 из фторопласта TFM с внутренним объемом 100 мл и рабочим давлением до 100 атм. Температуру разложения (в диапазоне 50 – 220 °С) контролировали с помощью бесконтактного ИК-датчика. Навеску измельченной пробы ВСТС (0,2500 г) помещали во фторопластовый стакан автоклава, добавляли реагенты для разложения пробы, после герметизировали автоклав предохранительной крышкой и помещали в микроволновую систему.

Таблица 1. Условия микроволновой пробоподготовки проб ВСТС

Условия	Шаг 1	Шаг 2
Температура, °С	170	210
Давление, атм.	60	60
Мощность, %	80	90
Время нагрева до заданной температуры, мин	2	2
Время термостатирования, мин	5	15

Определение элементов проводили с помощью ИСП-эшелле-спектрометра Optima 7300 DV (PerkinElmer, США), для анализа были выбраны стандартные условия атомизации и измерения аналитических сигналов: мощность плазмы — 1300 Вт; частота плазменного генератора — 40,68 МГц; плазмообразующий поток аргона — 15 л/мин; вспомогательный поток аргона — 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона — 0,8 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе — 1,5 мл/мин; наблюдение плазмы — аксиальное; время интеграции сигнала — авторежим (от 0,1 до 20 с); количество повторений считывания — 5; метод определения интенсивности спектральной линии — площадь пика по трем точкам. Использовали распылительную камеру типа Скотта из полимерного материала, устойчивого к воздействию HF, в сочетании с поперечно-потоковым распылителем типа GemTips™.

При разработке методики переведения пробы в раствор особое внимание уделяли составу реакционной смеси и температурно-временному режиму нагрева в микроволновом поле. Для растворения труднорастворимых карбидов тугоплавких металлов (WC, TaC, TiC и т.д.) в состав реакционной смеси [12 – 14] рекомендуется включать следующие кислоты: HF, HNO_3 и HCl. Фтороводородная кислота в присутствии окислителя способствует переводу в раствор тугоплавких металлов и их карбидов (Ti, W и Ta), HNO_3 хорошо растворяет Fe, Co, Ni и Cu, а HCl — Cr, Zn. Для повышения безопасности работы лаборатории предложено заменить в составе смеси HF на NH_4F, который, как и кислота, за счет комплексообразующих свойств ионов F^- удерживает в растворе матричные компоненты, предупреждая их выпадение в осадок.

Выбор соотношения компонентов в составе реакционной смеси, обеспечивающей полное разложение всех исследуемых проб ВСТС, осуществляли экспериментально при непрерывном нагреве до температур 150, 170 и 210 °С, полноту разложения контролировали визуально. Полного количественного переведения в раствор проб ВСТС всех трех типов удалось достичь в присутствии 6 мл HCl, 2 мл HNO_3 и 1,2 г NH_4F при нагреве до 210 °С, что объясняется высоким содержанием в пробах карбидов тугоплавких металлов. Для сокращения продолжительности растворения пробы и во избежание разгерметизации автоклава вследствие бурного газообразования предложено осуществлять ступенчатый нагрев реакционной смеси вместо монотонного набора температуры до 210 °С с последующим термостатированием. Для разложения проб ВСТС оптимальным является двухстадийный нагрев (табл. 1) продолжительность разложения проб составляла 24 мин.

Аналитические линии определяемых элементов выбирали на основе литературных данных [15] и базы данных программного обеспечения спектрометра с

Таблица 2. Условия анализа проб ВСТС методом АЭС ИСП

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Возможные мешающие спектральные линии, нм	Параметры градуировочной функции $I = bC + a$		Коэффициент корреляции, r	Линейный динамический диапазон, % масс.
			b	a		
Фактор разбавления — 1:1000						
Co	228,616	W 228,590; 228,629	3646	—	0,999	1,0 – 20,0
Ti	337,279	Nb 337,256	243 700	—	0,999	1,0 – 20,0
Ta	240,063	Co 240,056; 240,084; W 240,050	4736	—	0,999	1,0 – 10,0
Ni	231,604	—	7565	—	0,999	0,05 – 20,0
Fe	259,938	—	29 860	—	0,999	0,01 – 10,0
Фактор разбавления — 1:100						
Zn	213,857	—	11 770	—	0,993	0,01 – 1,0
Cr	357,869	—	29 600	—	0,999	0,01 – 1,0
Cu	324,751	—	107 100	—	0,998	0,01 – 1,0
V	292,402	—	63 380	—	0,999	0,01 – 1,0

учетом интенсивности и отсутствия спектральных наложений (табл. 2).

Чтобы получить достоверные результаты анализа проб ВСТС, требовалось выявить источники спектральных помех и учесть связанные с этим возможные ошибки. Для оценки мешающего влияния матричных элементов на аналитические сигналы определяемых элементов анализировали одноэлементные растворы, содержащие 10 000 мкг/см^3 вольфрама и 10 мкг/см^3 аналита. В случае кобальта, титана и тантала концентрация аналита в растворах составляла 100 мкг/см^3. Так, влияние W (228,590 нм и 228,629 нм) на определение Co (228,616 нм) оказалось незначительным из-за малой интенсивности мешающих линий, а W (240,050 нм) и Co (240,056 нм и 240,084 нм) не оказывают влияния на определение Ta (240,063 нм) при его содержании в пробе 0,10 % масс. и выше.

Обработку спектров, градуировку и учет фона осуществляли с применением программного пакета WinLab32.

Для получения градуировочных характеристик измеряли интенсивности линий определяемых элементов в 4 – 5 стандартных растворах, которые готовили из одноэлементных растворов с концентрацией 1000 мкг/см^3, полученных путем растворения навесок чистых металлов в кислотах. Кроме того, стандартные растворы в качестве фона содержали 10 000 мкг/см^3 вольфрама и 50 000 мкг/см^3 NH_4F при разбавлении пробы 1 : 100, а при разбавлении 1:1000 — 1000 и 5000 мкг/см^3 соответственно. Экспериментально установлено, что при определении Ti, Fe, Co, Ni, Ta в пробах ВСТС зависимость аналитического сигнала от концентрации становится линейной при разбавлении 1:1000 ($r > 0{,}999$), а при определении примесей Cu, Zn — 1:100 ($r \geq 0{,}999$), V, Cr — 1:100 ($r \geq 0{,}99$) (см. табл. 2). Статистическими методами подтверждена незначимость параметра a в уравнениях градуиро-

Таблица 3. Результаты проверки правильности определения компонентов твердых сплавов ($n = 5$; $P = 0{,}95$; $t_{табл} = 2{,}78$)

Элемент	Введено, мкг/см^3	Найдено, мкг/см^3	S_r	$t_{эксп}$
Co	50,0	50,4 ± 0,9	0,014	1,44
Ti	20,0	19,7 ± 0,4	0,015	2,02
Ta	50,0	50,7 ± 0,9	0,014	2,02
Ni	50,0	51,1 ± 1,2	0,019	2,54
Fe	20,0	19,8 ± 0,6	0,03	0,69
Zn	10,0	9,7 ± 0,4	0,03	2,18
Cr	10,0	10,0 ± 0,3	0,03	0,34
Cu	10,0	9,8 ± 0,2	0,02	2,09
V	10,0	9,9 ± 0,2	0,015	0,89

Таблица 4. Результаты определения компонентов проб ВСТС методом АЭС ИСП ($n = 5$) и безэталонного РФА ($n = 5$; $P = 0{,}95$)

Определяемый элемент	WC-Co № 1339				WC-TiC-Co № 254				WC-TiC-TaC-Co № 786			
	АЭС ИСП		РФА		АЭС ИСП		РФА		АЭС ИСП		РФА	
	$X_{ср} \pm \Delta$, % масс.	S_r	$X_{ср} \pm \Delta$, % масс.	S_r	$X_{ср} \pm \Delta$, % масс.	S_r	$X_{ср} \pm \Delta$, % масс.	S_r	$X_{ср} \pm \Delta$, % масс.	S_r	$X_{ср} \pm \Delta$, % масс.	S_r
Co	10,3 ± 0,4	0,02	13,7 ± 0,3	0,02	7,94 ± 0,24	0,01	10,6 ± 0,1	0,02	8,93 ± 0,21	0,01	10,2 ± 0,3	0,02
Ti	—	—	—	—	1,23 ± 0,03	0,01	1,13 ± 0,02	0,01	5,87 ± 0,08	0,01	4,36 ± 0,06	0,01
Ta	—	—	—	—	—	—	—	—	1,07 ± 0,07	0,02	1,90 ± 0,12	0,05
Ni	0,27 ± 0,03	0,04	0,50 ± 0,06	0,04	0,67 ± 0,03	0,02	0,54 ± 0,02	0,02	0,071 ± 0,006	0,03	0,16 ± 0,05	0,06
Fe	0,23 ± 0,02	0,04	0,38 ± 0,03	0,05	0,46 ± 0,04	0,03	0,64 ± 0,03	0,04	0,25 ± 0,04	0,05	0,44 ± 0,03	0,05
Zn	0,087 ± 0,005	0,02	0,15 ± 0,01	0,03	0,50 ± 0,01	0,02	0,37 ± 0,02	0,05	0,017 ± 0,002	0,02	0,10 ± 0,01	0,06
Cr	0,019 ± 0,003	0,06	0,054 ± 0,004	0,06	0,027 ± 0,004	0,06	0,045 ± 0,004	0,07	0,065 ± 0,007	0,07	0,088 ± 0,009	0,08
Cu	0,032 ± 0,003	0,04	<0,05	—	0,16 ± 0,02	0,02	0,41 ± 0,02	0,02	0,017 ± 0,003	0,07	<0,05	—
V	0,021 ± 0,002	0,03	<0,05	—	0,023 ± 0,002	0,02	0,051 ± 0,005	0,08	0,022 ± 0,002	0,03	0,15 ± 0,09	0,08

вочных характеристик для определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Ta.

Правильность определения элементов в ВСТС проверяли с помощью метода «введено – найдено», а также путем варьирования навески проб (табл. 3). Раствор сравнения готовили путем растворения чистого карбида вольфрама в условиях микроволнового нагрева с добавками растворов чистых металлов. Сопоставление рассчитанных значений критерия Стьюдента $t_{эксп}$ с $t_{табл}$ = 2,78 указывает на отсутствие систематической погрешности.

Разработанная методика была применена для анализа реальных производственных образцов ВСТС (табл. 4), предоставленных ООО «Вириал» (Россия). Результаты анализа по разработанной методике сопоставлены с данными РФА по ГОСТ 28817 для анализа готовой продукции, полученными с использованием спектрометра «Спектросан Макс-GV» (НПО «Спектрон», Россия). Вследствие отсутствия стандартных образцов вторичного сырья был применен безэталонный метод (или метод фундаментальных параметров) [16, 17].

Как видно из приведенных в табл. 4 результатов, разработанная методика определения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Ta в пробах ВСТС после микроволновой пробоподготовки методом АЭС ИСП характеризуется хорошей воспроизводимостью и может быть рекомендована для анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья при производстве твердых сплавов. Поскольку рентгенофлуоресцентный метод предназначен для анализа твердых спеченных сплавов с определением только титана, тантала, кобальта, ниобия, вольфрама и железа, а не для анализа вторичного сырья на более широкий круг содержащихся в нем элементов, при определении некоторых металлов, например, Cr, V, Cu и Ni, наблюдаются завышенные результаты, что может быть следствием систематической погрешности из-за межэлементного влияния, устранить которое без использования адекватных стандартных образцов или дополнительной математической коррекции в данном случае не удается. Следовательно, метод РФА не может быть рекомендован для контроля химического состава вольфрамсодержащего сырья, тогда как использование разработанной АЭС ИСП методики позволяет определять состав ВСТС с высокими воспроизводимостью и правильностью.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А.** Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: учебное пособие для вузов. — М.: МИСИС, 2004. С. 7, 8, 14, 15.
2. **Клячко Л. И., Лейтман М. С.** Лом вольфрама: технология вторичной переработки и российский рынок / Цветные металлы. 2005. № 3. С. 101 – 104.
3. ГОСТ 28817–90. Сплавы твердые спеченные. Рентгенофлуоресцентный метод определения металлов. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 13 с.
4. ГОСТ 25599.3–83. Сплавы твердые спеченные. Метод определения титана. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 6 с.
5. ГОСТ 25599.4–83. Сплавы твердые спеченные. Метод определения кобальта. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 6 с.
6. ISO 7627-1:1983. Hardmetals. Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry. Part 1. General requirements.
7. **Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б., Лолейт С. И.** Возвратное металлсодержащее сырье — общая характеристика и классификация для целей сертификации (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 6. С. 70 – 80.
8. **Карпов Ю. А., Барановская В. Б., Лолейт С. И., Беляев В. Н.** Аналитический контроль вторичного металлсодержащего сырья / Цветные металлы. 2015. № 12. С. 36 – 41.
9. **Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б.** Современные методы пробоподготовки возвратного металлсодержащего сырья (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 3. С. 5 – 12.
10. **Кубракова И. В.** Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования / Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 327 – 340.
11. **Карпов Ю. А., Савостин А. П.** Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. С. 123 – 126.
12. **Бок Р.** Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 402 с.
13. **Piippanen T., Jaayinen J., Tummavuori J.** The analysis of chromium, cobalt, iron, nickel, niobium, tantalum, titanium and zinc in cemented tungsten carbides with cobalt as a binder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Fresenius J. Anal. Chem. 1997. Vol. 357. P. 405 – 410.
14. **Archer M., McCrindle R. I., Rohwer E. R.** Analysis of cobalt, tantalum, titanium, vanadium, and chromium in tungsten carbides by inductively coupled plasma — optical emission spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 2003. Vol. 18. N 12. P. 1493 – 1496.
15. **Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др.** Таблицы спектральных линий: справочник. — М.: Наука, 1977. — 800 с.
16. **Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д.** Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: справ. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006, 2007. С. 622 – 630.
17. Метод фундаментальных параметров. Программное обеспечение для количественного и качественного анализа методом фундаментальных параметров. — СПб.: НПО «Спектрон», 2003. — 468 с.

REFERENCES

1. **Panov V. S., Chuvilin A. M., Fal'kovskii V. A.** Technology and properties of sintered hardmetalls and their products. — Moscow: MISIS, 2004. P. 7, 8, 14, 15 [in Russian].
2. **Klyachko L. I., Leitman M. S.** Tungsten. scrap. recycling technology and Russian market / Tsvet. Met. 2005. N 3. P. 101 – 104 [in Russian].
3. State Standard GOST 28817–90. Sintered hardmetalls. X-ray fluorescence method for determination of metalls. — Moscow: Izd-vo standartov, 1991. — 13 p. [in Russian].
4. State Standard GOST 25599.3–83. Sintered hardmetalls. Titanium determination method. — Moscow: Izd-vo standartov, 1984. — 6 p. [in Russian].
5. State Standard GOST 25599.4–83. Sintered hardmetalls. Cobalt determination method. — Moscow: Izd-vo standartov, 1984. — 6 p. [in Russian].
6. ISO 7627-1:1983. Hardmetals. Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry. Part 1. General requirements.

7. **Doronina M. S., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B., Loleit S. I.** Return metal-containing raw material: general characteristics and classification for certification purposes (summarizing article) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 6. P. 70 – 80 [in Russian].
8. **Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B., Loleit S. I., Belyaev V. N.** Analytical monitoring of metal-containing recyclable materials / Tsvet. Met. 2015. N 12. P. 36 – 41 [in Russian].
9. **Doronina M. S., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Current methods of sample preparation developed for metal-containing recoverable raw (review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 3. P. 5 – 12 [in Russian].
10. **Kubrakova I. V.** Microwave radiation in analytical chemistry: the scope and prospects of application / Rus. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. N 4. P. 283 – 294.
11. **Karpov Yu. A., Savostin A. P.** Metods of sampling and sample preparation. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii, 2012. P. 123 – 126 [in Russian].
12. **Bok R.** Decomposition methods in analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1984. — 402 p. [Russian translation].
13. **Piippanen T., Jaayinen J., Tummavuori J.** The analysis of chromium, cobalt, iron, nickel, niobium, tantalum, titanium and zinc in cemented tungsten carbides with cobalt as a binder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Fresenius J. Anal. Chem. 1997. Vol. 357. P. 405 – 410.
14. **Archer M., McCrindle R. I., Rohwer E. R.** Analysis of cobalt, tantalum, titanium, vanadium, and chromium in tungsten carbides by inductively coupled plasma — optical emission spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 2003. Vol. 18. N 12. P. 1493 – 1496.
15. **Zaidel' A. N., Prokof'ev V. K., Raiskii S. M., et al.** Tables of spectral lines. — Moscow: Nauka, 1977. — 800 p. [in Russian].
16. **Mosichev V. I., Nikolaev G. I., Kalinin B. D.** Metals and alloys: Investigation and analysis. Atomic emission, atomic absorbtion and X-ray fluorescence analysis. — St. Petersburg: NPO «Professional», 2006, 2007. P. 622 – 630 [in Russian].
17. Method of fundamental parameters. Software for qualitative and quantitative analysis by this method. — St. Petersburg: NPO «Spektron», 2003. — 468 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-26-28 УДК (UDC) 243.257

ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ ГРУППЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ЭПОКСИДНЫХ СМОЛАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

© **И. В. Каранди, А. Г. Буяновская, Л. Н. Булатникова**

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия; e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Статья поступила 23 декабря 2016 г.

Исследована возможность использования некоторых солей галогенводородных кислот в качестве источника галогенводорода в безводной среде для определения эпоксидных групп. Предложены реагенты на основе NaBr, LiI, KI, KCl в присутствии хлорной кислоты в уксуснокислом растворе для потенциометрического определения эпоксидных групп в органических соединениях и эпоксидных смолах.

Ключевые слова: эпоксидные смолы; соли галогенводородных кислот; аргентометрическое титрование; потенциометрия.

EXPRESS DETERMINATION OF EPOXY GROUP IN ORGANIC COMPOUNDS AND EPOXIDE RESINS USING POTENTIOMETRIC ARGENTOMETRIC TITRATION

© **I. V. Karandi, A. G. Buyanovskaya, and L. N. Bulatnikova**

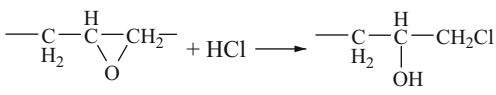
Submitted December 23, 2016.

A possibility of using certain salts of hydrohalic acids as a source of hydrogen halide in an anhydrous medium for determination of epoxide groups is studied. The reagents based on NaBr, LiJ, KJ, KCl in acetate solution of perchloric acid are proposed for potentiometric determination of epoxy groups in organic compounds and epoxy resins.

Keywords: epoxy resins; salts of hydrohalic acids; argentometric titration; potentiometry.

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей образовывать сшитые полимеры (рисунок). Они находят применение в производстве клеев, пластмасс, электроизоляционных лаков и др. Массовая доля эпоксидных групп является основным показателем в технических характеристиках эпоксидных смол и составляет 5 – 25 %.

Большинство методов определения эпоксидных групп в органических соединениях основано на способности оксиранового кольца присоединять галогенводород с образованием соответствующего галогенгидрина:



(1)

Существующий ГОСТ на определение эпоксидных групп в пластмассах предполагает применение как прямого, так и обратного титрования [1]. При обратном титровании разница между количествами добавленной и непрореагировавшей кислоты является мерой содержания эпоксидных групп.

В первом случае в качестве реагента используют бромоводородную кислоту в ледяной уксусной кислоте или бромид тетраэтиламмония в присутствии хлорной кислоты. Конечную точку титрования (к.т.т.) определяют визуально с помощью индикатора кристаллического фиолетового или же потенциометрически. При обратном титровании образец нагревают с ацетоновым раствором соляной кислоты, избыток которой после реакции с эпоксидной группой оттитровывают раствором щелочи или нитрата серебра. Конечную точку при кислотно-основном титровании щелочью определяют визуально по изменению окраски индикатора метилового красного. При потенциометрическом титровании раствором щелочи или нитрата серебра к.т.т. определяют потенциометрически по соответствующему скачку потенциала.

В литературе описаны также варианты методик определения эпоксидных групп в присутствии карбоновых кислот ароматического ряда и ароматических аминов [2, 3]. Предложен метод определения эпоксидных и гидроксильных групп в эпоксидных смолах с помощью ИК-спектроскопии [4]. Описано определе-

ние массовой доли эпоксидных групп в эпоксидных смолах марок ЭД-20 и ЭД-16 методом ИК-спектрометрии в ближнем ИК-диапазоне [5].

Нами впервые исследована возможность использования некоторых солей галогенводородных кислот в качестве источника галогенводорода в безводной среде для определения эпоксидных групп в органических соединениях и полимерах.

Показано, что реагенты на основе некоторых неорганических солей (галогенидов щелочных металлов) — NaBr, LiI, KI, KCl и хлорной кислоты в уксуснокислой среде также могут быть использованы для определения эпоксидной группы.

Известно, что уксусная кислота широко используется в качестве растворителя в органическом анализе при титровании слабых оснований [6]. Поскольку соли многих неорганических кислот, такие как хлориды, бромиды, йодиды, нитраты, сульфаты и др., в среде безводной уксусной кислоты проявляют основные свойства, возможно их определение титрованием уксуснокислым раствором хлорной кислоты [7]. При этом происходит выделение свободной галогенводородной кислоты, которая далее может количественно реагировать с эпоксидной группой:

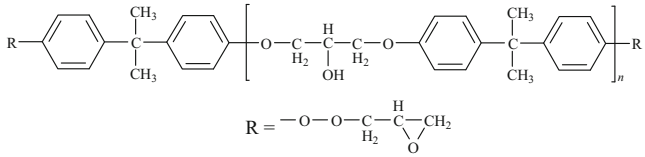
$$NaBr + HClO_4 \xrightarrow{CH_3COOH} NaClO_4 + HBr. \qquad (2)$$

Аналогичный эффект дает применение в качестве реагента смеси хлорной кислоты с хлоридом гидроксиламмония. При обработке эпоксисоединений гидрохлоридом гидроксиламина в присутствии хлорной кислоты образуется свободный хлороводород, взаимодействующий далее с эпоксидной группой по уравнению (1):

$$NH_2OH \cdot HCl + HClO_4 \rightarrow NH_2OH \cdot HClO_4 + HCl. \quad (3)$$

Мы впервые использовали предложенные реагенты для анализа эпоксидных смол. Целесообразнее применять обратное титрование с прибавлением известного количества реагента и потенциометрическим титрованием его избытка раствором нитрата серебра.

Следует отметить, что при титровании 0,06 М растворов различных реагентов 0,01 М раствором $AgNO_3$ максимальный скачок потенциала (~400 мВ) наблюдается в случае использования LiI и KI.



Строение эпоксидно-диановой смолы ЭД-20

На примере эпоксидной смолы № 128 показана идентичность результатов, полученных при использовании реагентов на основе различных неорганических солей (NaBr, LiI, KI, KCl и др.) методом обратного титрования избытка реагента раствором нитрата серебра. Содержание эпоксидной группы по ГОСТ в смоле № 128 составляет 22,6 – 23,4 % (табл. 1).

Проанализировали также несколько образцов эпоксидных смол на основе диглицидилового эфира, дифенилолпропана и эпихлоргидрина с содержанием эпоксидных групп от 7 до 23 %. Правильность результатов подтверждали сравнением с результатами, полученными стандартным методом по ГОСТ [1] с использованием в качестве реагента раствора бромоводородной кислоты в уксусной кислоте с последующим потенциометрическим титрованием избытка реагента раствором нитрата серебра (табл. 2), а также с результатами визуального титрования с индикатором кристаллическим фиолетовым. Время определения эпоксидной группы в эпоксидных смолах по ГОСТ [1] составляет 30 – 40 мин, в то время как по предлагаемой методике не превышает 10 – 15 мин.

Применение неорганических солей в качестве реагентов существенно расширяет возможности анализа эпоксидных соединений. К преимуществам новых методик следует отнести доступность неорганических солей по сравнению с раствором бромово-

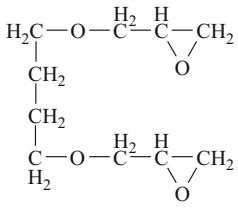
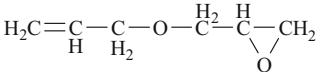
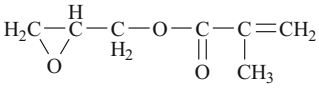
Таблица 1. Результаты определения эпоксидной группы в смоле № 128 с реагентами на основе различных галогенидов ($n = 5$; $P = 0,95$)

Номер образца	Реагент	Найдено эпоксигрупп, %
1	LiI	23,20 ± 0,28
2	KI	23,40 ± 0,15
3	$NH_2OH \cdot HCl$	23,32 ± 0,40
4	KCl	22,48 ± 0,21
5	NaBr	23,39 ± 0,36
6	HBr	23,37 ± 0,34

Таблица 2. Результаты анализа эпоксидных смол с использованием в качестве реагентов растворов NaBr и HBr в CH_3COOH в присутствии $HClO_4$ ($n = 5$; $P = 0,95$)

Эпоксидная смола	Найдено эпоксигрупп, %		Содержание эпоксигрупп (по ГОСТ или ТУ), %
	NaBr	HBr	
128	22,48 ± 0,21	22,30 ± 0,19	22,6 – 23,4 (ГОСТ 10587–84)
011	7,76 ± 0,30	7,40 ± 0,24	6,8 – 8,3 (ТУ 2225-154-05011907–97)
136	14,29 ± 0,25	14,02 ± 0,26	13,0 – 14,3 (ТУ 2225-154-05011907–97)
Э-40	13,93 ± 0,34	13,90 ± 0,41	13,0 – 15,0 (ТУ 2225-154-05011907–97)

Таблица 3. Результаты определения эпоксидной группы в глицидиловых эфирах ($n = 5$; $P = 0{,}95$)

Образец	Содержание эпоксигруппы, %	
	Вычислено	Найдено
 бутандиолдиглицидиловый эфир	42,57	42,59 ± 0,36
 аллилдиглицидиловый эфир	37,72	37,64 ± 0,24
 глицидилметакрилат	30,28	30,50 ± 0,29

дородной кислоты, а также удобство и безопасность работы с ними. Предложенные методики менее трудоемки и позволяют анализировать микроколичества образца (10 – 15 мг) при условии однородности пробы в максимально короткий срок.

Нами предложен также альтернативный вариант аргентометрического микроопределения эпоксидных групп с уксуснокислым раствором бромоводородной кислоты в качестве реагента из навесок 10 – 15 мг. На примере глицидиловых эфиров показана возможность микроопределения эпоксидных групп в индивидуальных органических соединениях по данной методике. Избыток реагента титровали потенциометрически раствором нитрата серебра (табл. 3). Методика менее трудоемка и занимает меньше времени, чем рекомендованная по ГОСТ.

Ход анализа. В бюкс с крышкой емкостью 50 мл помещают навеску (10 – 15 мг) анализируемого образца и 3 – 5 мл 0,06 М раствора реагента. После растворения пробы добавляют ~10 – 15 мл ледяной CH_3COOH и избыток реагента титруют потенциометрически 0,01 М раствором $AgNO_3$ с использованием pH-метра с редоксометрическим индикаторным и каломельным электродом сравнения. Параллельно проводят «холостой» опыт с исходным количеством реагента. В качестве реагента используют 0,06 М раствор KI (LiI, NaBr, KCl, $NH_2OH \cdot HCl$) в 0,06 М $HClO_4$ в ледяной CH_3COOH. Титрование проводят с использованием pH-метра CG-805 (SCHOTT GERATE).

Массовую долю эпоксидных групп (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = (V - V_0) \cdot 43 \cdot 100/m,$$

где V_0, V — объем 0,01 М раствора $AgNO_3$, израсходованного на титрование анализируемой пробы и в контрольном опыте соответственно (мл); m — масса анализируемой пробы (мг); 43 — M_r эпоксидной группы.

Таким образом, предложены реагенты для определения эпоксидной группы в эпоксидных смолах методом обратного титрования с использованием в качестве источника галогенводорода, необходимого для раскрытия эпоксидного кольца, солей хлороводородной, бромоводородной и йодоводородной кислот в уксуснокислой среде в присутствии хлорной кислоты. Избыток реагента титруют потенциометрически раствором нитрата серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 12497–78. Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп. — М.: Изд-во стандартов, 1978.
2. **Евтушенко Ю. М., Иванов В. М., Зайцев Б. Е.** Определение эпоксидных групп в присутствии карбоновых кислот акрилового ряда и ароматических аминов / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 7. С. 745 – 749.
3. **Евтушенко Ю. М., Иванов В. М., Зайцев Б. Е.** Определение эпоксидных и гидроксильных групп в эпоксидных смолах методом ИК-спектроскопии / Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 4. С. 392 – 396.
4. **Дуобинис Н. К., Колодзейкис В. С., Жемайтайтис А. Н. и др.** / Аргентометрический метод анализа эпоксидных соединений в присутствии органических оснований / Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 5. С. 1026 – 1027.
5. **Востроknутова Е. В., Голик В. М., Сапрыгин А. В., Ябуров М. А.** Определение массовой доли эпоксидных групп в эпоксидных смолах марок ЭД-20 и ЭД-16 методом спектрометрии в ближнем ИК-диапазоне / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 4. С. 462 – 469.
6. **Крешков А. П.** Аналитическая химия неводных растворов. — М.: Химия, 1982. — 256 с.
7. **Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А.** Кислотно-основное титрование в неводных средах. — М.: Химия, 1967. — 192 с.

REFERENCES

1. State Standard GOST 12497–78. Plastics. The method of epoxy groups content determination. — Moscow: Izd. standartov, 1978 [in Russian].
2. **Evtuschenko Yu. M., Ivanov V. M., Zaitsev B. E.** Determination of epoxy groups in the presence of carboxylic acids of the acril series and aromatic amines / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 7. P. 624 – 628.
3. **Evtuschenko Yu. M., Ivanov V. M., Zaitsev B. E.** Determination of epoxide and hydroxyl groups in epoxide resins by IR-spectrometry / J. Anal. Chem. 2003. Vol. 58. N 4. P. 347 – 350.
4. **Duobinis N. K., Kolodzeikis V. S., Zhemaitaitis A. N., et al.** / Argentometric method for epoxy groups content determination in the presence of organic bases / Zh. Analit. Khimii. 1976. Vol. 31. N 5. P. 1026 – 1027 [in Russian].
5. **Vostroknutova E. V., Golik V. M., Saprygin A. V., Yaburov M. A.** Epoxy groups mass-fraction determination in epoxy resins ED-16 and ED-20 bynear infrared spectroscopy / Analit. Kontrol'. 2011. Vol. 15. N 4. P. 462 – 469 [in Russian].
6. **Kreshkov A. P.** Analitical chemistry of nonaqueous solutions. — Moscow: Khimiya, 1982. — 256 p. [in Russian].
7. **Kreshkov A. P., Bykova L. N., Kazaryan N. A.** Acid-base titration in nonaqueous media. — Moscow: Khimiya, 1967. — 192 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств
Structure and properties investigation

Физические методы исследования и контроля
Physical methods of investigation and monitoring

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-29-34 УДК (UDC) 543–4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

© **Н. Я. Варкентин, О. А. Караваева**

АО Чепецкий механический завод, г. Глазов, Россия; e-mail: NYVarkentin@rosatom.ru, nvarkentin@yandex.ru

Статья поступила 28 апреля 2017 г.

Рассмотрено применение защитных полимерных пленок в практике рентгенофлуоресцентного анализа. Обобщены данные нормативных документов в части требований к рентгеновским пленкам. Проведены обзор и сравнение физико-химических свойств пленок, реализуемых на территории России. На примере *Kα*-линий элементов Al, Si и Ti показано влияние типа применяемого полимера на поглощение интенсивности вторичной флуоресценции. Исследована зависимость интенсивности флуоресценции от атомного номера излучающего элемента для различных типов полимеров. Отмечена возможность использования хлор- и серосодержащих пленок в качестве фильтров вторичной флуоресценции. Приведены требования нормативных документов и фактические данные по разнотолщинности на примере полипропиленовой пленки. Рассчитаны снижения и колебания интенсивностей флуоресценции аналитических линий легких элементов в зависимости от неравномерности физико-химических свойств применяемых пленок. Приведена оценка влияния примесных элементов в материале полимера на интенсивность их аналитических линий. Проведен анализ эксплуатационных свойств пленок, на основе которого различные типы полимеров рекомендованы для определенных аналитических задач.

Ключевые слова: рентгеновская защитная пленка; ослабление интенсивности; полипропилен; полиэтилентерефталат; майлар; разнотолщинность.

PROTECTIVE POLYMER FILMS IN X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

© **N. Ya. Varkentin and O. A. Karavaeva**

Submitted April 28, 2017.

Some aspects of using protective polymer films in practice of x-ray fluorescence are considered. Data of practice guidelines regulating the measurement procedure in part of the requirements for x-ray films, are summarized. Data of practice guidelines regulating the measurement procedure in part of the requirements regarding x-ray films, are summarized. A review and comparison of the physical and chemical properties of films presented on the Russian market are analyzed. The influence of the polymer type on the absorption of secondary fluorescence intensity is shown for the *Kα* lines of Al, Si, and Ti. The analysis of the dependence of fluorescence intensity on the atomic number of the radiating element is considered for different polymer types. Chlorine- and sulfur-containing films can be used as filters of secondary fluorescence. Regulatory requirements for different thicknesses of films and actually different thicknesses are specified for a polypropylene film. Decreases and fluctuations of the fluorescence intensity of the analytical lines of light elements are calculated as a function of the unevenness of physical and chemical properties of the films thus used. The influence of impurities present in the polymer material on the intensity of the analytical lines of these elements is estimated. Important from a practical point of view performance characteristics of the films are analyzed. Recommendations regarding the types of polymers are specified depending on the analytical tasks being solved.

Keywords: x-ray protective film; decrease in intensity; polypropylene; polyethylene terephthalate; Mylar; thickness difference.

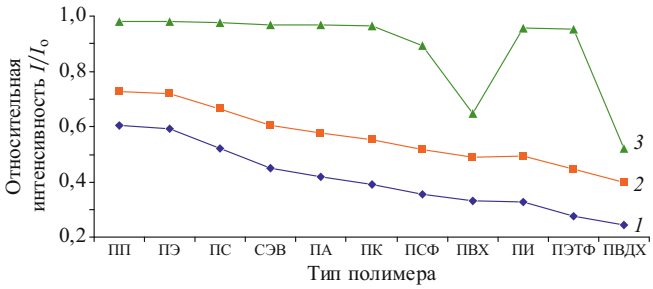


Рис. 1. Относительная интенсивность I/I_0 флуоресценции $K\alpha$-линий Al (*1*), Si (*2*) и Ti (*3*) в зависимости от материала пленки

При анализе порошковых проб, подготовленных как с использованием прессования, так и без него, для предотвращения их рассыпания и возможного выхода из строя рентгеновской трубки применяют тонкие защитные полимерные пленки. Размещаемые между окном трубки и поверхностью пробы они влияют на интенсивность регистрируемого вторичного излучения. Пленка рассеивает и поглощает аналитический и фоновый сигналы. Эффективность же пропускания излучения зависит от длины волны аналитической линии, толщины и материала пленки. При этом помимо коэффициента ослабления важны такие параметры, как механическая прочность и радиационная стойкость.

Цель работы — исследование свойств защитных полимерных пленок и применение их при рентгенофлуоресцентном анализе (РФА).

При РФА-анализе использование пленок, как известно, влияет на результаты измерений. Так полипропиленовые (ПП) пленки особенно прозрачны для длинноволнового излучения, так как не содержат кислорода [1]. Применение пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) при регистрации излучения легких элементов нецелесообразно, поскольку она обладает более высоким коэффициентом поглощения. Интенсивность излучения натрия, прошедшего через ПП-пленку, в пять раз больше, чем в случае ПЭТФ той же толщины [2].

Использование пленок регламентировано. Так, при определении серы в углеводородных материалах РФА-методами при изменении типа и толщины пленки, а также при применении каждого нового рулона или партии пленки необходима повторная градуировка прибора [3, 4]. Согласно [5] применение полиэфирных (ПЭ), поликарбонатных (ПК) и полиимидных (ПИ) пленок предпочтительнее. Однако необходимо учитывать, что примеси или изменение толщины могут оказать влияние на результат измерения низкого содержания серы. Также в некоторых типах пленок возможно присутствие следовых количеств Si, Ca, S [6], Al, Ti, V и других элементов, входящих в состав катализаторов (триэтилалюминий, четыреххлористый титан и др.), применяемых при производстве полимерных материалов [7].

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики полимерных пленок различного назначения [8 – 11], а также расчетные массовые коэффициенты ослабления интенсивности аналитических линий широко распространенных примесных элементов (Al, Si и Ti).

Отметим, что ПИ, ПА и ПСФ — обобщенные названия широкого класса полимеров, включающих десятки соединений (и, соответственно, марок пленок) [9 – 11]. Наиболее распространены следующие марки полимерных пленок (см. табл. 1): ПИ — марка ПМ, ПМ-А и ПМ-1 (на основе полипиромеллитимида); ПА — марка PA 6 (на основе капролактама); ПСФ — марка PES (на основе полиэфирсульфона).

Степень поглощения пленкой вторичного флуоресцентного излучения зависит от типа химического соединения полимера, плотности и толщины пленки. Ослабление начальной интенсивности флуоресценции I_0, прошедшей через слой d материала (в том числе и рентгеновской пленки), описывает уравнение:

$$I = I_0 \exp(-\mu\rho d),$$

где μ — массовый коэффициент поглощения материалом соответствующей линии флуоресценции,

Таблица 1. Физико-химические свойства полимерных материалов

Полимер (маркировка, зарубежное наименование или торговая марка)	Химическая формула	Плотность, г/см^3	Массовый коэффициент ослабления аналитической линии $K\alpha$, см^2/г		
			Al	Si	Ti
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	$(C_2H_4)_n$	0,94 – 0,96	555	351	22
Полипропилен (ПП, Prolen)	$(C_3H_6)_n$	0,90 – 0,91	555	351	22
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, Mylar или Hostaphan)	$(C_{10}H_8O_4)_n$	1,35 – 1,40	928	585	36
Полиамид (ПА)	$(C_6H_{11}ON)_n$	1,13 – 1,15	763	482	30
Полиимид (ПИ, Kapton)	$(C_{22}H_{10}O_4N_2)_n$	1,25 – 1,47	821	518	32
Поливинилхлорид (ПВХ)	$(C_2H_3Cl)_n$	1,30 – 1,50	789	509	311
Поликарбонат (ПК)	$(C_{16}H_{14}O_3)_n$	1,20	786	496	31
Полистирол (ПС)	$(C_8H_8)_n$	1,05 – 1,13	597	378	23
Поливинилиденхлорид (ПВДХ)	$(C_2H_2Cl_2)_n$	1,59 – 1,71	857	554	394
Сополимер этилена с винилацетатом (СЭВ)	$(C_6H_{10}O_2)_n$	0,92 – 0,95	849	536	33
Полисульфон (ПСФ)	$(C_{12}H_8SO_3)_n$	1,24	836	530	90

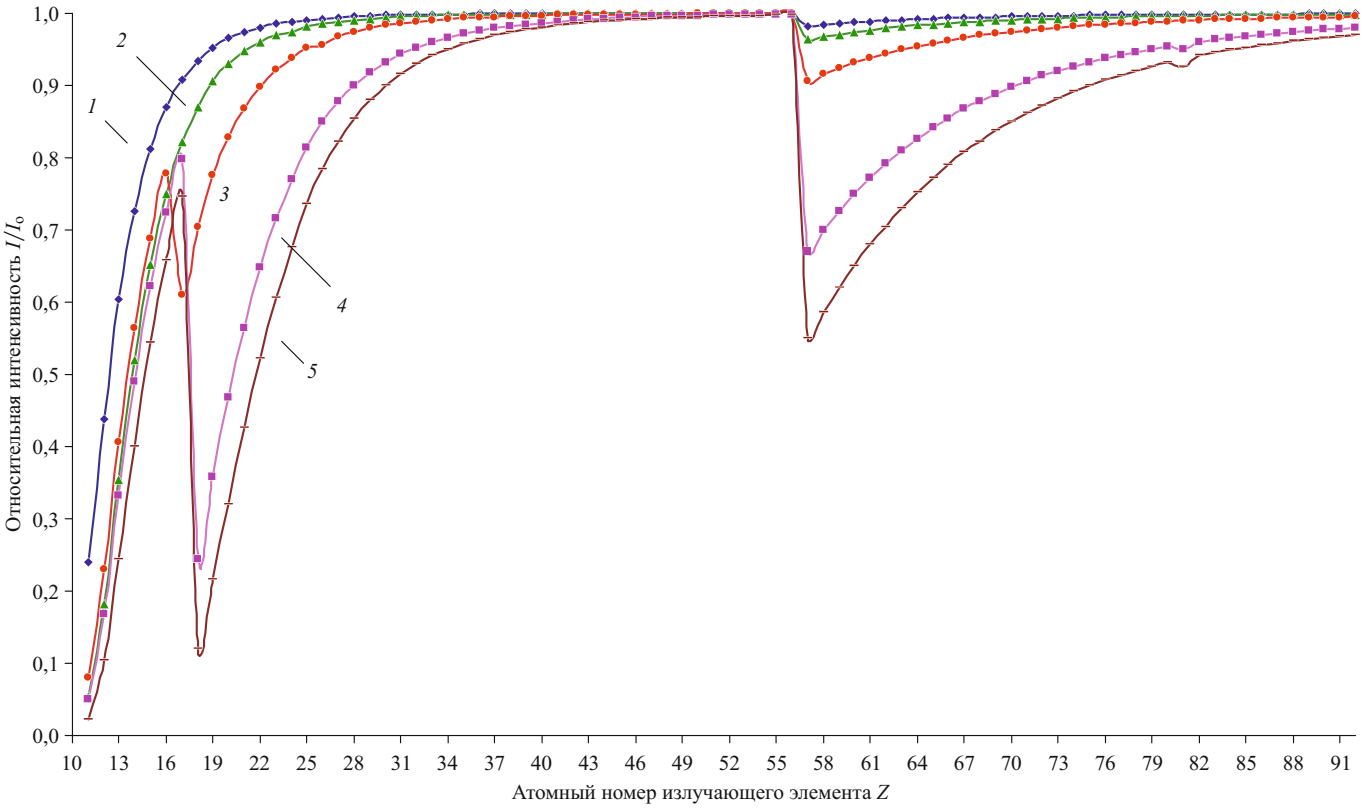


Рис. 2. Расчетная зависимость относительной интенсивности I/I_0 $K\alpha$- и $L\alpha$-линий от атомного номера Z излучающего элемента (*1* — ПП; *2* — ПЭТФ; *3* — ПСФ; *4* — ПВХ; *5* — ПВДХ)

см^2/г; ρ — плотность материала, г/см^3; d — толщина поглощающего слоя, см.

На рис. 1 представлена расчетная зависимость относительной интенсивности I/I_0 флуоресценции Al$K\alpha$-, Si$K\alpha$- и TiAl$K\alpha$-линий от материала пленки (толщина 10 мкм).

Видно, что при определении легких элементов оптимально применение ПП- и ПЭ-пленок. По сравнению с ними широко распространенные ПЭТФ-пленки ослабляют интенсивность флуоресценции практически в два раза больше. Таким же большим ослаблением характеризуется пленка из ПИ, рекомендуемая для определения серы в нефтепродуктах только благодаря ее большей химической стойкости к органическим растворителям.

Очень существенно влияние ПВХ- и ПВДХ-пленок на ослабление коротковолнового излучения тяжелых элементов (например, Ti, см. рис. 1) за счет наличия атомов хлора. Это необходимо учитывать, хотя подобный тип пленок редко применяют в аналитических исследованиях.

На рис. 2 приведена расчетная зависимость относительной интенсивности I/I_0 $K\alpha$-линий [для Z от 11 (Na) до 56 (Ba)] и $L\alpha$-линий [для Z от 57 (La) до 92 (U)] от атомного номера Z излучающего элемента (толщина пленки 10 мкм).

Видно, что интенсивность экспоненциально растет, достигая почти единицы, для «легких» пленок (на рис. 1 приведены данные только для ПП и ПЭТФ). Благодаря наличию в структуре молекул более тяжелых атомов соответственно S и Cl ПСФ и ПВХ/ПВДХ имеют пики поглощения флуоресценции в областях Z 17 – 25 (для $K\alpha$-линий) и 57 – 67 (для $L\alpha$-линий), что можно использовать, применяя эти пленки в качестве фильтров вторичной флуоресценции для уменьшения эффекта, связанного с наложением аналитических линий.

В процессе производства толщина пленки всегда имеет некоторые отклонения от номинала (разнотолщинность). Допускается отклонение от номинальной толщины ±10 % [12 – 15], а ПЭ-пленки — ±20 % [16].

Таблица 2. Толщины образцов рентгеновской ПП-пленки

Номинальная толщина в партии пленки, мкм	Разброс действительных значений толщины в образцах, мкм	Среднее, мкм	Относительное среднеквадратическое отклонение толщины, %
4	3,9 – 4,0	4,0	1,3
	4,0 – 4,2	4,1	1,8
	3,9 – 4,0	4,0	1,2
6	5,5 – 6,0	5,9	2,9
	6,0 – 6,2	6,0	1,4
10	9,9 – 10,0	10,0	0,5
	10,0 (по всей площади)	10,0	0
	10,0 (по всей площади)	10,0	0

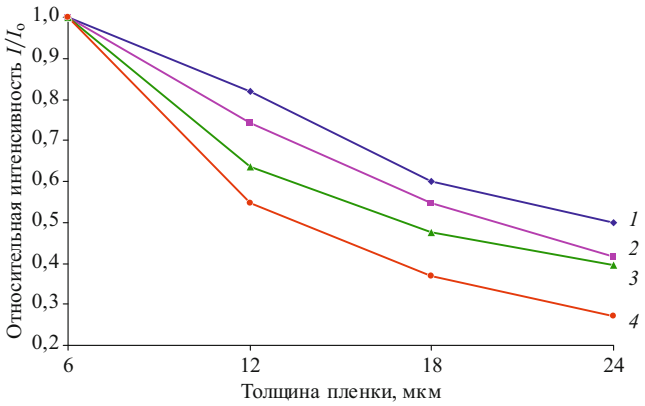


Рис. 3. Относительная интенсивность I/I_0 флуоресценции в зависимости от толщины пленки (*1* и *3* — ПЭТФ (Si*K*α- и Al*K*α-линии); *2* и *4* — ПП (Al*K*α- и Si*K*α-линии)

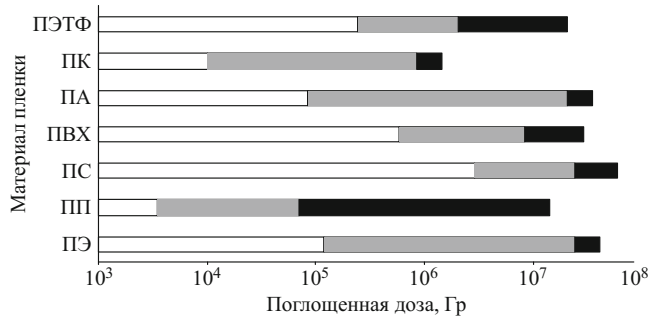


Рис. 4. Пороговые значения доз для необратимых радиационных изменений прочности при растяжении пленок (□ — несущественные изменения; ■ — уменьшение в пределах 25 %; ■ — сильное уменьшение вплоть до разрушения)

Динамика непрерывного процесса экструзионного формования определяет быстро и медленно меняющуюся разнотолщинность пленки по длине. В первом случае временной период колебания толщины достигает 100 с. Причиной «быстрой» продольной разнотолщинности может быть, например, неравномерная во времени подача расплава полимерного материала из щели фильеры вследствие пульсации несовершенных экструзионных прессов или систем дозирования, колебаний температуры, дрейфа охлаждающего воздуха. Относительно скоротечные процессы изменения толщины могут также вызываться нестабильностью пленочного рукава, ошибками системы регулирования диаметра рукава или несовершенной конструкцией системы внутреннего охлаждения, большими вариациями скорости тянущих или охлаждающих валов, повышенной температурой зоны загрузки и др. «Медленная» продольная разнотолщинность, при которой изменения толщины занимают часы и даже дни, чаще всего связана с загрязнением фильтров расплавом полимерного материала и его неоднородностью, а также, например, с неисправностями системы охлаждения пленочного рукава [17].

Толщину рентгеновских ПП-пленок измеряли вертикальным оптиметром ИКВ-3 в разных местах образца (размер соответствовал требуемому для покрытия прессованной таблетки с пробой). Полученные результаты (табл. 2) подтверждают фактическое наличие разнотолщинности. Наиболее стабильная разнотолщинность зафиксирована в партии пленки номинальной толщиной 10 мкм. Для более тонких пленок отклонения толщины достигали 3 % от номинального значения.

За счет вращения пробы разнотолщинность в пределах одного образца пленки играет незначительную роль в искажении интенсивности флуоресценции легких элементов. При применении рентгеновских пленок из разных партий «медленная» продольная разнотолщинность при прочих равных условиях может существенно повлиять на результат измерения.

Отметим, что требования потребителей в полиграфической и упаковочной отраслях гораздо жестче условий, определенных государственными стандартами. Например, допуск по толщине термоусадочных пленок, предназначенных для скоростного полуавтоматического упаковывания, составляет ±4 – 6, а разброс толщин пленок для ламинирования — ±2 % [17].

Помимо разнотолщинности, материалу пленок свойственно и непостоянство плотности. Так, плотность ПЭТФ меняется от 1,332 (аморфная) до 1,515 г/см^3 (кристаллическая структура). Плотность же ПЭТФ-пленок находится в диапазоне 1,37 – 1,40 г/см^3 и зависит от молекулярной массы исходного полимера и технологических параметров изготовления (в первую очередь температурного режима кристаллизации).

В табл. 3 приведены расчетные отклонения интенсивности флуоресценции (Al*K*α-линия) при отклонении плотности и толщины от номинальных значений.

Видно, что неравномерность физико-химических характеристик может вносить заметный вклад в погрешность измерения концентрации легких элементов. Так, из-за колебаний плотности и толщины (±2,0 и ±1,5 %) широко применяемой ПЭТФ-пленки отклонение интенсивности вторичной флуоресценции дос-

Таблица 3. Расчетное отклонение интенсивности Al*K*α-линии при отклонениях номинальных характеристик пленки

Тип полимерного материала	Плотность, г/см^3		Толщина, мкм		Отклонение от интенсивности при номинальных характеристиках, %
	Номинальная	Отклонение, %	Номинальная	Отклонение, %	
ПП	0,91	±2,0	10	±1,5	±1,8
ПК	1,20				±3,3
ПЭТФ	1,37				±4,4

Таблица 4. Физико-химические свойства полимерных пленок, полезные при РФА-анализе

Тип полимерного материала	Температура плавления, °С	Температура деструкции, °С	Прочность при растяжении, кгс/см^2	Относительное удлинение, %
ПЭТФ	255 – 265	Более 300	1400 – 2900	60 – 180
ПП (неориентированная пленка изоактической структуры)	165 – 170	Более 300	300 – 400	400 – 800
ПП (ориентированная пленка изоактической структуры)			1000 – 2000	15 – 50
ПК (промышленных марок на основе 2,2-бис-(4-оксифенил) пропана)	220 – 270	Более 330	560 – 780	50 – 110

тигает ±4,4 % от интенсивности, регистрируемой при номинальных значениях.

На изменение флуоресценции также влияет содержание воды в полимерном материале. «Свободный объем» в полимере (например, внутри ПИ-пленки объем пор может составлять 6 ± 1 %) — место, куда диффундируют вода, ее пары и другие вещества [18]. ПЭТФ способен поглощать до 2 % воды, а в ПА-матрице объемная доля фазы свободной воды составляет около 4 % [19, 20].

При концентрации измеряемых элементов на уровне процентов примеси играют незначительную роль, однако при содержании ~10^{-2} – 10^{-3} % их вклад в общую интенсивность флуоресценции может быть существенным.

На рис. 3 приведена зависимость относительной интенсивности I/I_0 флуоресценции Al$K\alpha$- и Si$K\alpha$-линий от толщины пленки (проба — фтористая соль циркония, содержание Al и Si в пробе — 0,001 и 0,008 %). Толщину имитировали наложением нескольких слоев ПП- и ПЭТФ-пленок (исходная толщина — 6 мкм).

При увеличении толщины пленки интенсивности флуоресценции Al$K\alpha$- и Si$K\alpha$-линий снижаются, а характер снижения в целом согласуется с приведенным ранее уравнением. Можно утверждать, что даже в случае присутствия в пленках Al и Si их содержание настолько мало, что флуоресценция полностью поглощается собственным материалом пленки.

Помимо поглощающих свойств при практическом использовании важны и другие качества пленок, например, радиационная стойкость, характеризующая способность полимера противостоять воздействию ионизирующего излучения. При радиационном воздействии различают два вида необратимых процессов, вызывающих наиболее значительные изменения свойств полимерных материалов: деструкция (процесс разрыва главной цепи полимера, распада узлов пространственной сетки и отрыва боковых групп, сопровождающийся уменьшением средней молекулярной массы полимера) и сшивка (процесс образования химических связей и пространственно сшитой структуры, сопровождающийся, напротив, увеличением молекулярной массы). Оба процесса происходят обычно одновременно, однако их эффективность зависит от вида полимера. Полимеры, указанные в табл. 1, за исключением ПВДХ [21], относятся к преимущественно деструктирующим видам.

Радиационная стойкость количественно характеризуется пороговым значением поглощенной дозы ионизирующего излучения, при которой полимерный материал становится непригодным к применению. На рис. 4 приведены пороговые значения доз для необратимых радиационных изменений прочности при растяжении пленок.

Видно, что из наиболее широко применяемых на практике ПП наименее стоек при облучении, а ПЭТФ обладает гораздо более лучшими показателями. Отметим, что максимальной радиационной стойкостью характеризуются ПИ [11, 21] (на рис. 4 не приведены).

В табл. 4 приведены физико-химические эксплуатационные свойства полимерных пленок, полезные при их использовании в РФА-анализе [22].

Таким образом, высокие прочностные характеристики позволяют широко использовать ПЭТФ-пленку при выполнении массовых анализов, однако при измерении интенсивности флуоресценции легких элементов, содержащихся в пробе на уровне предела определения, лучше применять ПП-пленку, как обладающую минимальными поглощающими свойствами. Вместе с тем ПП следует использовать с известной осторожностью, чтобы исключить разрыв и расплавление пленки при длительных экспозициях на мощных рентгеновских трубках.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Афонин В. П., Гуничева Т. Н., Пискунова Л. Ф.** Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. — Новосибирск: Наука, 1984. — 227 с.
2. **Артамонов Д. О., Иванов П. А., Орлова О. В.** Применение метода фундаментальных параметров при определении химического состава пластовых вод на рентгенофлуоресцентном спектрометре / Литология, петрография, минералогия, геохимия. 2013. № 1(13). С. 79 – 84.
3. ГОСТ Р 51947–2002. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. — М.: Госстандарт, 2002. — 12 с.
4. ГОСТ Р ЕН ИСО 20847–2010. Определение содержания серы в автомобильных топливах методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектрометрии. — М.: Стандартинформ, 2012. — 16 с.
5. СТБ 1420–2003. Определение содержания серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. — Минск: НП РУП БелГИСС, 2003. — 13 с.
6. ГОСТ Р 52660–2006. Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны. — М.: Стандартинформ, 2007. — 15 с.
7. **Воробьев В. А., Андрианов Р. А.** Технология полимеров. Учебник для вузов. — М.: Высшая школа, 1980. — 303 с.
8. **Донцова Э. П.** Сравнительная оценка свойств и перспективы применения биаксиально-ориентированных полимерных пленок в России / Полимерные материалы. 2006. № 6. С. 14 – 20.

9. **Барвинский И. А., Барвинская И. Е.** Литье пластмасс. — М.: Инженерная фирма АБ Универсал, 2005.
10. **Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В.** Полиимиды — класс термостойких полимеров. — М.: Наука, 1983. — 328 с.
11. **Михайлин Ю. А.** Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — СПб.: Профессия, 2006. — 624 с.
12. ГОСТ 27386–87. Материалы электроизоляционные пленкосодержащие. Общие технические условия. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. — 15 с.
13. ГОСТ 25250–88. Пленка поливинилхлоридная для изготовления тары под пищевые продукты и лекарственные средства. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 24 с.
14. ГОСТ 12998–85. Пленка полистирольная. Технические условия. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1985. — 12 с.
15. ГОСТ 24234–80. Пленка полиэтилентерефталатная. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 1992. — 18 с.
16. ГОСТ 10354–82. Пленка полиэтиленовая. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2007. — 23 с.
17. **Смышляев А. Р., Бердышев Б. В., Губерман Ф.** Коррекция толщины полимерных пленок в процессе их изготовления / Полимерные материалы. 2007. № 11. С. 6 – 12.
18. **Роуленд С.** Вода в полимерах. — М.: Мир, 1984. — 555 с.
19. **Сажин Б. С., Дмитриева Л. Б., Сажин В. Б.** Сорбционная способность и влияние сорбируемой влаги на структуру полиэтилентерефталата / Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 4. С. 115 – 118.
20. **Тутов Е. А., Бормонтов Е. Н., Павленко М. Н.** МДП структура с полиамидным диэлектриком в условиях сорбции паров воды / Журнал технической физики. 2005. Т. 75. № 8. С. 85 – 89.
21. **Милинчук В. К., Тупиков В. И.** Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 272 с.
22. **Каргин В. А.** Энциклопедия полимеров. — М.: Советская энциклопедия, 1972.

REFERENCES

1. **Afonin V. P., Gunicheva T. N., Piskunova L. F.** X-ray fluorescence silicate analysis. — Novosibirsk: Nauka, 1984. — 227 p. [in Russian].
2. **Artamonov D. O., Ivanov P. A., Orlova O. V.** Application of the fundamental parameters in determining the chemical composition of produced water on X-ray fluorescence spectrometer / Litol. Petrogr. Mineral. Geokhim. 2013. N 1(13). P. 79 – 84 [in Russian].
3. State Standard GOST R 51947–2002. Determination of sulfur by the method of energy-dispersive x-ray fluorescent spectrometry. — Moscow: Gosstandart, 2002. — 12 p. [in Russian].
4. State Standard GOST R EN ISO 20847–2010. Determination of sulphur content in motor fuels by the method of energy-dispersive x-ray fluorescent spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2012. — 16 p. [in Russian].
5. State Standard STB 1420–2003. Determination of sulphur content by the method of x-ray fluorescent spectrometry. — Minsk: NP RUP BelGISS, 2003. — 13 p. [in Russian].
6. State Standard GOST R 52660–2006. A method of determining of sulphur content by the x-ray fluorescent spectrometry with dispersion along wavelength. — Moscow: Standartinform, 2007. — 15 p. [in Russian].
7. **Vorob'ev V. A., Andrianov R. A.** Polymer technology. Textbook for high schools. — Moscow: Vysshaya shkola, 1980. — 303 p. [in Russian].
8. **Dontsova É. P.** Comparative evaluation of properties and prospects of application of biaxial oriented polymeric films in Russia / Polimer. Mater. 2006. N 6. P. 14 – 20 [in Russian].
9. **Barvinskii I. A., Barvinskaya I. E.** Casting of plastics. — Moscow: Izd. Inzhenernaya firma AB Universal, 2005.
10. **Bessonov M. I., Koton M. M., Kudryavtsev V. V.** Polyimides are a class of heat-resistant polymers. — Moscow: Nauka, 1983. — 328 p. [in Russian].
11. **Mikhailin Yu. A.** Heat-resistant polymers and polymeric materials. — St. Petersburg: Professiya, 2006. — 624 p. [in Russian].
12. State Standard GOST 27386–87. MElectric insulating and film containing materials. General technical conditions — Moscow: IPK Izd-vo standartov, 1999. — 15 p. [in Russian].
13. State Standard GOST 25250–88. PVC film for manufacturing of packing for food and medicines. Technical conditions. — Moscow: Izd-vo standartov, 1989. — 24 p. [in Russian].
14. State Standard GOST 12998–85. Polystyrene film. Technical conditions. — Moscow: IPK Izd-vo standartov, 1985. — 12 p. [in Russian].
15. State Standard GOST 24234–80. Polyethylene terephthalate film. Technical conditions. — Moscow: Standartinform, 1992. — 18 p. [in Russian].
16. State Standard GOST 10354–82. Polyethylene film. Technical conditions. — Moscow: Standartinform, 2007. — 23 p. [in Russian].
17. **Smyshlyaev A. R., Berdyshev B. V., Guberman F.** Correction of polymer film thickness during the production process / Polimer. Mater. 2007. N 11. P. 6 – 12 [in Russian].
18. **Rowland S.** Water in polymers. — Moscow: Mir, 1984. — 555 p. [Russian translation].
19. **Sazhin B. S., Dmitrieva L. B., Sazhin V. B.** Sorption capacity and the effect of hygroscopic water on structure of polyethylene terephthalate / Usp. Khimii Khim. Tekhnol. 2008. Vol. 22. N 4. P. 115 – 118 [in Russian].
20. **Tutov E. A., Bormontov E. N., Pavlenko M. N.** MIS structure with polyamide dielectric under conditions of sorption of water vapour / Zh. Tekhn. Fiz. 2005. Vol. 75. N 8. P. 85 – 89.
21. **Milinchuk V. K., Tupikov V. I.** Radiating stability of organic materials. The directory. — Moscow: Énergoatomizdat, 1986. — 272 p. [in Russian].
22. **Kargin V. A.** The encyclopedia of polymers. — Moscow: Sovetskaya éntsiklopediya, 1972 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-35-40 УДК (UDC) 536.2.023:519:669:699.86

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛА ПО ТРЕМ ТОЧКАМ НЕСИММЕТРИЧНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ПЛАСТИНЫ

© **А. К. Соколов**

Ивановский государственный энергетический университет, г. Иваново, Россия; e-mail: sokolov@bjd.ispu.ru
Ивановская пожарно-спасательная академия Государственной противопожарной службы МЧС России, г. Иваново, Россия.

Статья поступила 8 февраля 2017 г.

Предложены сравнительно простые формулы для расчета температуропроводности численно-аналитическим методом по несимметричному температурному полю $T(x, \tau)$ неограниченной пластины толщиной R, полученному в результате физического эксперимента. Решением обратной задачи теплопроводности значения температуропроводности рассчитывают для каждого временного интервала $\Delta\tau_i = \tau_i - \tau_{i-1}$ по температурам в трех точках пластины с координатами $x = 0$, z, R $(0 < z < R)$ для моментов времени τ_i. Выполнена оценка трудоемкости и точности определения температуропроводности $a_т(T)$ по тестовому (исходному) температурному полю стальной пластины толщиной $R = 0{,}07$ м, рассчитанному методом конечных разностей с заданной $a_и(T)$ при граничных условиях 2-го и 3-го родов. Функцию $a_и(T)$ задавали ломаной линией, а величина $a_и$ в ходе численного эксперимента изменялась почти в три раза. Среднеквадратичное отклонение $a_т(T)$ от исходной зависимости $a_и(T)$ для всего диапазона времени составило 3 %. Наибольшие погрешности наблюдались после изменения знака производной $da_и(T)/dT$. На линейном участке функции $a_и(T)$ погрешность определения температуропроводности не превышала 2 %. Метод сравнительно прост и нагляден, обработку данных несложно автоматизировать. Он не требует строгого соблюдения стандартных граничных условий: постоянства температуры среды, потока теплоты, адиабатных условий на одной из поверхностей пластины, что значительно упрощает организацию эксперимента и позволяет проводить его в реальных условиях эксплуатации материала.

Ключевые слова: определение температуропроводности; обратная задача теплопроводности; численно-аналитический метод; неограниченная пластина; сталь; несимметричное температурное поле.

DETERMINATION OF THE THERMAL DIFFUSIVITY OF A MATERIAL BY THREE POINTS OF THE TEMPERATURE FIELD OF ASYMMETRIC PLATE USING NUMERICAL-ANALYTICAL METHOD

© **A. K. Sokolov**

Submitted February 8, 2017.

Relatively simple formulas are derived for calculating the thermal diffusivity by a numerical-analytical method in the asymmetric temperature field $T(x, \tau)$ of an infinite plate of thickness R obtained as a result of a physical experiment. By solving the inverse heat conduction problem, the thermal diffusivity values are calculated for each time interval $\Delta\tau_i = \tau_i - \tau_{i-1}$ by the temperatures at three points of the plate with the coordinates $x = 0$, z, R $(0 < z < R)$ for the time moments τ_i. We estimated the complexity and accuracy of the thermal diffusivity determination $a_t(T)$ from the test (initial) temperature field of a steel plate (thickness $R = 0.07$ m) calculated by the method of finite differences with a given thermal diffusivity $a_s(T)$ under boundary conditions of the second and third kind. The function $a_t(T)$ is set by a broken line and the magnitude of a_x varied almost threefold during numerical experiment. The root-mean-square deviation of $a_t(T)$ from the initial dependence $a_s(T)$ for the entire time range is 3%. The largest errors are observed after change in the sign of the derivative $da_s(T)/dT$. On the linear part of the function $a_s(T)$, the error of $a_t(T)$ determination did not exceed 2%. The method presented in the article does not require strict compliance with the standard boundary conditions: constant temperature of the ambient media, the same heat flow, adiabatic conditions on one of the plate surfaces, which simplifies the organization of the experiment to be carried out in real conditions of the material operation. The method is relatively simple and illustrative and data processing data processing can be easily programed using Microsoft Excel.

Keywords: determination of thermal diffusivity; inverse problem of heat conduction; numerical and analytical method; infinite plate; steel; asymmetrical temperature field.

Знание теплофизических характеристик материалов необходимо для математического моделирования температурных полей, например, в нагреваемых или охлаждаемых элементах оборудования, изделиях, подвергающихся тепловой обработке, и др. Точность значений теплофизических характеристик материалов в значительной степени определяет достоверность результатов математического моделирования процессов теплопереноса при решении задач энергосбережения, прогнозирования величин термических напряжений, разрушающих материалы конструкций, и др.

Задачи определения теплофизических характеристик не теряют своей актуальности, поскольку появляются новые материалы, свойства которых неизвестны, а теплофизические свойства известных материалов меняются в ходе их эксплуатации.

Теплофизические характеристики материалов, как правило, определяют в результате теплофизических экспериментов. Полученные данные обрабатывают с помощью методов, основанных на решении обратных задач теплопроводности [1, 2].

Значительная часть известных методов, включая методы регулярного и квазистационарного тепловых режимов, требуют строгого соблюдения граничных условий теплообмена, что усложняет технику проведения эксперимента. Кроме того, многие методы основаны на аналитических решениях уравнения теплопроводности при постоянных, не зависящих от температуры параметрах. Поэтому их сложно использовать в случае определения зависящих от температуры теплофизических характеристик, особенно когда их значения изменяются в несколько раз.

Для определения величин теплофизических характеристик по известному температурному полю применяют метод численно-аналитического моделирования процессов теплопроводности [3 – 10], который для решения дифференциального уравнения теплопроводности использует аналитические решения, полученные для расчетного интервала времени. При этом решение уравнения теплопроводности в частных производных для всего времени нагрева сводится к численному решению одного или нескольких обыкновенных дифференциальных уравнений.

Получение решений обратных задач теплопроводности для несимметричных температурных полей позволит расширить область применения метода и даст возможность обрабатывать температурные поля, измеренные в реальных условиях (во время эксплуатации).

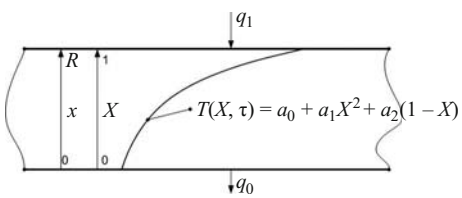


Рис. 1. Схема теплообмена неограниченной пластины толщиной R

Цель работы — расчет температуропроводности численно-аналитическим методом для случая несимметричного температурного поля неограниченной пластины.

Рассмотрим математическое описание процесса теплообмена неограниченной пластины толщиной R, несимметрично нагреваемой сверху ($x = R$) и охлаждаемой снизу ($x = 0$). Схема теплообмена показана на рис. 1.

Примем начальное условие

$$T(X, \tau = 0) = T_н, \ 0 \le X \le 1, \quad (1)$$

и граничные условия 2-го рода

$$\frac{\partial T}{\partial X}(X = 0, \tau) = \frac{q_0 R}{\lambda(T)}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial X}(1, \tau) = \frac{q_1 R}{\lambda(T)}, \quad (3)$$

где λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К); $X = x/R$ (x — координата, $0 \le x \le R$); q_1 и q_0 — удельные потоки теплоты на поверхность (X = 1) и с поверхности ($X = 0$) пластины, в общем случае зависящие от времени и условий теплообмена.

Рассмотрим случай, когда из эксперимента известны температуры трех плоскостей: $T_1 = T_1(\tau_i) = T(X = 1, \tau_i)$, $T_Z = T_2(\tau_i) = T(X = Z)$ и $T_0 = T_0(\tau_i) = T(X = 0)$ для моментов времени τ_i ($i = 0, 1, 2, 3, 4, ...$). (В частном случае Z = 0,5 (середина пластины).)

Примем, что в конце расчетного интервала времени $\Delta\tau = \tau_i - \tau_{i-1}$ температура $T(X)$ пластины по ее сечению распределяется по формуле [10]:

$$T(X) = a_0 + a_1X^2 + a_2(1 - X), \ 0 \le X \le 1, \ X = x/R, \quad (4)$$

где a_0, a_1, a_2 — коэффициенты аппроксимации (пока неизвестны).

Тогда с учетом (4) выражения для трех температур $T(X)$ с координатами $x = 0$, $x = z$, $x = R$ и относительными координатами $X = 0$, $X = Z$, $X = 1$ для моментов времени τ_i примут вид (здесь и далее для упрощения записи не используем индексы, обозначающие номер момента времени):

$$T_0 = T(0) = a_0 + a_2, \quad (5)$$

$$T_Z = T(Z) = a_0 + a_1Z^2 + a_2(1 - Z), \quad (6)$$

$$T_1 = T(1) = a_0 + a_1. \quad (7)$$

При известных значениях T_0, T_Z и T_1 в конце расчетного интервала времени решением линейной системы уравнений (5) – (7) можно получить выражения для расчета коэффициентов a_0, a_1, a_2.

Преобразуя уравнения (7) и (5), имеем

$$a_1 = T_1 - a_0, \quad (8)$$

$$a_2 = T_0 - a_0. \quad (9)$$

Выражение для расчета коэффициента a_0 получим из уравнения (6), подставив в него (8) и (9):

$$a_0 = \frac{T_Z - T_1 Z^2 - T_0(1-Z)}{Z - Z^2}. \quad (10)$$

Среднемассовую температуру для распределения температур (4) в конце интервала времени $\Delta\tau$ находим интегрированием:

$$T_{ср} = \int_0^1 T(X)\mathrm{d}X = \int_0^1 [a_0 + a_1 X^2 + a_2(1-X)]\mathrm{d}X =$$

$$= a_0 + \frac{a_1}{3} + \frac{a_2}{2}. \quad (11)$$

Уравнение баланса теплоты пластины ($0 \le x \le R$) для расчетного интервала времени $\Delta\tau = \tau_i - \tau_{i-1}$ имеет вид:

$$cR(T_{ср} - T_{ср.ни}) = (q_1 - q_0)\Delta\tau, \quad (12)$$

где c — удельная объемная теплоемкость, Дж/(м^3 · К); $T_{ср.ни}$, $T_{ср}$ — среднемассовые температуры в начале и конце расчетного интервала времени $\Delta\tau$.

Выразим удельные потоки теплоты через градиенты температур с учетом (4) для конца интервала $\Delta\tau$:

$$q_0 = \frac{\lambda}{R}\frac{\partial T}{\partial X}(0,\tau) = -\frac{\lambda}{R}a_2, \quad (13)$$

$$q_1 = \frac{\lambda}{R}\frac{\partial T}{\partial X}(1,\tau) = \frac{\lambda}{R}(2a_1 - a_2). \quad (14)$$

Подставив выражения для описания потоков теплоты (13) и (14) в уравнение баланса теплоты (12), получим

$$cR(T_{ср} - T_{ср,ни}) = \frac{\lambda}{R}(2a_1)\Delta\tau. \quad (15)$$

Из уравнения (15) находим формулу для расчета температуропроводности $a_т$:

$$a_т = \frac{\mathrm{Fo}R^2}{\Delta\tau}, \quad (16)$$

где

$$\mathrm{Fo} = \frac{T_{ср} - T_{ср.ни}}{2a_1} \text{ или}$$

$$\mathrm{Fo} = \frac{a_0 + a_1/3 + a_2/2 - T_{ср.ни}}{2a_1}. \quad (17)$$

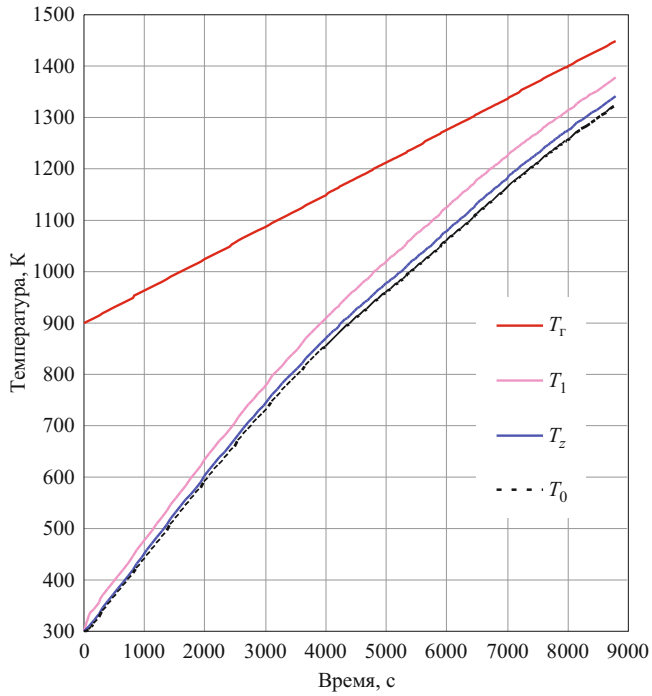


Рис. 2. Температура газа $T_г$ и параметры температурного поля T_1, $T_{z=0,5}$ и T_0

Численными экспериментами по исследованию погрешности метода установлено [5 – 10], что величина расчетного интервала времени $\Delta\tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i$ примерно должна соответствовать числам Фурье $0{,}05 < \Delta\mathrm{Fo} < 0{,}12$ ($\Delta\mathrm{Fo} = a_т\Delta\tau/R^2$, где $a_т$ — температуропроводность). Значение $a_т$, определяемое для интервала времени $\Delta\tau$, можно отнести к среднеинтегральной температуре пластины $T_{ср.инт} = (T_{ср.i} + T_{ср.i-1})/2$ для всего интервала времени или среднемассовой температуре в конце i-го интервала времени $T_{ср.i}$.

Таким образом, зная экспериментальные температуры поверхностей пластины в трех точках $T_1(\tau_i) = T(1, \tau_i)$, $T_Z(\tau_i) = T(X = Z, \tau_i)$ и $T_0(\tau_i) = T(0, \tau_i)$, где $i = 0, 1, 2, 3, \ldots$, можно последовательно, начиная с $i = 1$, определить a_0, a_1, a_2, $T_{ср.i}$, $\Delta\mathrm{Fo}$, $a_{т.i}$, $q_{0.i}$ и $q_{1.i}$.

Отметим, что $a_{т.i}$ можно найти для каждого интервала времени и, следовательно, определить зависимость температуропроводности от температуры $a_т(T)$ ($T = T_{ср.инт}$ или $T = T_{ср.i+1}$).

Пусть из эксперимента для момента времени (например, $i = 4$) $\tau_4 = 320$ с известны температуры плоскостей пластины толщиной $R = 0{,}07$ м: $T_1 = T(1, \tau_i) = 369{,}6$, $T_z = T(Z, \tau_i) = 346{,}8$ ($Z = 0{,}5$) и $T_0 = T(0, \tau_i) = 338{,}1$ К. А $T_{ср.ни} = T_{ср}(\tau_3) = 336{,}8$ К (получена из расчета по предыдущему ($i = 3$) интервалу времени). Среднемассовая температура в начале $i = 1$-го интервала времени известна из начальных условий: $T_{ср.ни} = T_{ср}(\tau_{i=0} = 0) = T_н$.

Рассчитаем коэффициенты a_0, a_1 и a_2:

$$a_0 = \frac{T_Z - T_1 Z^2 - T_0(1-Z)}{Z - Z^2} =$$

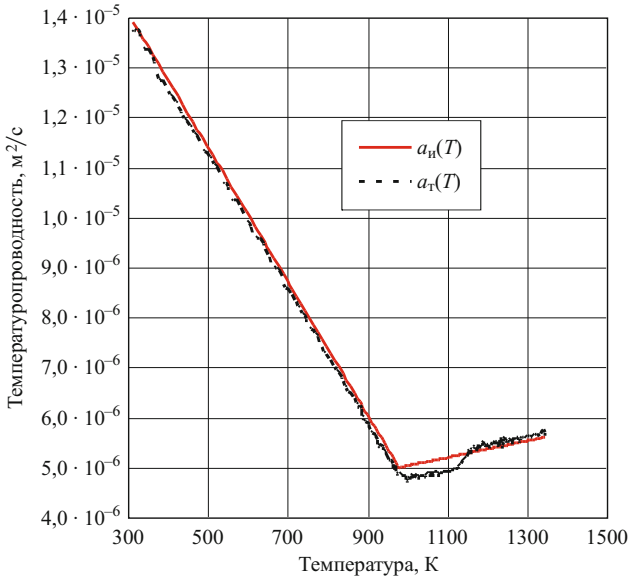


Рис. 3. Зависимости исходной $a_и(T)$ и расчетной $a_т(T)$ температуропроводности от температуры

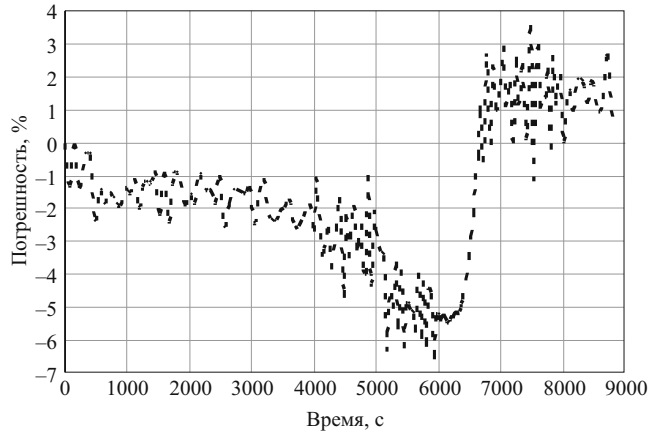


Рис. 4. Относительные погрешности определения температуропроводности по несимметричному температурному полю стальной пластины толщиной $R = 0{,}07$ м

$$= \frac{346{,}8 - 369{,}6 \cdot 0{,}5^2 - 338{,}1(1-0{,}5)}{0{,}5 - 0{,}5^2} = 341{,}4 \text{ К},$$

$$a_1 = T_1 - a_0 = 369{,}6 - 341{,}4 = 28{,}2,$$

$$a_2 = T_0 - a_0 = 338{,}1 - 341{,}4 = -3{,}3 \text{ К}.$$

Определим среднемассовую температуру в конце интервала по формуле (10):

$$T_{\text{ср}.i=4} = T_{\text{ср}} = a_0 + \frac{a_1}{3} + \frac{a_2}{2} = 341{,}4 + \frac{28{,}2}{3} - \frac{3{,}3}{2} = 349{,}2 \text{ К}.$$

Вычислим ΔFo и температуропроводность $a_т$ по формулам (17) и (16):

$$\Delta\text{Fo} = \frac{T_{\text{ср}} - T_{\text{ср. ни}}}{2a^2} = \frac{349{,}2 - 336{,}8}{2 \cdot 28{,}2} = 0{,}218,$$

$$a_т = \frac{\Delta\text{Fo} R^2}{\Delta\tau} = \frac{0{,}218 \cdot 0{,}07^2}{320 - 240} = 13{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Для следующего момента времени ($i = 5$) $\tau_5 =$ $= 400$ с расчет выполняется аналогично при $T_{\text{ср.ни}} =$ $= T_{\text{ср}.i=4} = 349{,}2$ К.

Видно, что предлагаемый метод достаточно прост.

Точность расчета температуропроводности $a_т$ и границ области применения метода оценивали, используя заранее рассчитанные температурные поля стальных пластин (теплофизическими характеристики стали $a_и$, c и λ и граничные условия теплообмена задавались). Расчеты проводили с помощью диалоговой программы для моделирования температурных полей [10].

По вышеописанному алгоритму определяли зависимость температуропроводности материала от температуры $a_т(T)$ и сравнивали ее с известными значениями $a_и(T)$, при которых рассчитывалось исходное (тестовое) температурное поле.

На рис. 2 приведены температура газа $T_г$ и параметры температурного поля T_1, $T_{z=0,5}$ и T_0 для стальной пластины толщиной $R = 0{,}07$ м (интервал времени $\Delta\tau = 80$ с). Величина ΔFo менялась от 0,22 до 0,09.

Зависимости коэффициентов тепло- и температуропроводности стали от температуры для тестового поля аппроксимировали ломаными линиями [10] (расчет выполняли при граничных условиях 3-го и 2-го рода):

$$\lambda = 63{,}404 - 32{,}56T/1000, \quad T \le 1142{,}72 \text{ К},$$

$$\lambda = 16{,}228 + 8{,}721T/1000, \quad T > 1142{,}72; \qquad (18)$$

$$a_и = (18{,}1 - 13{,}4T/1000) \cdot 10^{-6}, \quad T \le 977{,}6,$$

$$a_и = (3{,}378 + 1{,}667T/1000) \cdot 10^{-6}, \quad T > 977{,}6 \text{ К}. \qquad (19)$$

Удельные потоки теплоты q_1 и q_0 (Вт/м^2) соответственно на верхнюю поверхность ($X = R$) и с нижней поверхности пластины ($X = 0$) задавали коэффициентами радиационного [$\sigma = 4{,}0 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м$^2 \cdot$ К^4)] и конвективного [$\alpha = 30$ Вт/(м$^2 \cdot$ К)] теплообменов в виде:

$$q_1 = \sigma(T_г^4 - T_1^4) + \alpha(T_г - T_0) =$$

$$= 4{,}0 \cdot 10^{-8}(T_г^4 - T_1^4) + 30(T_г - T_0), \qquad (20)$$

$$q_0 = 1000 + 5T_0. \qquad (21)$$

При этом q_0 задавались значительно ниже q_1, поскольку нижняя поверхность пластины при нагреве обычно теплоизолируется (например, металл на поду печи).

На рис. 3 приведены зависимости исходной $a_и(T)$ и расчетной $a_т(T)$ температуропроводности от температуры, полученные по формулам (17) и (16). Видно, что погрешность расчета значительно возрастает по-

сле изменения знака производной функции $a_и(T)$ при $T \approx 978$ К, а затем снижается.

На рис. 4 показаны относительные погрешности расчетного определения температуропроводности. Видно, что наименьшая (менее 2 %) погрешность наблюдается до момента времени $\tau = 5000$ с, когда производная функции $a_и(T)$ меняет знак с минуса на плюс.

Среднеквадратичное отклонение $a_т(T)$ от исходного $a_и(T)$ для всего диапазона времени составило 3 %. Можно предположить, что для более тонкой пластины и/или при режимах нагрева, близких к режиму $q \approx$ const, погрешности будут меньше.

Выражение (4) довольно точно аппроксимирует распределение температур и их градиентов соответственно по сечению пластины и на ее границах по трем точкам ($X = 1$; 0,5; 0).

На рис. 5 приведены значения потоков теплоты на поверхность ($X = 1$) и с поверхности ($X = 0$), рассчитанные по градиентам температурного поля. Видно, что градиенты температур на обогреваемой поверхности ($X = 1$) определяются точнее. Поток теплоты на поверхность q_1 сначала увеличивается до 52 000, а затем уменьшается до 37 000 Вт/м^2. При этом поток теплоты с нижней поверхности q_0 постоянно растет.

Для уточнения границ области применения метода температуропроводность по температурному полю стальной пластины толщиной $R = 0{,}1$ м рассчитывали при аналогичных граничных условиях теплообмена. Среднеквадратичное отклонение зависимости $a_т(T)$ от исходной $a_и(T)$ для всего диапазона времени и температур составило около 5,3 %. Можно предположить, что для рассмотренных условий, чтобы обеспечить приемлемый уровень погрешности, максимальная толщина пластины не должна превышать 0,07 м.

Для описания зависимости $T(X)$ применяли также функцию

$$T(X) = a_0 + a_1X^2 + a_2(1 - X)^2. \qquad (22)$$

Результаты, полученные при использовании (4) и (22), практически совпали.

Отметим, что в уравнении баланса теплоты (12) используются средние для интервала времени потоки теплоты $q = q_{ср}$, а в формулах (13) и (14) — потоки теплоты для конца временно́го интервала $q = q_к$. При выводе формул (16) и (17) и расчете по ним принято, что эти потоки равны. В случае значительных изменений q на расчетном интервале $\Delta\tau$ погрешность определения $a_т$ должна увеличиваться, поэтому для повышения точности расчета температуропроводности в формулах (12) – (14) следует использовать разные значения $q_{ср}$ и $q_к$.

Таким образом, предложенный алгоритм для расчета температуропроводности численно-аналитическим методом по несимметричному температурному полю $T(x, \tau)$ пластины толщиной R, полученному в результате физического эксперимента, позволил найти

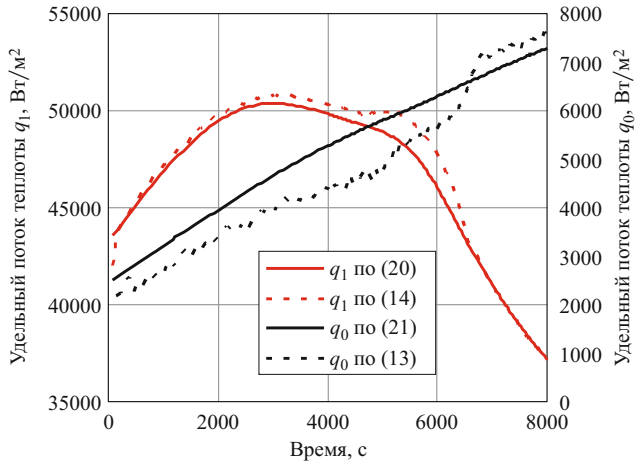


Рис. 5. Исходные (сплошные линии) и расчетные (пунктирные) потоки теплоты на поверхность q_1 [по (14) и (20)] и с поверхности q_0 [по (13) и (21)]

искомые решения. При этом температуропроводность рассчитывается с использованием простых формул для каждого временного интервала $\Delta\tau_i = \tau_i - \tau_{i-1}$ по температуре в трех точках с координатами $x = 0$, z, R ($0 < z < R$) для моментов времени τ_i. Оценка точности определения температуропроводности $a_т(T)$ по тестовому (исходному) температурному полю стальной пластины толщиной $R = 0{,}07$ м, рассчитанному методом конечных разностей с заданной температуропроводностью $a_и(T)$ при граничных условиях 2-го и 3-го рода, показала, что среднеквадратичное отклонение $a_т(T)$ от исходной зависимости $a_и(T)$ для всего диапазона времени составило 3 %. Наибольшие погрешности отмечены после изменения знака производной $da_и(T)/dT$. На линейном участке $a_и(T)$ погрешность определения температуропроводности не превышала 2 %. Рассмотренный метод не требует строгого соблюдения стандартных (стабильных) граничных условий, что значительно упрощает организацию эксперимента и дает возможность провести его в реальных условиях эксплуатации материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фокин В. М., Чернышов В. Н.** Неразрушающий контроль теплофизических характеристик строительных материалов. — М.: Машиностроение-1, 2004. — 212 с.
2. **Жуков Н. П., Майникова Н. Ф.** Многомодельные методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов и изделий. — М.: Машиностроение-1, 2004. — 288 с.
3. **Соколов А. К.** К решению обратной задачи теплопроводности для определения температуропроводности материалов численно-аналитическим методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 11. С. 36 – 39.
4. **Соколов А. К., Якубина О. А.** Определение температуропроводности материалов численно-аналитическим методом при малых числах Фурье / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 6. С. 27 – 39.
5. **Соколов А. К.** Численно-аналитический метод расчета несимметричного нагрева пластины с учетом окалинообразования / Изв. вузов и ЭО СНГ. Энергетика. 1994. № 5 – 6. С. 75 – 80.

6. **Соколов А. К.** Экономичная математическая модель температурного поля двухслойной пластины / Инженерно-физический журнал. 1995. Т. 68. № 2. С. 337 – 338.
7. **Соколов А. К., Попов Г. В.** Решение задач теплопроводности численно-аналитическим методом сложения температурных полей / Изв. РАН. Энергетика. 2002. № 4. С. 118 – 130.
8. **Соколов А. К.** Численно-аналитический метод расчета температурного поля неограниченной пластины при малых числах Фурье / Изв. вузов. Черная металлургия. 2007. № 3. С. 23 – 28.
9. **Соколов А. К.** Численно-аналитический метод расчета температурных полей многослойных пластин в начальной стадии нагрева / Изв. РАН. Энергетика. 2009. № 1. С. 138 – 151.
10. **Соколов А. К.** Математическое моделирование нагрева металла в газовых печах. — Иваново: Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина, 2011. — 396 с.

REFERENCES

1. **Fokin V. M., Chernyshov V. N.** Non-destructive testing of thermal performance of building materials. — Moscow: Mashinostroenie-1, 2004. — 212 p. [in Russian].
2. **Zhukov N. P., Mainikova N. F.** The multi-model methods and means of nondestructive testing of thermal properties of materials and products. — Moscow: Mashinostroenie-1, 2004. — 288 p. [in Russian].
3. **Sokolov A. K.** To solve the inverse heat conduction problem for the determination of thermal diffusivity materials numerically-analytical method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 11. P. 36 – 39 [in Russian].
4. **Sokolov A. K., Yakubina O. A.** Determination of thermal materials numerical-analytical method for small numbers of Fourier / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 6. P. 27 – 39 [in Russian].
5. **Sokolov A. K.** Numerical-analytical method of calculation of asymmetrical heating plate considering scaling / Izv. Vuzov ÉO SNG. Énerget. 1994. N 5 – 6. P. 75 – 80 [in Russian].
6. **Sokolov A. K.** Economical mathematical model of the temperature field of a two-layer plate / Inzh.-Fiz. Zh. 1995. Vol. 68. N 2. P. 337 – 338 [in Russian].
7. **Sokolov A. K., Popov G. V.** Solution heat conduction problems numerically-analytical method of addition of temperature fields / Izv. RAN. Énerget. 2002. N 4. P. 118 – 130 [in Russian].
8. **Sokolov A. K.** Numerical-analytical method of calculation of the temperature field of infinite plate with small Fourier numbers / Izv. Vuzov. Cher. Metallurg. 2007. N 3. P. 23 – 28 [in Russian].
9. **Sokolov A. K.** Numerical-analytical method of calculation of temperature fields of multi-layer plates in the initial stage of the heating / Izv. RAN. Énerget. 2009. N 1. P. 138 – 151 [in Russian].
10. **Sokolov A. K.** Mathematical modeling of the heating of the metal in the gas ovens. — Ivanovo: Izd. Ivanovskii gosudarstvennyi énergeticheskii universitet imeni V. I. Lenina, 2011. — 396 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-41-46 УДК (UDC) 621.7.08

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ

© **М. Ю. Беломытцев, Е. И. Кузько, П. А. Прокофьев**

НИТУ «МИСиС», Москва, Россия.

Статья поступила 23 июня 2016 г.

Обоснована возможность применения магнитометрического метода анализа (на основе измерения магнитной проницаемости) для определения структурных характеристик образцов ферритно-мартенситных сталей, обладающих высокой устойчивостью переохлажденного аустенита. Структура таких сталей при комнатной температуре состоит из мартенсита и высокотемпературного δ-феррита. Разработана установка, позволяющая измерять магнитную проницаемость и по этим данным определять температуру Кюри образцов при их охлаждении от температур γ-области до комнатной. Основа установки — катушка индуктивности, соединенная параллельно с конденсатором. (Такой колебательный контур был настроен на резонансную частоту в диапазоне 40 – 80 кГц.) В катушку помещали предварительно нагретый до температуры 1100 °С образец. Показано, что относительное изменение индуктивности измерительной катушки вместе с образцом при непрерывном охлаждении зависит от структурного класса испытуемой стали. В случае ферритно-мартенситной стали изменение носит двустадийный характер: вначале (в момент появления ферромагнетизма в феррите) резкий рост (при более высокой температуре), а затем (при дальнейшем охлаждении из-за образования мартенсита) подъем становится более плавным. Для образцов ферритной стали наблюдается только стадия быстрого изменения (при температуре Кюри феррита). В случае стали аустенитного класса резкое изменение магнитной проницаемости отсутствует вплоть до комнатной температуры. При этом рост магнитной проницаемости пропорционален содержанию δ-феррита в структуре. Это позволяет разделять вклад от двух ферромагнитных структурных составляющих — мартенсита и δ-феррита. Предлагаемая методика дает также возможность определять температуры начала и конца мартенситного превращения. Оценены аппаратурные и экспериментальные погрешности разработанного подхода.

Ключевые слова: ферритно-мартенситные стали; магнитная проницаемость; температура Кюри; δ-феррит; мартенсит.

MAGNETOMETRIC METHOD IN ANALYSIS OF FERRITIC-MARTENSITIC STEELS

© **M. Yu. Belomyttsev, E. I. Kuzko, and P. A. Prokofiev**

Submitted June 23, 2016.

The possibility of using magnetometric analysis based on measuring the magnetic permeability of samples for determination of the structural characteristics of ferritic-martensitic steels possessing high stability of undercooled austenite is substantiated. The structure of those steels at room temperature consists of martensite and high-temperature δ-ferrite. A facility has been designed and manufactured that provides measuring the magnetic permeability and, using the data thus obtained, determine the Curie temperature of ferritic-martensitic steel samples upon cooling them from the temperatures of the gamma region to room temperature. The inductance coil connected in parallel with the capacitor is the heart of the installation. The oscillatory circuit is tuned to a resonant frequency in the range 40 – 80 kHz. The test piece is placed in the coil preheated to a temperature of 1100°C and in fact is the inductor core. It is shown that the relative change in the inductance of the coil together with the sample during continuous cooling depends on the structural class of the steel under test. For ferritic-martensitic steel the change is two-staged: the first abrupt change (at a higher temperature) corresponds to the onset of ferromagnetism in the ferrite, the second is smoother occurs upon further cooling due to martensite formation. For ferritic steel samples there is only one sharp change at the Curie temperature of the ferrite. When testing samples of austenitic steel, there is no abrupt change in the magnetic permeability up to room temperature. It is shown that the magnitude of the effect corresponding to the onset of ferromagnetism in ferrite is proportional to the content of δ-ferrite in the structure. This makes it possible to separate the contribution of two ferromagnetic structural components, martensite and δ-ferrite. The developed technique also makes it possible to determine the temperatures of the beginning (Mn) and the end (Mk) of the martensitic transformation. The implementation and experimental errors of the developed installation and measuring technique are estimated.

Keywords: ferritic-martensitic steels; magnetic permeability; Curie temperature; δ-ferrite; martensite.

При назначении параметров термической обработки закаливаемых сталей необходимы данные о температурах их фазовых превращений: температурных границах двухфазных областей при нагреве (A_{c1} и A_{c3}) и охлаждении ($A_{г3}$, $A_{г1}$) и характерных температурах мартенситного превращения ($M_н$ и $M_к$). Методы получения данных разнообразны: это могут быть металлографические наблюдения, измерения механических свойств, дилатометрические и калориметрические измерения. Применяют и магнитометрический анализ [1, 2], который проводят по данным о коэрцитивной силе [3 – 9], максимальной магнитной проницаемости [3 – 5, 9, 10], удельной намагниченности образцов [8, 11 – 15], остаточной индукции [3 – 5], магнитной восприимчивости [9, 16], особенностям петли магнитного гистерезиса [7], намагниченности насыщения [9, 17], точках Кюри [7, 13, 14] и других более тонких эффектах [18, 19]. Выбор метода зависит от используемого оборудования, особенностей исследуемого материала, возможности интерпретации получаемых результатов.

При стандартизованном способе анализа магнитных свойств сталей для определения содержания магнитной составляющей (феррита и мартенсита) в аустенитной матрице [20] используют приборы (ферритометры), основанные на измерении либо силы отрыва постоянного магнита стандартной формы от поверхности анализируемого образца с определением «ферритного числа», либо удельной намагниченности насыщения образца исследуемой стали заданной формы с определением содержания ферритной фазы в процентах. Однако эти методики не позволяют разделять вклад от различных структурных ферромагнитных составляющих (например, феррита и мартенсита) в общий эффект от магнитного состояния.

Цель работы — применение магнитометрического метода для анализа структурного состояния сталей ферритно-мартенситного класса и определения температур их фазовых превращений.

Исследовали стали с содержанием ~13 % масс. хрома и 0,1 – 0,2 % масс. углерода, легированные Ni, Mn, Si, Mo, W, Nb, V, Ta, B (их прототипы: стали ЭП450 — 15Х13МФБР и ЭП823 — 18Х13С2МВФБР). В зависимости от количественного содержания легирующих элементов стали имеют различное соотношение двух базовых структурных составляющих — мартенсита и высокотемпературного феррита (δ-феррита, не участвующего в фазово-структурных превращениях при температурах термообработки). Кроме того, в структуре присутствует незначительное количество карбидов. Общая особенность сталей — высокая устойчивость аустенита при охлаждении от температур γ-области (даже при охлаждении вместе с печью распад аустенита идет только по мартенситному механизму), что позволяет использовать калориметрический и дилатометрический методы анализа для определения $A_{г3}$, $A_{г1}$. Метод закалки от последовательно повышающихся температур с последующим металлографическим анализом структуры также исключен, поскольку исходный мартенсит — структура, получающаяся после закалки от температуры, превышающей границу (γ + α)-области, — это отпущенный исходный и «новый» мартенсит, образовавшийся из той части структуры, которая превратилась в аустенит при нагреве. Металлографически оба мартенсита в ферритно-мартенситных сталях неразличимы. Методы измерения механических свойств (твердости, растяжения, сжатия) затратны по времени и ресурсам.

При измерении магнитной проницаемости исследуемых сталей в качестве критических температур T_c (температура Кюри ферромагнитных фаз) и $M_н$ (начало мартенситного превращения) принимали значения, соответствующие моментам резкого роста магнитной проницаемости при охлаждении. Точность измерений составляла ±5 °С. Относительная ошибка магнитометрического определения количества δ-феррита не превышала 12 %. В металлографических исследованиях объемные доли фаз определяли точечным методом с погрешностью 5 %. Магнитные свойства карбидов не анализировали вследствие их малой объемной доли в исследуемых образцах. Определяли также температуры A_{c1} и A_{c3}.

Основу установки составляла катушка индуктивности, намотанная на кварцевую трубку виток к витку (диаметр медного провода в тефлоновой изоляции — 0,3 мм, количество витков — 20, общая длина катушки — ~15 мм, диаметр витков (наружный диаметр кварцевой трубки) — 18 мм) (рис. 1). Длина кварцевой трубки составляла 70 см. Длинная ее часть (~45 см) через теплоизоляционную футеровку проходила в печь нагрева (СНОЛ 12/13), короткая (~25 см) вместе с измерительной катушкой находилась вне печи. При этом катушка располагалась на расстоянии ~120 мм от внешней поверхности теплоизоляционной футеровки. Внутренний диаметр кварцевой трубки (14 мм) определял предельные размеры исследуемых образцов (максимальный размер поперечного сечения — не более 10 мм, размеры образцов в форме цилиндриков или кубиков выдерживали в диапазоне 6 – 8 мм).

Принцип действия измерительной части состоял в следующем. Измерительная катушка, соединенная параллельно с конденсатором, составляла колебательный контур, настроенный на резонансную частоту (~50 кГц). При помещении в катушку металлический образец играл роль сердечника. Индуктивность катушки менялась, что приводило к изменению частоты колебаний контура. Электронная схема, основанная на микропроцессоре ATmega, включала три канала измерения и позволяла фиксировать данные об изменении частоты колебательного контура, температурах образца, измерительной катушки, окружающей среде

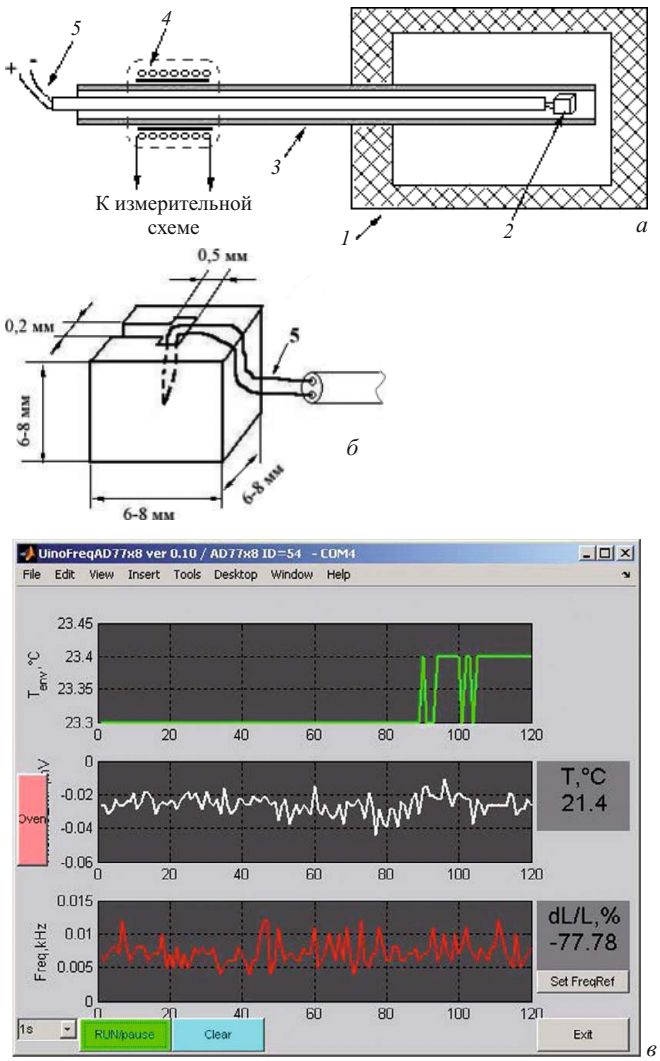


Рис. 1. Схема установки (*а*), эскиз образца с термопарой (*б*), интерфейс программы регистрации данных (*в*): *1* — печь нагрева; *2* — образец; *3* — кварцевая трубка; *4* — измерительная катушка; 5 — термопара в алундовом чехле для измерения температуры образца

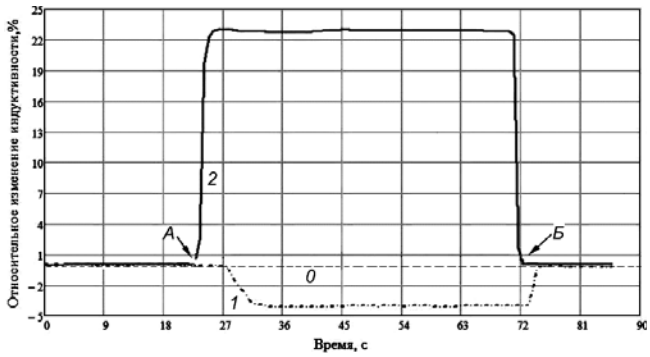


Рис. 2. Влияние типа магнетизма сердечника (образца) на изменение индуктивности измерительной катушки: 0 — начальный уровень индуктивности; *1* и *2* — отклики измерительной системы на введение диамагнитного (медь) и ферромагнитного (сталь 10) образцов (*А* и *Б* — моменты ввода и вывода тестового образца соответственно)

и текущем времени. Значения параметров выводились на экран компьютера в режиме реального времени. В качестве программного обеспечения использовали LabVIEW и GNU Octave/MATLAB. Рабочую термопару из проволоки диаметром 0,15 мм класса ХА (хромель-алюмель) горячим спаем помещали в вырез в образце с таким расчетом, чтобы ее «шарик» находился в середине (см. рис. 1, *б*).

При тестировании установки в «холодном» состоянии в катушку вводили образцы металлов с разным типом магнетизма: меди (диамагнетика), алюминия (парамагнетика), аустенитной и ферритной сталей (ферромагнетика). В случае неферромагнитных сердечников (кривая *1*, рис. 2) индуктивность уменьшалась на 1 – 4 % и, напротив, увеличивалась на 15 – 25 % при введении ферромагнитного сердечника (кривая *2*).

Эксперименты с ферромагнитными образцами при последовательном уменьшении их размеров показали, что чувствительность установки составляет 0,02 %.

Нагревая и охлаждая образцы в измерительной катушке определяли структурные и термические характеристики материалов. Алгоритм эксперимента следующий. Образец исследуемой стали со вставленной в него термопарой сначала вводили в измерительную катушку для определения уровня начальной (базовой) частоты, а затем его помещали в печь, предварительно разогретую до 1100 °С. Разброс температур в зоне нагрева на длине 100 мм не превышал 3 °С. Образец выдерживали в печи в течение 2 – 4 мин. За это время его температура увеличивалась до ~1095 °С (контролировали по показаниям на дисплее компьютера) и далее переставала расти. (Для всех исследуемых сталей ферритно-мартенситного класса эта температура заведомо находится в γ-области.) Прогретый образец быстро (~2 с) помещали в измерительную катушку. Во время этой операции его температура успевала снизиться до 950 °С. Затем образец остывал в катушке до температуры 100 °С (иногда и ниже). В процессе остывания фиксировали магнитное состояние системы катушка — образец. Исследовали по три образца каждого материала.

Если в структуре наряду с аустенитом присутствовал δ-феррит, то при охлаждении образца до температуры, равной или чуть ниже его точки Кюри, он условно одномоментно переходил в ферромагнитное состояние, что резко увеличивало индуктивность катушки и фиксировалось по изменению частоты колебательного контура (кривые *2* и *4*, рис. 3, *а*). При дальнейшем остывании образца от T_c до $M_н$ наблюдалось плавное уменьшение индуктивности измерительного контура, но при достижении температуры начала мартенситного превращения индуктивность опять сильно возрастала (кривые *3* и *4*).

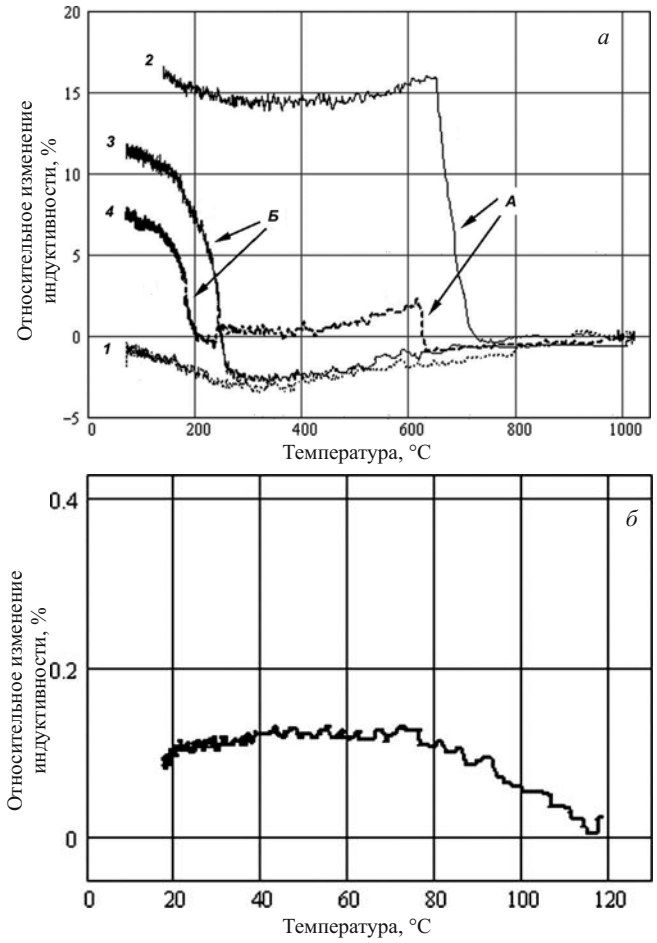


Рис. 3. Зависимость относительной индуктивности измерительной катушки с образцом (*а*) и без него (*б*) от температуры: *1* — аустенитная сталь 08Х18Н10Т; *2 – 4* — 13 %-я хромистая сталь со 100 % δ-феррита, 100 % мартенсита и присутствием в структуре мартенсита и δ-феррита одновременно (*А* и *Б* — эффекты от появления ферромагнетизма в δ-феррите и мартенситного превращения)

Если сталь относилась к мартенситному классу и δ-феррит отсутствовал, то резкое изменение магнитных свойств фиксировали только в интервале температур мартенситного превращения (кривая *3*). В случае стали ферритного класса изменение магнитных свойств происходило при ее температуре Кюри, что соответствовало переходу парамагнитного δ-феррита в ферромагнитное состояние. Однако в области температур мартенситного превращения значимого изменения магнитных свойств не наблюдали (кривая *2*). Для стали аустенитного класса (08Х18Н10Т) оба этих эффекта отсутствовали (кривая *1*).

Каждый эксперимент начинали с определения базового уровня частоты, для чего образец в сборе с термопарой вводили в катушку и фиксировали начальную частоту колебаний контура (дальнейшие изменения анализировали относительно этого уровня).

Общая особенность кривых, полученных при записи частоты в процессе охлаждения образцов —

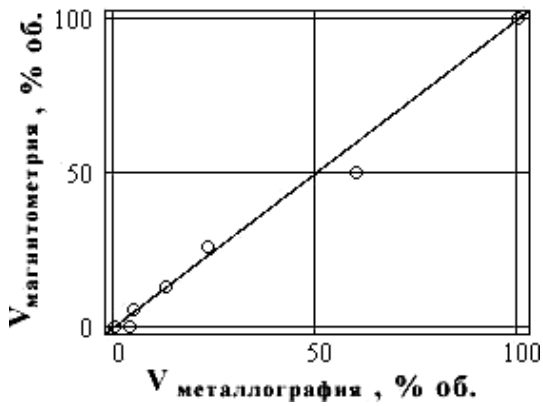


Рис. 4. Взаимозависимость объемной доли δ-феррита в 13 % масс. Cr ферритно-мартенситной стали, определенной металлографическим ($V_{металлография}$) и магнитометрическим ($V_{магнитометрия}$) методами

плавное уменьшение частоты колебания контура по мере снижения температуры от исходной (~950 °С либо от T_c для сталей с δ-ферритом) до 300 °С, затем повышение ее при дальнейшем остывании (в интервале 300 – 100 °С для сталей без мартенситного превращения).

В опытах с нагревом образцов наблюдали только плавный рост частоты с увеличением температуры от 20 °С вплоть до T_c, что невозможно объяснить одним только изменением температуры измерительной катушки (см. рис. 3, *б*). Тестовые испытания с определением температуры витков измерительной катушки при нагреве как от помещенного внутрь нее горячего образца, так и от внешнего источника (до ~180 °С) показали, что индуктивность меняется на величину менее 0,2 % (много ниже эффектов, связанных с магнитными переходами).

Полученные результаты по изменению магнитных свойств, проявляемых исследуемыми сталями при охлаждении от температур γ-области, позволили разработать метод определения содержания δ-фазы в структуре металла. Предположили, что относительная высота первой ступени на магнитограммах, связанная с появлением ферромагнетизма в δ-фазе, прямо пропорциональна объемной доле этой фазы. Это подтверждается сопоставлением данных магнитометрического анализа и металлографических наблюдений (рис. 4).

Таким образом, применение разработанной методики определения структурно-температурных характеристик магнитометрическим методом возможно только для сталей, в которых аустенит, с одной стороны, обладает большой устойчивостью по отношению к процессам распада по диффузионному механизму при его переохлаждении, а с другой — претерпевает полное превращение по мартенситному механизму по достижении точек $M_н$ и $M_к$. Для остальных сталей,

в том числе аустенитных, аустенитно-ферритных, аустенитно-мартенситных, углеродистых и типичных малолегированных машиностроительных сталей, данный подход неприменим.

Разработанные установка и методика магнитометрического анализа основаны на измерении относительного изменения частоты колебательного контура измерительной катушки в зависимости от магнитной проницаемости исследуемого образца при его нагреве либо охлаждении. Полученные данные показали, что относительное изменение индуктивности измерительной катушки в области температуры Кюри пропорционально содержанию δ-феррита в образце.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лифшиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л.** Физические свойства металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1980. — 320 с.
2. Металловедение и термическая обработка стали. Т. 1. Методы испытаний и исследований / Под ред. Бернштейна М. Л. и Рахштадта А. Г. — М.: Металлургия, 1985. — 352 с.
3. **Горкунов Э. С., Якушенко Е. И., Задворкин С. М., Мушников А. Н.** Влияние упругих деформаций на магнитные характеристики хромоникелевых сталей / Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 2. С. 156 – 162.
4. **Горкунов Э. С., Путилова Е. А., Задворкин С. М., Макаров А. В., Печеркина Н. Л., Калинин Г. Ю., Мушникова С. Ю., Фомина О. В.** Особенности поведения магнитных характеристик перспективных азотсодержащих сталей при упругопластической деформации / Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 8. С. 884 – 890.
5. **Горкунов Э. С., Задворкин С. М., Путилова Е. А., Саврай Р. А.** Влияние структуры и напряженного состояния на магнитные свойства металла в различных зонах сварных труб большого диаметра / Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 10. С. 1011 – 1018.
6. **Уваров А. И., Вильданова Н. Ф., Ничипурук А. П., Сомова В. М., Сажина Е. Ю., Ануфриева Е. И., Филиппов Ю. И.** Влияние термомеханических обработок на твердость и коэрцитивную силу стареющего аустенитного сплава инварного состава / Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 10. С. 1064 – 1069.
7. **Ульянов А. И., Баранова И. А., Чулкина А. А., Загайнов А. В., Волков В. А.** О температурных измерениях коэрцитивной силы в анализе структурно-фазовых изменений, происходящих при отпуске легированных углеродистых сталей / Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 5. С. 467 – 473.
8. **Чукалкин Ю. Г., Гощицкий Б. Н., Леонтьева-Смирнова М. В., Чернов В. М.** Влияние термообработки и облучения нейтронами на магнитные свойства ферритно-мартенситных 12 %-ных хромистых сталей / Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 4. С. 368 – 373.
9. **Сандомирский С. Г.** Анализ структурной и фазовой максимальной дифференциальной магнитной восприимчивости сталей / Металлы. 2016. № 4. С. 45 – 51.
10. **Анциферов В. Н., Буланов В. Я., Гуревич Ю. Г., Ивашко А. Г., Цыганова М. С.** Изучение распада переохлажденного аустенита порошковых сталей новым цифровым магнитометром / Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 4. С. 24 – 29.
11. **Максимкин О. П., Цай К. В.** Магнитометрическое исследование особенностей мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \alpha'$ в облученной нейтронами стали 12Х18Н10Т / Металлы. 2008. № 5. С. 39 – 47.
12. **Казанцева Н. В., Степанова Н. Н., Ригмант М. Б., Давыдов Д. И., Шишкин Д. А., Демаков С. Л., Рыжков М. А., Романов Е. П.** Исследование магнитных свойств и структурно-фазовых превращений в сплаве Co – 19 % ат. Al – 6 % ат. W / Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 6. С. 563 – 569.
13. **Корниенков Б. А., Либман М. А., Эстрин Э. И.** О зависимости точки Кюри аморфных сплавов от температуры отжига / Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 2. С. 132 – 133.
14. **Корниенков Б. А., Либман М. А., Молотилов Б. В., Эстрин Э. И.** Ферропарамагнитный переход в сплаве Fe-Ni-Si-B в аморфном и кристаллическом состоянии / Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. № 3. С. 237 – 240.
15. **Чеканова Л. А., Денисова Е. А., Гончарова О. А., Комогорцев С. В., Исхаков Р. С.** Анализ фазового состава порошков сплава Co-P на основе магнитометрических измерений / Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. № 2. С. 136 – 144.
16. **Степанова Н. Н., Давыдов Д. И., Ничипурук А. П., Ригмант М. Б., Казанцева Н. В., Виноградова Н. И., Пирогов А. Н., Романов Е. П.** Структура и магнитные свойства никелевого жаропрочного сплава после высокотемпературной деформации / Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112. № 3. С. 328 – 336.
17. **Меринов П. Е., Корнеев А. У., Цикунов Н. С.** Стандартизация контроля содержания ферритной фазы в хромоникелевых сталях аустенитного и аустенитно-ферритного классов магнитным методом / Металловедение и термическая обработка металлов. 2006. № 7. С. 53 – 59.
18. **Moorthy V., Vaidyanathan S., Raj B., Jayakumar T., Kashyap B.** Insight into the microstructural characterization of ferritic steels using micromagnetic parameters / Metallurgical Materials Transactions. A. 2000. Vol. 31A. P. 1053 – 1065.
19. **Byeon J. W., Kwun S. I.** Magnetic nondestructive evaluation of thermally degraded 2.25Cr-1Mo steel / Material Letters. 2003. Vol. 58. P. 94 – 98.
20. ГОСТ Р 53686–2009. Сварка. Определение содержания ферритной фазы в металле сварного шва аустенитных и двухфазных ферритоаустенитных хромоникелевых коррозионно-стойких сталей. — М.: Стандартинформ, 2011. — 39 с.

REFERENCES

1. **Lifshits B. G., Kraposhin V. S., Linetskii Ya. L.** Physical properties of metals and alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1980. — 320 p. [in Russian].
2. **Bernshtein M. L., Rakhshtadt A. G.** (eds.). Metallurgy and heat treatment of steel. Vol. 1. Methods of testing and research. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 352 p. [in Russian].
3. **Gorkunov É. S., Yakushenko E. I., Zadvorkin S. M., Mushnikov A. N.** Effect of elastic deformations on magnetic characteristics of chromium-nickel steels / Fiz. Met. Metalloved. 2015. Vol. 116. N 2. P. 156 – 162 [in Russian].
4. **Gorkunov É. S., Putilova E. A., Zadvorkin S. M., Makarov A. V., Pecherkina N. L., Kalinin G. Yu., Mushnikova S. Yu., Fomina O. V.** Behavior of magnetic characteristics in promising nitrogen-containing steels upon elastoplastic deformation / Fiz. Met. Metalloved. 2015. Vol. 116. N 8. P. 884 – 890 [in Russian].
5. **Gorkunov É. S., Zadvorkin S. M., Putilova E. A., Savrai R. A.** Effect of the structure and stress state on the magnetic properties of metal in different zones of welded pipes of large diameter / Fiz. Met. Metalloved. 2014. Vol. 115. N 10. P. 1011 – 1018 [in Russian].
6. **Uvarov A. I., Vil'danova N. F., Nichipuruk A. P., Somova V. M., Sazhina E. Yu., Anufrieva E. I., Filippov Yu. I.** Effect of thermomechanical treatments on hardness and coercive force of aged austenitic alloy of invar composition / Fiz. Met. Metalloved. 2014. Vol. 115. N 10. P. 1064 – 1069 [in Russian].
7. **Ul'yanov A. I., Baranova I. A., Chulkina A. A., Zagainov A. V., Volkov V. A.** On the use of temperature dependences of the coercive force for an analysis of structural and phase changes that occur upon tempering of alloy carbon steels / Fiz. Met. Metalloved. 2014. Vol. 115. N 5. P. 467 – 473 [in Russian].
8. **Chukalkin Yu. G., Goshchitskii B. N., Leont'eva-Smirnova M. V., Chernov V. M.** Effect of heat treatment and neutron irradiation on magnetic properties of ferritic-martensitic steels containing 12% Cr / Fiz. Met. Metalloved. 2014. Vol. 115. N 4. P. 368 – 373 [in Russian].
9. **Sandomirskii S. G.** Analysis of the structural and phase maximum differential magnetic susceptibility of steels / Metally. 2016. N 4. P. 45 – 51 [in Russian].
10. **Antsiferov V. N., Bulanov V. Ya., Gurevich Yu. G., Ivashko A. G., Tsyganova M. S.** Study of decomposition of supercooled austenite of powder steels with the help of a novel digital magnetometer / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2005. N 4. P. 24 – 29 [in Russian].

11. **Maksimkin O. P., Tsai K. V.** Magnetometric study of the $\gamma \rightarrow \alpha'$ martensite transformation in a neutron-irradiated 12Kh18N10T steel / Metally. 2008. N 5. P. 39 – 47 [in Russian].
12. **Kazantseva N. V., Stepanova N. N., Rigmant M. B., Davydov D. I., Shishkin D. A., Demakov S. L., Ryzhkov M. A., Romanov E. P.** Study of magnetic properties and structural and phase transformations in the Co 19 % at. – Al 6 % at. – W alloy / Fiz. Met. Metalloved. 2015. Vol. 116. N 6. P. 563 – 569 [in Russian].
13. **Kornienkov B. A., Libman M. A., Éstrin É. I.** On the effect of annealing temperature on Curie point in amorphous alloys / Fiz. Met. Metalloved. 2014. Vol. 115. N 2. P. 132 – 133 [in Russian].
14. **Kornienkov B. A., Libman M. A., Molotilov B. V., Éstrin É. I.** Ferro-paramagnetic transition in a Fe-Ni-Si-B alloy in amorphous and crystalline states / Fiz. Met. Metalloved. 2013. Vol. 114. N 3. P. 237 – 240 [in Russian].
15. **Chekanova L. A., Denisova E. A., Goncharova O. A., Komogortsev S. V., Iskhakov R. S.** Analysis of phase composition of Co-P alloy powders using magnetometric data / Fiz. Met. Metalloved. 2013. Vol. 114. N 2. P. 136 – 144 [in Russian].
16. **Stepanova N. N., Davydov D. I., Nichipuruk A. P., Rigmant M. B., Kazantseva N. V., Vinogradova N. I., Pirogov A. N., Romanov E. P.** The structure and magnetic properties of a heat-resistant nickel-base alloy after a high-temperature deformation / Fiz. Met. Metalloved. 2011. Vol. 112. N 3. P. 328 – 336 [in Russian].
17. **Merinov P. E., Korneev A. U., Tsikunov N. S.** Standardization of control of the content of ferrite phase in chromium-nickel austenitic and austenitic-ferritic steels by magnetic method / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2006. N 7. P. 53 – 59 [in Russian].
18. **Moorthy V., Vaidyanathan S., Raj B., Jayakumar T., Kashyap B.** Insight into the microstructural characterization of ferritic steels using micromagnetic parameters / Metallurgical Materials Transactions. A. 2000. Vol. 31A. P. 1053 – 1065.
19. **Byeon J. W., Kwun S. I.** Magnetic nondestructive evaluation of thermally degraded 2.25Cr-1Mo steel / Material Letters. 2003. Vol. 58. P. 94 – 98.
20. State Standard GOST R 53686–2009. Welding. Determination of the content of the ferrite phase in the weld metal of austenitic and two-phase ferrite-austenitic chromium-nickel corrosion-resistant steels. — Moscow: Standartinform, 2011. — 39 p. [in Russian].

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-47-51 УДК (UDC) 620.178.3

ИЗУЧЕНИЕ УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НЕРАЗРУШАЮЩИМ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОМ[1]

© **В. И. Колмыков[2], Д. Н. Романенко[2], С. П. Нефедьев[3], Р. Р. Дема[4], М. В. Харченко[4], Е. Ф. Романенко[5], В. Н. Кононов[4], Е. С. Замбржицкая[4], О. А. Никитенко[4]**

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по проекту № 11.2054.2017/4.6 в рамках государственного задания на 2017 – 2019 гг.
[2] Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Россия.
[3] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия.
[4] Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия; e-mail: nsp@ptmgtu.ru
[5] Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе, Старооскольский филиал, г. Старый Оскол, Россия.

Статья поступила 31 мая 2017 г.

Представлены результаты усталостных испытаний стали 30 – 35 ХГС на лабораторной установке оригинальной конструкции, состоящей из усталостной машины, вихретокового датчика и электронного измерительного блока. Приведена структурная схема силового механизма изгиба образца при испытании. Для избежания биения образца выбран способ циклирования при постоянном напряжении. На основании предложенной теории разработан проходной вихретоковый преобразователь (датчик), который представляет собой цилиндрическую катушку из немагнитного материала с двумя обмотками. Представлены конструкция и эквивалентная схема обмоток датчика. Электронный блок измерительного комплекса состоит из низкочастотного генератора синусоидального тока Г-33, электронного счетчика оборотов двигателя, способного автоматически останавливать циклирование образца на заданном числе циклов, и анализатора гармоники С-4. Рассмотрен принцип работы установки. Полученные экспериментальные данные показали, что метод дает возможность в 30 – 40 раз сократить время испытаний, он удобен для определения действительного упрочняющего эффекта от различных видов обработки стали, поскольку позволяет определить предел выносливости до и после упрочнения. Вихретоковым методом можно измерять характеристики очень тонких поверхностных слоев, где, как известно, зарождаются усталостные трещины, поэтому он удобен при исследовании покрытий на сталях без разрушения в процессе испытания.

Ключевые слова: экспресс-метод; циклическое нагружение; магнитные свойства; усталостная прочность; сталь; неразрушающий вихретоковый метод.

STUDY OF THE FATIGUE STRENGTH OF FERROMAGNETIC MATERIALS BY RAPID NON-DESTRUCTIVE METHOD

© **V. I. Kolmykov, D. N. Romanenko, S. P. Nefed'ev, R. R. Dema, M. V. Kharchenko, E. F. Romanenko, V. N. Kononov, E. S. Zambrzhitskaya, and O. A. Nikitenko**

Submitted May 31, 2017.

The results of fatigue tests of steel 30 – 35 CHG carried out on a laboratory unit of original design are presented. The unit consists of a fatigue machine, eddy current sensor and electronic measurement module. The structural scheme of the force mechanism of specimen bending upon testing is presented. To avoid runout of the sample we use cycling in conditions of steady stress. The developed eddy current transducer (sensor) consists of cylindrical coil made of a nonmagnetic material with two windings (design and equivalent circuit of the sensor windings are also presented). It is shown that electronic block of the measuring complex consists of a low-frequency generator of sinusoidal current, electronic engine revolution counter capable of automatically stopping of the sample cycling at a given number of cycles, and harmonic analyzer. The operation procedure is considered. The experimental data thus obtained proved that the method provides up to 30 – 40-fold shortening of the test time which is rather convenient for determination of the actual strengthening effect attributed to different types of steel processing, since the endurance limit can be determined both before and after strengthening. The eddy current method provides studying of rather thin surface layers,

where fatigue cracks used to originate, thus being convenient for studying chemical heat treatment of steel surface and thin coatings without their destruction upon testing.

Keywords: express method; cyclic loading; magnetic properties; fatigue strength; steel; non-destructive eddy current method.

При разработке физической основы неразрушающего вихретокового метода определения усталостной прочности сталей использовали эффект изменения структурно-чувствительных магнитных характеристик металла при циклическом нагружении образца.

Специфика усталостного разрушения металлов состоит в том, что зародыши усталостных повреждений начинают образовываться в перенапряженных объемах на поверхности металла. При достижении некоторого порогового значения напряжений (истинного предела выносливости) необратимо изменяется магнитная (доменная) структура ферромагнетика, хотя кристаллическая структура еще не получает заметных повреждений.

Задачу выявления локального зародыша усталостного повреждения металла решали путем регистрации магнитных изменений в ферромагнитной среде, вызванных напряжениями в кристаллической решетке металла.

Магнитные свойства ферромагнетиков, как известно, — нелинейные из-за наличия областей, спонтанно намагниченных до насыщения (доменов), и процессов, проходящих с ними в магнитном поле. Анализ этих магнитных процессов позволяет судить об эволюции доменной структуры, которая связана с внутренними напряжениями в металле.

В отсутствие внешнего магнитного поля поликристаллический ферромагнетик (металл) в целом намагничен, так как векторы спонтанной намагниченности доменов $\mathbf{I}_s$ ориентированы хаотически:

$$\sum \mathbf{I}_{si} V_i \cos \Theta_i = 0,$$

где $\mathbf{I}_{si}$ — вектор спонтанной намагниченности i-го домена; V_i — объем i-го домена; Θ_i — угол между $\mathbf{I}_{si}$ и фиксированным направлением.

При включении внешнего магнитного поля (внесении ферромагнетика в катушку с электрическим током) в ферромагнетике происходит перераспределение магнитных моментов элементарных областей (доменов) и появляется результирующая намагниченность. Рост намагниченности обусловлен двумя элементарными процессами: увеличением объемов доменов в энергетически выгодном направлении относительно внешнего поля H за счет перемещения их границ (процесс смещения) и повтором векторов спонтанной намагниченности доменов $\mathbf{I}_s$ по направлению внешнего поля (процесс вращения).

Смена механизмов процесса намагничивания (смещение — вращение) рассматривается как неравновесный фазовый переход, что соответствует так называемой точке бифуркации, которой, в свою очередь, соответствует некоторое критическое значение величины внешнего магнитного поля $H_к$.

Внутренние напряжения, вызванные локальным скоплением дислокаций и других дефектов в микроскопическом объеме металла, образовавшиеся при циклической нагрузке, играют роль флуктуации, которая скачком переводит векторы $\mathbf{I}_s$ группы доменов в новое устойчивое положение путем вращения их по осям намагничивания кристаллов.

Такое скачкообразное изменение магнитных свойств, которое может быть зафиксировано измерительной аппаратурой, происходит при напряжении, равном пределу выносливости материала ($\sigma = \sigma_{-1}$).

Изменение намагничивания металла при прохождении через точку бифуркации можно измерить методом высших гармоник индукции магнитного поля. При $\sigma < \sigma_{-1}$ амплитуда высших гармоник индукции поля не изменяется, а при достижении предела усталости (σ_{-1}) — изменяется скачком.

Для проведения усталостных испытаний использовали лабораторную установку оригинальной конструкции, состоящую из усталостной машины, вихретокового датчика и электронного измерительного блока [1].

Механизм нагружения образца усталостной машины (рис. 1) состоит из двух кронштейнов, в которых крепятся вращающаяся цанга и направляющий патрон для размещения образца. Кронштейны соединены между собой силопередающими тягами.

Образец *1* устанавливают в захватах *2*, вращающихся на оси кронштейнов *3*. Захваты с помощью тяг *4*, *5* и *6* соединены с траверсой *7*, которая вращается на оси кронштейна *8*. Траверса *7* имеет нагрузочное устройство *P*. С помощью нагрузки в образце (за счет его деформации изгибом) создаются напряжения σ.

Нагрузка P передает на тягу *6* усилие

$$Q = Pb/a = kP,$$

где $k = b/a$. Усилие Q действует на тяги *4* силами

$$F_4 = \frac{Q}{2\cos a} = \frac{kP}{2\cos a},$$

которые создают изгибающий момент

$$M^P = F_4 h = \frac{kPh}{2\cos a}.$$

От собственного веса траверс, тяг, захватов возникает постоянно действующий момент

$$M^{P_0} = \frac{P_0 h}{2\cos a}.$$

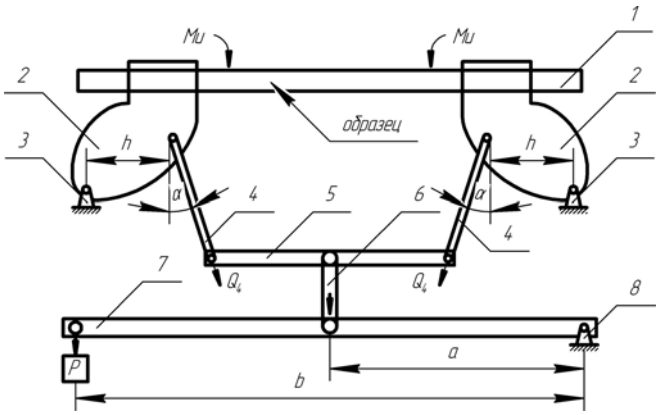


Рис. 1. Кинематическая схема нагрузочного устройства усталостной машины: *1* — образец; *2* — захваты с цангой и патроном; *3* — кронштейны; *4 – 6* — тяги; *7* — траверса; *8* — кронштейны

Полный изгибающий момент

$$M = M^P + M^{P_0} = \frac{(kP + P_0)h}{2\cos a}.$$

Поскольку $M = W\sigma = 0{,}1d^3\sigma$, где W — момент сопротивления, то максимальное напряжение в образце:

$$\sigma_{max} = \frac{(kP + P_0)h}{0{,}1d^3_{min}\,2\cos a},$$

где d_{min} — расчетный диаметр части образца, расположенной под индикаторной обмоткой датчика.

Для данной установки (с учетом масс захватов и траверс) расчет позволяет получить

$$\sigma_{max} = \frac{750}{d^3_{min}} + \frac{738}{d^3_{min}} P,\ \text{кгс/мм}^2.$$

При ступенчатом повышении нагрузки на ΔP напряжение увеличивается на

$$\Delta\sigma = \frac{738}{d^3_{min}}\Delta P.$$

Например, при $d_{min} = 5$мм и нагрузке на траверсе $P = 5$ кгс

$$\sigma_{max} = \frac{750}{125} + \frac{738}{125}\cdot 5 = 35{,}5\ \text{кгс/мм}^2\ \ (348\ \text{МПа}).$$

При $\Delta P = 2{,}45$ кгс/мм^2 величина $\Delta\sigma = 2{,}45$ кгс/мм^2 (24 МПа).

Таким образом, увеличение нагрузки на $\Delta P = 5$ Н повышает напряжение в сечении образца на $\Delta\sigma = 24$ МПа. Погрешность измерений составляет $\pm\Delta\sigma/2$, т.е. ±12 МПа, относительная погрешность измерений — 3,5 %.

Образец помещают в захваты, в один из которых вмонтирована цанга, а в другой — патрон. Хвостовики цанги и патрона насажены в подшипники, закрепленные соосно в захватах. Конец хвостовика цанги

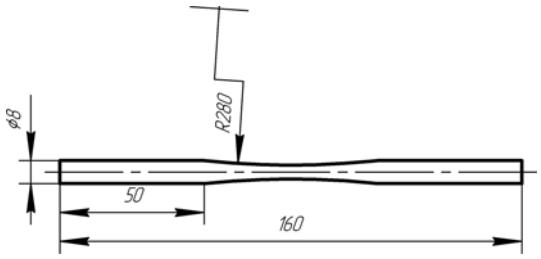


Рис. 2. Образец для усталостных испытаний

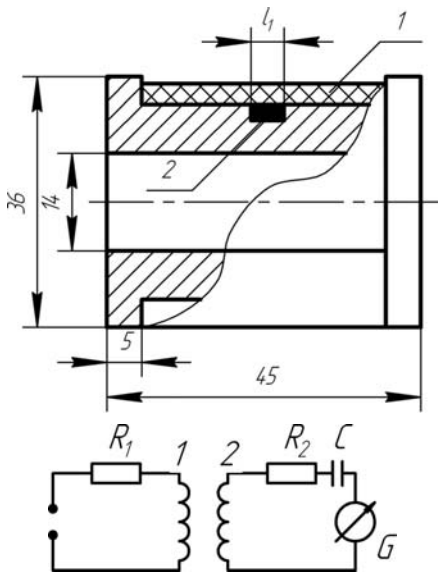


Рис. 3. Конструкция и эквивалентная схема обмоток датчика вихревых токов: *1* и *2* — первичная и вторичная обмотки

соединяют с муфтой Эйлера с валом двигателя. Муфта Эйлера позволяет передавать крутящий момент на оси, расположенные под углом в одной плоскости. В результате при нагрузке P происходит изгиб образца с поворотом захватов, а вращение от двигателя передается образцу без реактивных моментов. Свободный конец образца смещается в патроне, обеспечивая «мягкое» циклическое нагружение.

Испытывали образцы круглого сечения на чистый изгиб с вращением. Максимальные напряжения должны быть созданы под индикаторной обмоткой вихретокового датчика, поэтому среднюю часть образца выполняли по радиусу R (рис. 2). Это обеспечивало измерение σ в заданном сечении образца и разрушение его в этом месте в случае необходимости проверки результатов разрушающим способом с построением кривой усталости. Образец $\varnothing 8^{\pm 0{,}05}$ мм (см. рис. 2) изготавливали путем бесцентровой шлифовки, затем обрабатывали по радиусу R шлифовальным кругом и получали профиль образца до $\varnothing 5^{\pm 0{,}02}$ мм. Рабочую часть образца полировали до $Ra \approx 0{,}05$ мкм. При необходимости на образце могут быть выполнены концентраторы напряжений.

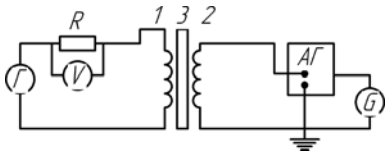


Рис. 4. Схема подключения измерительных приборов: *Г* — генератор синусоидальных сигналов; *1* и *2* — намагничивающая и измерительная обмотки датчиков; *3* — образец; *АГ* — анализатор гармоник; *G* — гальванометр

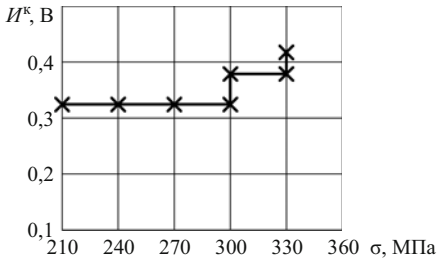


Рис. 5. Результаты определения предела усталости σ_{-1} по скачку амплитуды высшей гармоники ε_2

Циклическое упрочнение и разупрочнение материала приводит к уменьшению или увеличению прогиба образца λ. Явление связано с изменением объемной структуры решетки (движением дислокаций, дисклинаций). Эффект может достигать 15 %. В случае развития усталостной трещины прогиб образца изменяется внутри цикла. Поэтому при жестком закреплении обоих концов образца (циклирование при постоянной деформации) может наблюдаться его биение. В связи с этим нами выбран способ циклирования при постоянном напряжении. Это обеспечено тем, что один конец образца без проскальзывания зажимается цангой в зажиме, а другой конец может перемещаться вдоль оси патрона.

Основы теории применения вихревых токов для измерения механических свойств ферромагнетиков даны для проходных и накладных типов датчиков. Проходной вихретоковый преобразователь (датчик) представляет собой цилиндрическую катушку из немагнитного материала с двумя обмотками. Конструкция и эквивалентная схема обмоток датчика приведены на рис. 3.

Каркас датчика изготовлен из текстолита. Ширина катушки $L = 36$ мм, а ширина первичной обмотки — 45 мм. Первичная обмотка выполнена проводом ПЭВ ∅0,3 мм рядовой намоткой (виток к витку) с числом витков $W_1 = 600$. Для вторичной обмотки проточен паз шириной $l_1 = 3$ мм и глубиной $h = 1{,}5$ мм. Эта обмотка из провода ПЭЛ ∅0,05 имеет число витков $W_2 = 1500$. Проходной диаметр датчика $D = 14$ мм. Концы обмоток выведены и распаяны на «гребенку» датчика.

Образец размещают по оси датчика таким образом, чтобы его середина располагалась под измерительной обмоткой датчика. На первичную обмотку от генератора подают переменный синусоидальный ток, который создает в образце переменное магнитное поле.

Под действием поля индуцируются вихревые токи, которые наводят ЭДС во вторичной обмотке датчика:

$$\varepsilon_2 = j\omega W_2 \frac{\mathrm{d}\psi_c}{\mathrm{d}t},$$

где ω — циклическая частота поля; ψ_c — магнитный поток в стержне.

Вторичная ε_2 содержит высшие гармоники, чувствительность амплитуды которых к механическим напряжениям на порядок выше, чем у основной гармоники.

Глубина проникновения магнитного поля в образец вычисляется по формуле

$$\delta = 50{,}3\sqrt{\frac{1}{\mu f \gamma}},$$

где f — частота поля; μ — диэлектрическая проницаемость металла; γ — магнитная проницаемость; для большинства металлов γ = 1, а μ ≈ 1000 (в средних полях H).

При $f = 2{,}5 \cdot 10^3$ Гц значение

$$\delta = 50{,}3\sqrt{\frac{1}{2{,}5\cdot 10^3 \cdot 10^3}} = 0{,}03 \text{ см} = 0{,}3 \text{ мм}.$$

Таким образом, вторичная ЭДС датчика содержит интегральную информацию о свойствах тонкого поверхностного слоя металла.

Электронный блок измерительного комплекса состоит из низкочастотного генератора синусоидального тока Г-33, электронного счетчика оборотов двигателя, способного автоматически останавливать циклирование образца на заданном числе циклов, и анализатора гармоники С-4, который раскладывает ε_2 датчика в ряд Фурье и выделяет амплитуду нужной высшей гармоники сигнала датчика. Схема подключения приборов показана на рис. 4. Предусмотрено отключение поля в датчике во время циклического нагружения образца ключом *К*.

Экспериментальные данные для определения предела усталости стали 30 – 35 ХГС

Параметы	Нагрузка P, Н						
	0	35	40	45	50	55	60
Напряжение σ, МПа	0	210	240	270	300	330	360
Амплитуда гармоники $И^к$, мВ	32	31	32	32	38	43	—

Работу на установке выполняли в следующем порядке. В начале определяли критическое значение внешнего магнитного поля. Для этого образец центрировали в датчике так, чтобы его наименьшее сечение установилось под измерительной обмоткой датчика. Затем от генератора ток намагничивания подавали в первичную обмотку датчика и наведенная во вторичной обмотке ЭДС поступала на анализатор С-4. Сила тока плавно увеличивалась, и по прибору G отмечалось изменение амплитуды выбранной высшей гармоники. При повышении тока амплитуда поднималась, затем падала и далее резко возрастала (осцилляция высшей гармоники). Минимум амплитуды соответствовал критическому значению магнитного поля $H_к$, при котором векторы $\mathbf{I}_s$ доменов находятся в неустойчивом термодинамическом состоянии. Дальнейшие измерения проводили в режиме НК.

Намагничивающий ток отключался, и в образце внешней нагрузкой P создавалось предварительное напряжение σ, меньшее предполагаемого σ_{-1}. Включали электродвигатель и образец испытывали на чистый изгиб с вращением в течение $N = 10^3$ циклов. После этого образец разгружали, включали поле $H_к$ и измеряли амплитуду гармоники $И^к$. Далее нагрузку наращивали на выбранный шаг ΔP, проводили испытание на базе $N = 10^3$ циклов и измеряли амплитуду $И^к$ выбранной гармоники (см. таблицу). Если эта амплитуда не изменялась, то это означало, что в материале образца еще не образовался зародыш усталостного повреждения.

Нагрузку наращивали до тех пор, пока не появится резкий скачок амплитуды высшей гармоники сигнала вихретокового датчика.

Напряжение σ, при котором наблюдали скачок $И^к$, соответствует пределу усталости σ_{-1} материала образца с погрешностью $\pm\Delta\sigma/2$. В таблице и на рис. 5 приведены результаты испытания образца стали 30 – 35 ХГС на данной установке.

Из таблицы видно, что скачок амплитуды $И^к$ (более 12 % при погрешности измерения 3 %) произошел при изменении напряжения σ в образце от 270 до 300 МПа. Поэтому можно принять, что предел усталости материала $\sigma_{-1} = 285 \pm 15$ МПа с ошибкой $\varepsilon = 5$ %.

Для сравнения использовали стандартный метод Локати и получили $\sigma_{-1} = 280 \pm 36$ МПа [2 – 6], т.е. результаты практически совпали.

Таким образом, преимущество вихретокового метода перед всеми другими известными методами определения усталостных свойств металлов заключается в том, что для испытания используется только один образец, который к тому же не разрушается в процессе испытания. Этот метод позволяет в 30 – 40 раз сократить время испытаний [7, 8]. Он удобен для определения действительного упрочняющего эффекта от различных видов обработки стали, поскольку дает возможность оценить предел выносливости до и после упрочнения. Вихретоковый метод позволяет измерять характеристики очень тонких поверхностных слоев, где, как известно, зарождаются усталостные трещины, поэтому он удобен при исследовании покрытий на сталях.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шаповалова Ю. Д., Емельянов С. Г., Якиревич Д. И.** Ускоренное определение усталостных свойств сталей вихревым методом. — Курск: Курский государственный технический университет, 2009. — 134 с.
2. **Gadalov V. N., Romanenko D. N., Kolmykov D. V., Korenevskii N. A., Chernysheva E. V., Ziborova T. N.** Low-temperature nitrocementation to improve the life of resurfaced tractor crankshafts / Russian Engineering Research. 2010. Vol. 30. Issue 11. P. 1090 – 1091.
3. **Gadalov V. N., Romanenko D. N., Samoilov V. V., Nikolaenko A. V., Grigor'ev S. B.** Procedure of evaluating the surface roughness of the electrospark coating after burnishing with mineral ceramics / Russian Journal of Non-Ferrous Metals. September 2012. Vol. 53. Issue 4. P. 348 – 350.
4. **Kolmykov V. I., Romanenko D. N., Abyshev K. I., Nasteka V. V.** Effect of structural characteristics on abrasive wear resistance and impact strength of facing and carbonitrided coatings / Chemical and Petroleum Engineering. January 2015. Vol. 50. Issue 9 – 10. P. 610 – 613.
5. **Kolmykov V. I., Romanenko D. N., Abyshev K. I., Kolmykov D. V., Bedin V. V.** Efficiency of surface hardening by carburizing steel objects operating under abrasive wear conditions / Chemical and Petroleum Engineering. May 2015. Vol. 51. Issue 1 – 2. P. 58 – 61.
6. **Shcherenkova I. S., Shkatov V. V., Gadalov V. N., Romanenko D. N.** Study of electrolytic chromium coatings with ultradisperse superhard fillers / Chemical and Petroleum Engineering. July 2015. Vol. 51. Issue 3. P. 277 – 282.
7. **Нефедьев С. П., Дёма Р. Р., Котенко Д. А.** Абразивная и ударно-абразивная износостойкость твёрдых наплавленных покрытий / Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. 2015. Т. 15. № 1. С. 103 – 106.
8. **Nefedyev S. P., Vdovin K. N., Emelyushin A. N.** Peculiarities of forming of the wear resistant cast iron coating structure on steel 45 upon plasma-powder surfacing / Materials Science Forum. 2016. Vol. 870. P. 141 – 148.

REFERENCES

1. **Shapovalova Yu. D., Emel'yanov S. G., Yakirevich D. I.** Accelerated determination of the fatigue properties of steels by the vortex method. — Kursk: Kursk State Technical University, 2009. — 134 p. [in Russian].
2. **Gadalov V. N., Romanenko D. N., Kolmykov D. V., Korenevskii N. A., Chernysheva E. V., Ziborova T. N.** Low-temperature nitrocementation to improve the life of resurfaced tractor crankshafts / Russian Engineering Research. 2010. Vol. 30. Issue 11. P. 1090 – 1091.
3. **Gadalov V. N., Romanenko D. N., Samoilov V. V., Nikolaenko A. V., Grigor'ev S. B.** Procedure of evaluating the surface roughness of the electrospark coating after burnishing with mineral ceramics / Russian Journal of Non-Ferrous Metals. September 2012. Vol. 53. Issue 4. P. 348 – 350.
4. **Kolmykov V. I., Romanenko D. N., Abyshev K. I., Nasteka V. V.** Effect of structural characteristics on abrasive wear resistance and impact strength of facing and carbonitrided coatings / Chemical and Petroleum Engineering. January 2015. Vol. 50. Issue 9 – 10. P. 610 – 613.
5. **Kolmykov V. I., Romanenko D. N., Abyshev K. I., Kolmykov D. V., Bedin V. V.** Efficiency of surface hardening by carburizing steel objects operating under abrasive wear conditions / Chemical and Petroleum Engineering. May 2015. Vol. 51. Issue 1 – 2. P. 58 – 61.
6. **Shcherenkova I. S., Shkatov V. V., Gadalov V. N., Romanenko D. N.** Study of electrolytic chromium coatings with ultradisperse superhard fillers / Chemical and Petroleum Engineering. July 2015. Vol. 51. Issue 3. P. 277 – 282.
7. **Nefed'ev S. P., Dema R. R., Kotenko D. A.** Abrasive and shock-abrasive wear resistance of deposited hard coatings / Vestn. Yuzh.-Ural. Gos. Univ. Ser. Metallurgiya. 2015. Vol. 15. N 1. P. 103 – 106 [in Russian].
8. **Nefedyev S. P., Vdovin K. N., Emelyushin A. N.** Peculiarities of forming of the wear resistant cast iron coating structure on steel 45 upon plasma-powder surfacing / Materials Science Forum. 2016. Vol. 870. P. 141 – 148.

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-52-57 УДК (UDC) 620.178.1

ОБОБЩЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ВРЕМЕННЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ СТАЛЕЙ И ИХ ТВЕРДОСТЬЮ

© **С. Г. Сандомирский**

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь; e-mail sand@iaph.bas-net.by

Статья поступила 12 апреля 2016 г.

Приведен критический анализ формы представления связей между временным сопротивлением (пределом прочности) $\sigma_в$ и твердостью сталей. С использованием статистического анализа разработаны простые аналитические зависимости, которые более точно, чем известные, описывают связи между твердостями сталей, измеренными по шкалам Бринелля и Роквелла, и их $\sigma_в$. Сопоставлены результаты расчета $\sigma_в$ сталей по их твердости с использованием известных и разработанных формул. Разработанные формулы использованы для анализа изменений $\sigma_в$ углеродистых сталей под влиянием термических обработок. Дана количественная оценка влияния температур закалки и отпуска на изменения $\sigma_в$ углеродистых сталей 35, У8 и У10 по результатам измерений их твердости *HRC*. С использованием разработанных формул такие результаты могут быть получены для любых сталей по данным измерения их твердости или сведениям о них, приведенным в справочной или научной литературе.

Ключевые слова: металлы; твердость; временное сопротивление (предел прочности); соотношения между твердостями.

GENERALIZED CORRELATION DEPENDENCE BETWEEN THE TENSILE STRENGTH AND HARDNESS OF STEELS

© **S. G. Sandomirski**

Submitted April 12, 2016.

Critical analysis of the form of representing correlation between the tensile (ultimate) strength σ_B and hardness of steels is presented. Simple analytical expressions are derived using statistical analysis, which provide more accurate description of the relationships between Brinell and Rockwell scale hardness values and tensile strength σ_B. The results of σ_B calculations by steel hardness using known and developed formulas are compared. The developed formulas are used to analyze changes in σ_B of carbon steels under the impact of heat treatment. Quantitative evaluations of the effect of quenching and tempering temperatures on the changes in σ_B values in carbon steels 35, U8, and U10 are based on the results of HRC hardness measurements. The developed formulas can be also used for other steels proceeding from the data on their measured hardness value or reference data presented in literature.

Keywords: metals; hardness; tensile (ultimate) strength; relationship between hardness values.

Структурное состояние металла, определяемое химическим составом и режимами термической обработки, обуславливает его механические свойства, прежде всего, временное сопротивление (предел прочности) $\sigma_в$ — наибольшую нагрузку, предшествующую разрушению образца [1, 2]. Но измерение $\sigma_в$ предполагает разрушение изделия или изготовленного из него образца [3]. Поэтому исследователи используют параметр, связанный с $\sigma_в$ [4], — твердость металла (свойство материала оказывать сопротивление пластической деформации при контактном воздействии в поверхностном слое) [1, 2]. В некоторых случаях твердость металла сама является параметром, определяющим его эксплуатационные свойства. Для характеристики термически обработанной стали с нешлифованной поверхностью чаще всего используют твердость по Бринеллю [5] и Роквеллу [6].

Для определения твердости *HB* стали или чугуна по Бринеллю в плоскую поверхность металла под постоянной нагрузкой *P* вдавливают шарик диаметром *D* из твердого сплава. После снятия нагрузки в металле образуется лунка диаметром *d*. Число твердости определяют по формуле

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}. \quad (1)$$

В соответствии с [5] шарик из твердого сплава диаметром, равным 10,0, 5,0, 2,5, 2,0, 1,0 мм, должен иметь твердость по Виккерсу не менее 1500 HV10. Диаметр шарика *D* и усилие *P* выбирают таким образом, чтобы диаметр *d* лунки находился в пределах от 0,24 до 0,6*D*. Во многих практически важных случаях используют значения $P = 3000$ кгс и $D = 10$ мм.

Согласно [5, табл. 1] *HB* исследуемого металла может изменяться от 650 до 95,5 единиц. Для портативных твердомеров [7] используют значения *D*, равные 1,0 или 2,5 мм, и *P*, соответствующие 10 или 30 кгс.

Твердость стали и чугуна по Роквеллу (*HR*) определяют по глубине *h* отпечатка, оставленного в металле алмазным конусом с углом при вершине 120° [6]. Конус сначала вдавливают на глубину h_0 предварительной нагрузкой 10 кгс, а затем — на глубину *h* под общей нагрузкой 150 кгс (шкала *C*) или 60 кгс (шкала *A*). Численные значения *HRC* и *HRA* твердости по Роквеллу определяют в условных единицах, соответствующих перемещению наконечника на 0,002 мм, по формуле

$$HR = 100 - \frac{h - h_0}{0{,}002}. \qquad (2)$$

Разные условия механического воздействия на металл не позволяют получить на основании формул (1) и (2) физически обоснованные аналитические взаимосвязи между твердостями, измеренными по шкалам *HB*, *HRC*, *HRA*, и $\sigma_в$ металла в возможном для сталей и чугунов диапазоне изменения. В стандарте [5] отмечено, что величины твердости по Бринеллю не имеют точного метода перевода их в другие значения твердости или прочности при растяжении.

Тем не менее исследователям удалось обобщить многочисленные экспериментальные данные механических свойств и твердости металлов и выразить функциональные связи между $\sigma_в$, *HB*, *HRC* и *HRA* (а также твердостями, измеренными другими методами) в виде таблиц (например, [7 – 13]). Но установленные функциональные зависимости, представленные в табличной форме, не позволяют проследить физические особенности связей между измеренными величинами и не удобны для использования на практике. Многочисленные попытки аналитического представления связей между значениями твердости, измеренными по разным шкалам (например, [13, табл. 5]), предназначены для использования в узких диапазонах изменения параметров и недостаточно точны. Положение усугубляется тем, что приведенные в многочисленных справочниках, учебниках, монографиях и отраслевых стандартах табличные данные зачастую не совпадают. Допущенные неточности и опечатки на протяжении многих лет тиражируются без критического анализа. Например, многочисленные несоответствия соотношений между *d* и *HB*, установленные по стандарту [5], наблюдаются в [11]. Даже в многократно переизданном справочнике [8] значения *HB* при *d*, равном 2,8 и 4,5 мм ([8, табл. 15.8]), и при *d* = 2,4 мм ([8, табл. 15.11]) не соответствуют [5]. Точность табличного задания функций *HB*(*HRC*) и *HB*(*HRA*) снижена и дискретностью чисел *HRC* и *HRA*. Это приводит к разным значениям *HB* при одинаковых *HRC* и *HRA* [11, 12], что физически не верно.

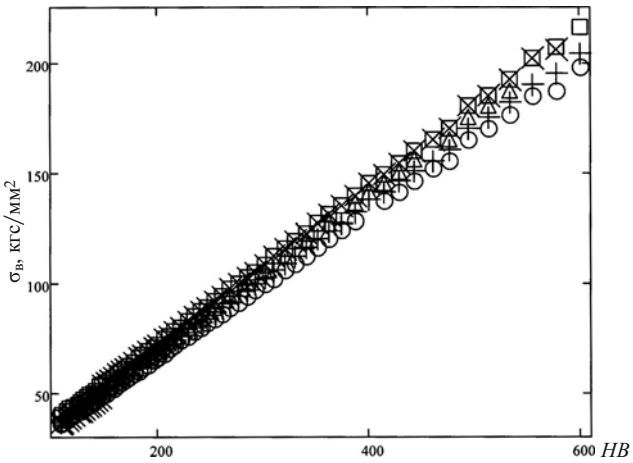


Рис. 1. Зависимости временного сопротивления $\sigma_в$ разных сталей (углеродистой (□), «хромансиль» (×), хромоникелевой (+), хромомолибденовой (○), хромистой (△)) от их твердости *HB* по данным [8]

Цель данной работы — построение простых аналитических зависимостей, физически верно описывающих установленные и представленные в табличном виде взаимосвязи между твердостью, измеренной по шкалам Бринелля и Роквелла, и временным сопротивлением сталей разных классов. С использованием разработанных зависимостей получена новая информация об изменениях временного сопротивления (предела прочности) сталей под влиянием термических обработок.

Для установления аналитических зависимостей $\sigma_в(HB)$ для сталей разных классов используем данные, представленные в [8, табл. 15.8]. Указанные выше несоответствия между значениями *HB* и *d* (при *D* = 10 мм) в этой таблице исправлены в соответствии с [5, прил. 3, табл. 1]. Полученные результаты (рис. 1) показали, что для исследованных сталей функциональные связи $\sigma_в(HB)$ могут быть аппроксимированы линейными зависимостями вида

$$\sigma_в \approx \tau k HB, \qquad (3)$$

где τ = 1 кгс/мм^2 — размерный множитель; *k* — коэффициент пропорциональности.

Статистическая обработка данных проведена в стандартной оболочке программы XL, которая рассчитывала коэффициент *k* в проходящем через «0» уравнении регрессии (3), коэффициент *R* корреляции между $\sigma_в$, найденными по (3) и $\sigma_в$, приведенными в [8, табл. 15.8]. Среднее по *n* данным из [8, табл. 15.8] значение модуля $|\overline{\Delta}|$ отклонения результатов ($\sigma_{вci}$) расчета $\sigma_в$ по (3) от $\sigma_{вi}$ (*tabl*), приведенных в [8, табл. 15.8], составило

$$|\overline{\Delta}| = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} |\sigma_{вci} - \sigma_{вi}(tabl)|. \qquad (4)$$

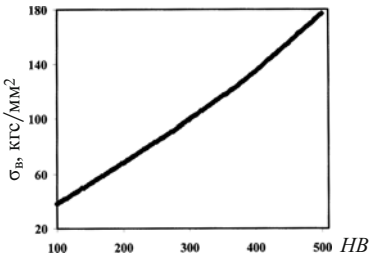


Рис. 2. Зависимость временного сопротивления $\sigma_в$ конструкционных углеродистых сталей перлитного класса от их твердости *HB* по данным [7]

Среднее значение $\overline{\delta}$ модуля относительного отклонения результатов $\sigma_{вci}$ расчета $\sigma_в$ по (3) от $\sigma_{вi}$ $(tabl)$ из работы [8, табл. 15.8] рассчитывали как

$$\overline{\delta} = \frac{100\,\%}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{|\sigma_{вci} - \sigma_{вi}(tabl)|}{\sigma_{вi}(tabl)}. \qquad (5)$$

Приведенные в табл. 1 значения коэффициентов *k*, R^2 («коэффициент достоверности аппроксимации»), $|\overline{\Delta}|$ и $\overline{\delta}$ для сталей разных классов показывают, что относительное отклонение $\overline{\delta}$ между рассчитанной по формуле (3) и измеренной величинами $\sigma_в$ для углеродистой, хромомолибденовой и хромоникелевой сталей в 5 – 10 раз меньше дискретности (2 – 4 %) величины $\sigma_в$, обусловленной дискретностью изменения численного значения параметра *HB* при изменении *d* с шагом 0,05 мм в соответствии с [5]. Для хромистой стали и стали «Хромансиль» величина $\overline{\delta}$ выше. Однако для таких сталей она в 2 – 4 раза меньше погрешности (±4 % [10]) измерения *HB* на стандартных мерах твердости. Это позволяет использовать результаты измерения твердости *HB* сталей разных классов, представленные в литературе, для оценки их $\sigma_в$ по формуле (3) с коэффициентами *k*, приведенными в табл. 1.

Сопоставим (см. рис. 1 и табл. 1) результаты анализа соотношения между $\sigma_в$ и *HB* углеродистых сталей, полученные в [8] при *D* = 10 мм, с данными [7, приложение 2], рекомендованными для описания связи между $\sigma_в$ и *HB* этих конструкционных углеродистых сталей перлитного класса при измерении *HB* портативными твердомерами при *D*, равном 2,5 и 1,0 мм (рис. 2).

Анализ представленных на рис. 2 данных показал, что зависимость $\sigma_в(HB)$ удовлетворительно ($|\overline{\Delta}| \approx$ ≈ 2,29 кгс/мм^2; $\overline{\delta} \approx 2{,}6$ %; $R^2 \approx 0{,}9956$) описывается

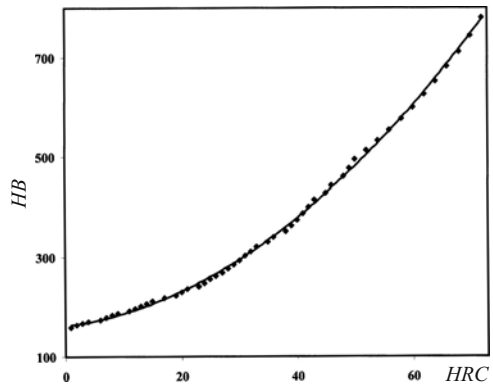


Рис. 3. Зависимость между твердостями *HB* и *HRC* сталей [8] и линия тренда этой зависимости, описываемая степенной функцией (7)

линейной зависимостью (3) при $k \approx 0{,}3414$. Меньшее значение коэффициента *k* в (3), чем в зависимости, полученной при измерении твердости *HB* при вдавливании шарика диаметром *D* = 10 мм, соответствует общепринятым представлениям о влиянии масштабного фактора на соотношение между *HB* и $\sigma_в$. Значения коэффициента *k* в (3) могут быть использованы для количественной оценки этого эффекта. Отметим, что лучшую точность расчета $\sigma_в$ по *HB* ($|\overline{\Delta}| \approx 0{,}975$ кгс/мм^2; $\overline{\delta} \approx 1{,}06$ %; $R^2 \approx 0{,}9996$) обеспечивает полиномиальная линия тренда представленной на рис. 2 зависимости:

$$\sigma_в \approx \tau[0{,}0002HB^2 + 0{,}2161HB + 16{,}167]. \qquad (6)$$

Повышение степени полинома линии тренда для данных, представленных на рис. 2, не приводит к снижению погрешности оценки $\sigma_в$ по *HB*.

Многие исследования влияния термических обработок сталей на их твердость проведены с использованием шкал *HRC* и *HRA* [14]. Установим связь твердости сталей, определенной по этим шкалам, с твердостью, измеренной по шкале *HB*. Для получения аналитической зависимости между *HB* и *HRC* стали используем данные, приведенные в [8, табл. 15.11]. По сравнению с многими другими источниками в этой таблице, выдержавшей многократные переиздания, численные значения *HRC* в зависимости от *HB* изменяются монотонно и охватывают весь возможный диапазон изменения *HRC* — от 1 до 72. Данные, выходящие за пределы регламентированного [5] диапазона

Таблица 1. Результаты статистической обработки данных расчета по формуле (3) и измерения по [8] временного сопротивления сталей разных классов

Класс стали по [8]	Символ на рис. 1	*k*	R^2	$\lvert\overline{\Delta}\rvert$, кгс/мм^2	$\overline{\delta}$, %
Углеродистая	□	0,3599	0,9999	0,355	0,377
«Хромансиль»	×	0,3586	0,9984	1,187	2,22
Хромоникелевая	+	0,3399	0,9999	0,345	0,377
Хромомолибденовая	○	0,3296	0,9998	0,398	0,436
Хромистая	△	0,3500	0,9998	1,286	0,956

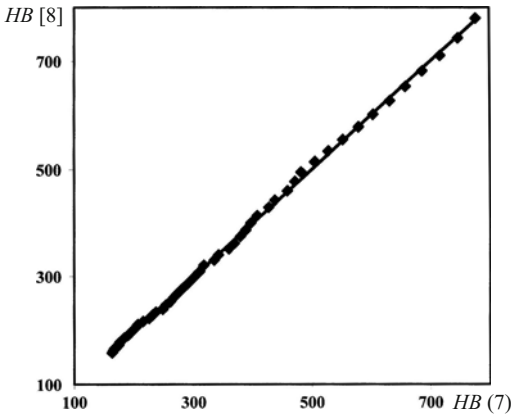


Рис. 4. Корреляционное поле между результатами расчета твердости *HB* сталей по (7) и представленными в [8] данными о *HB* стали с известной *HRC* и линия тренда (8) этой зависимости

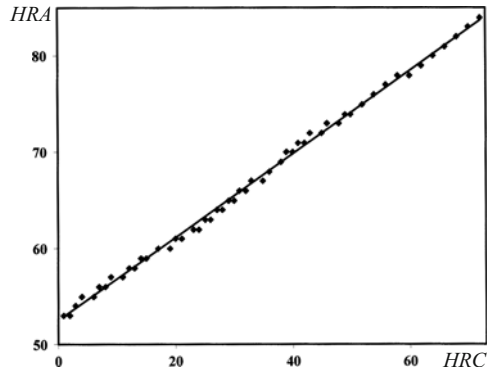


Рис. 5. Корреляционное поле связи между твердостями *HRA* и *HRC* по данным [8] и линия тренда (12) этой зависимости

изменения *HB*, не будем исключать из рассмотрения. Отмеченное выше несоответствие стандарту между значениями *HB* и *d* [8, табл. 15.11] исправлено согласно [5, прил. 3, табл. 1].

На рис. 3 приведена зависимость *HB* от *HRC* в соответствии с [8]. Описываемая степенной функцией линия тренда этой зависимости имеет вид

$$HB \approx 0{,}0977HRC^2 + 1{,}053HRC + 161{,}41 \qquad (7)$$

при коэффициенте корреляции $R \approx 0{,}99956$ между результатами расчета по (7) и табличными данными о *HB*. Изменение вида функции линии тренда и повышение степени полинома (7) не приводят к увеличению *R*.

На рис. 4 представлено корреляционное поле между результатами расчета *HB*(*calc*) по (7) и приведенными в [8, табл. 15.11] данными *HB*(*tabl*) о *HB* стали с известной *HRC*.

Статистические параметры связи (*t* — постоянный коэффициент)

$$HB(tabl) = tHB(calc) \qquad (8)$$

при $1 \le HRC \le 72$ представлены в табл. 2.

Погрешности оценки по формуле (7) *HB* сталей по их *HRC* в возможном диапазоне изменения *HRC* существенно меньше (см. табл. 2), чем по формуле

$$HB \approx 0{,}1HRC^2 + 1{,}3HRC + 160, \qquad (9)$$

рекомендованной в [13] для оценки *HB* перлитных сталей в диапазоне $1 < HRC < 45$.

Для разработки более простого, чем (7) или (9), аналитического выражения, пригодного для использования на практике, воспользуемся тем, что значения *HRC* конструкционных сталей (если исключить опечатку в [14, табл. 5.1]) не меньше 11 [14]. В диапазоне $9 \le HRC \le 72$ из бесконечного числа возможных интерполяций зависимости *HB*(*HRC*) требованию простоты и точности аппроксимации данных из [5, табл. 15.11] лучше всего удовлетворяет функция

$$HB \approx 0{,}28HRC^{1{,}8} + 163. \qquad (10)$$

Результаты статистической обработки данных корреляционного поля между результатами расчета *HB* по (10) и представленными в [8, табл. 15.11] данными о *HB* стали с известной *HRC* представлены в табл. 2. Среднее отклонение результатов расчета *HB* стали с известной *HRC* по формуле (10) от классических табличных данных — менее 5 ед. *HB*, что составляет около 1,5 % *HB*. Это почти в три раза меньше погрешности измерения твердости *HB* твердомерами на стандартных мерах твердости [10]. При этом значительная часть относительной погрешности расчета величины *HB* по формуле (10) обусловлена не неточностью интерполяции функцией (10) зависимости *HB*(*HRC*) для сталей, а дискретностью представления данных о твердости *HRC* стали в [8, табл. 15.11]. Это позволяет рекомендовать формулу (10) наряду с формулой (7) для оценки величины *HB* сталей по их *HRC* и для анализа связи между этими числами твердости взамен неудобных для использования и физически не точных таблиц.

Близкие по точности расчета к формуле (10) результаты обеспечивает (см. табл. 2) и экспоненциальная функция:

$$HB \approx 147e^{0{,}234HRC}. \qquad (11)$$

Некоторое снижение коэффициента *R* корреляции между табличными данными и результатами расчета *HB*

Таблица 2. Результаты статистической обработки соотношения *HB* и *HRA* по [8] с данными расчета по разным формулам *HB* и *HRA* сталей по их *HRC*

Рассчитываемое число твердости (номер формулы)	*t*	R^2	$\lvert\bar{\Delta}\rvert$, ед. *HB*, *HRA*	$\bar{\delta}$, %
HB (7)	1,000	0,9993	3,68	1,16
HB (9)	1,013	0,9992	5,49	1,72
HB (10)	1,001	0,9987	4,78	1,63
HB (11)	1,002	0,9976	6,65	1,80
HRA(12)	—	0,9975	0,328	0,51

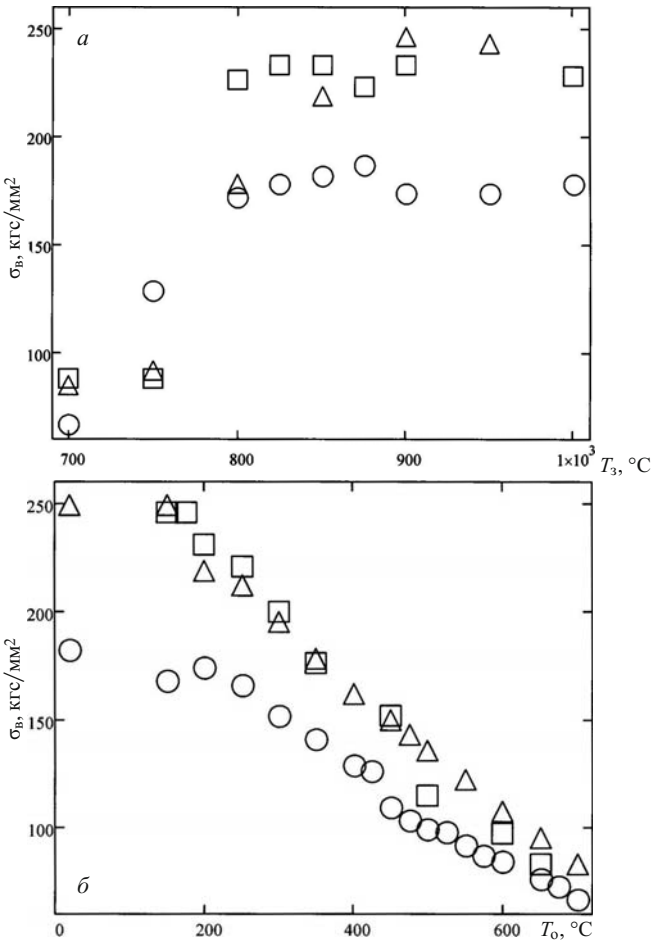


Рис. 6. Зависимости временного сопротивления $\sigma_в$ сталей 35 (○), У8 (△) и У10 (□) от температур $T_з$ закалки (*а*) и $T_о$ отпуска (*б*)

по формулам (10), (11) по сравнению с расчетом по формуле (7) в соответствии с [15] обусловлено главным образом сужением диапазона изменения *HRC*.

Для получения аналитической зависимости между *HRA* и *HRC* используем табличные значения этих чисел твердости, представленные в [8, табл. 15.11]. На рис. 5 представлено корреляционное поле связи между *HRA* и *HRC*. Линейная функция линии тренда этой зависимости

$$HRA \approx 0{,}434HRC + 52{,}447 \qquad (12)$$

может быть использована для расчета *HRA* по *HRC* (и *HRC* по *HRA*) с погрешностью (см. табл. 2), практически обусловленной лишь дискретностью табличного представления чисел твердости *HRA* и *HRC*.

Таким образом, методическая новизна работы заключается в аналитическом представлении взаимосвязей между твердостями сталей, измеренными по шкалам *HB* и *HRC*, *HRA* и *HRC*, установлении достоверных коэффициентов пропорциональности в линейной связи между твердостью *HB* и временным сопротивлением (пределом прочности) сталей разных классов. При этом разработанные функции описывают эти зависимости во всем диапазоне возможного для сталей изменения параметров математически просто, физически верно и более точно, чем известные (с минимальной погрешностью относительно табличных данных).

В качестве примера, иллюстрирующего практическую значимость разработанных формул, используем их для анализа влияния режимов термической обработки на временное сопротивление углеродистых сталей 35, У8 и У10. В справочнике [14] приведены лишь данные о твердости *HRC* этих сталей. Из (10) и (3) с учетом значения коэффициента $k \approx 0{,}3599$ (см. табл. 1) для углеродистых сталей получим

$$\sigma_в \approx \tau(0{,}1008HRC^{1{,}8} + 58{,}66). \qquad (13)$$

На рис. 6 приведены зависимости временного сопротивления $\sigma_в$ сталей 35, У8 и У10 от температуры закалки и отпуска, полученные по формуле (13) с использованием данных о твердости *HRC* этих сталей из [14, табл. 2.1, 2.2, 4.1, 4.3, 5.1, 5.2]. Анализ этих данных показывает, что закалка углеродистых сталей от $T_з \geq 850$ °C повышает $\sigma_в$ в 2,5 – 2,8 раза. При этом $\sigma_в$ высокоуглеродистой стали У10 на 28 % выше, чем среднеуглеродистой стали 35. При увеличении температур отпуска ($T_о$) углеродистых сталей от 200 до 700 °C происходит линейное снижение их $\sigma_в$ до уровня незакаленного состояния. С использованием разработанных формул подобные результаты могут быть легко получены любым исследователем для любых сталей по результатам измерения их твердости или сведениям о ней, приведенным в справочной или научной литературе.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Разработаны аналитические зависимости (7), (10) и (12) для описания взаимосвязей между твердостями сталей, измеренными по шкалам *HB* и *HRC*, *HRA* и *HRC*. Показано, что разработанные функции описывают эти взаимосвязи в возможном для конструкционных сталей диапазоне изменения параметров физически верно и более точно, чем известные.

2. Установлены (см. табл. 1) статистически достоверные коэффициенты пропорциональности в линейных взаимосвязях (3) между твердостью *HB*, измеренной при вдавливании шара диаметром *D*, равным 10 и 2,5 мм, и временным сопротивлением $\sigma_в$ сталей разных классов.

3. Полученные формулы позволили количественно оценить влияние температур закалки и отпуска на изменения $\sigma_в$ углеродистых сталей 35, У8 и У10 по результатам измерений их твердости *HRC*.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П.** Материаловедение: учебник для машиностроительных вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Машиностроение, 1980. — 493 с.

2. **Агамиров Л. В.** Машиностроение. Энциклопедия. В 40 т. Разд. 2. Материалы в машиностроении. Т. 2-1. Физико-механические свойства. Испытания металлических материалов. — М.: Машиностроение, 2010. — 851 с.
3. ГОСТ 1497–84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. — М.: Изд-во стандартов, 1990. — 52 с.
4. **Марковец М. П.** Определение механических свойств металлов по твердости. — М.: Машиностроение, 1979. — 171 с.
5. ГОСТ 9012–59. Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю. Изм. № 5. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 110 с.
6. ГОСТ 9013–59. Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу. Изм. № 3. — М.: Изд-во стандартов, 2001. — 13 с.
7. ГОСТ 22761–77. Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю переносными твердомерами статического действия. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 10 с.
8. Металловедение и термическая обработка стали: справочник. В 3 т. / Под ред. М. Л. Берштейна, А. Г. Рахштадта. Изд. 4-е, перераб. и доп. Т. 1. Методы испытаний и исследования. В 2-х кн. — М.: Металлургия, 1991.
9. РТМ 3-1947–91. Руководящий технический материал. Конструкторские нормы. Металлы и сплавы. Переводные таблицы твердости. — 31 с.
10. **Мальков О. В., Литвиненко А. В.** Измерение твердости металлов. Электронное учебное издание. — М.: МГТУ им. Баумана, 2011. — 19 с.
11. **Тылкин М. А.** Справочник термиста ремонтной службы. — М.: Металлургия, 1981. — 648 с.
12. **Dempsey J.** Hardness Conversion Table: Brinell to Rockwell A B C / http://www.anvilfire.com/FAOs.hardness.htm.
13. РД ЭО 0027–2005. Инструкция по определению механических свойств металла оборудования атомных станций безобразцовыми методами по характеристикам твердости. — М.: ФГУП концерн «Росэнергоатом», 2006. — 47 с.
14. **Бида Г. В., Ничипурук А. П.** Магнитные свойства термообработанных сталей. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005. — 218 с.
15. **Сандомирский С. Г.** Влияние точности измерения и диапазона изменения физической величины на коэффициент корреляции между ее истинными значениями и результатами измерения / Измерительная техника. 2014. № 10. С. 13 – 17.

REFERENCES

1. **Lakhtin Yu. M., Leont'eva V. P.** Materials: A Textbook for high schools of engineering. 2nd edition. — Moscow: Mashinostroenie, 1980. — 493 p. [in Russian].
2. **Agamirov L. V.** Mechanical Engineering. Encyclopedia. In 40 vols. Section 2. Materials in Mechanical Engineering. Vol. 2-1. Physical-mechanical properties. Tests of Metallic Materials. — Moscow: Mashinostroenie, 2010. — 851 p. [in Russian].
3. State Standard GOST 1497–84. Metals. Methods of tension test. — Moscow: Izd. standartov, 1990. — 52 p. [in Russian].
4. **Markovets M. P.** Determination of mechanical properties of metals hardness. — Moscow: Mashinostroenie, 1979. — 171 p. [in Russian].
5. ISO 6506–81. Metals. Hardness test — Brinell test.
6. ISO 6508–86. Metals. Hardness test — Rockwell test — scales A, B, C, D, E, F, G, H, K.
7. State Standard GOST 22761–77. Metals and alloys. Brinell hardness test by static action portable hardness meters. — Moscow: Izd. standartov, 1989. — 10 p. [in Russian].
8. **Bershtein M. L., Rakhshtadt A. G.** (eds.). Metallurgy and heat treatment of steel: a guide. In 3 vols. 4th Edition. Vol. 1. Methods of testing and research. In 2 books. — Moscow: Metallurgiya, 1991.
9. RTM 3-1947–91. Steering the technical material. Design standards. Metals and alloys. Transferable hardness table. — 31 p. [in Russian].
10. **Mal'kov O. V., Litvinenko A. V.** Measurement of hardness metals. Electronic textbook. — Moscow: MGTU im. N. É. Baumana, 2011. — 19 p. [in Russian].
11. **Tylkin M. A.** Directory treater repair service. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 648 p. [in Russian].
12. **Dempsey J.** Hardness Conversion Table: Brinell to Rockwell A B C / http://www.anvilfire.com/FAOs.hardness.htm.
13. RD ÉO 0027–2005. Instructions for determining the mechanical properties of nuclear power plants equipment metal bezobraztsovymi methods for hardness characteristics. — Moscow: FGUP kontsern «Rosénergoatom», 2006. — 47 p. [in Russian].
14. **Bida G. V., Nichipuruk A. P.** Magnetic properties of the heat treatment steels. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2005. — 218 p. [in Russian].
15. **Sandomirski S. G.** Effect of Measurement Accuracy and Range of Variation of a Physical Quantity on the Correlation Coefficient / Measurement Techniques. Vol. 57. Issue 10(2014). P. 1113 – 1120.

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-58-61 УДК (UDC) 620.178:620.191.33

УДЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ, НЕОБХОДИМАЯ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕЩИНЫ ПРИ ИНДЕНТИРОВАНИИ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ[1]

© **В. М. Матюнин, А. Ю. Марченков, Н. А. Стасенко[2]**

[1] Работа выполнена в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00166).
[2] Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия; e-mail: MatiuninVM@mpei.ru

Статья поступила 1 ноября 2016 г.

Известные методики оценки трещиностойкости высокотвердых или упрочненных поверхностных слоев материалов вдавливанием пирамиды предназначены для случаев образования радиальных трещин вокруг отпечатка. Однако при вдавливании пирамиды в некоторые типы упрочняющих покрытий, например, из нитрида титана, образуются не радиальные, а кольцевые трещины вокруг отпечатка. Для этого случая трещинообразования предложена методика определения удельной энергии упругопластической деформации, необходимой для образования первой видимой трещины, с использованием кинетической диаграммы вдавливания. По этой энергии возможно сравнение способности покрытий сопротивляться образованию трещин любого вида.

Ключевые слова: упрочняющие покрытия; кинетическое индентирование; кольцевые трещины; сопротивление образованию трещины.

DETERMINATION OF THE SPECIFIC ENERGY OF ELASTOPLASTIC STRAIN REQUIRED FOR CRACK FORMATION IN HARDENING COATINGS UPON INDENTATION

© **V. M. Matyunin, A. Yu. Marchenkov, and N. A. Stasenko**

Submitted November 1, 2016.

Current methods of assessing crack resistance of strengthened surfaces using pyramidal indenter are intended only for the case of radial crack formation around the indenter. However, for certain types of hardening coatings, e.g., titanium nitride based coatings, indentation leads to formation of ring rather than radial cracks around the indenter. For this case of crack formation, we propose to use kinetic diagram of indentation to determine the specific energy of elastoplastic deformation which provides formation of the first visible crack. This energy can be used to compare the ability of coatings to withstand any kind of crack formation.

Keywords: hardening coatings, kinetic indentation, ring cracks, crack resistance.

Нанесение упрочняющих покрытий на детали и конструкции, работающие в условиях повышенных контактных нагрузок и износа, является эффективным способом увеличения ресурса их эксплуатации. Качество нанесенных покрытий оценивают по многим параметрам, среди которых важное место занимает трещиностойкость. От этого параметра зависит конструкционная прочность всего изделия, на которое нанесено покрытие. Обычно при разработке новых составов упрочняющих покрытий и технологий их нанесения стремятся повысить твердость. Однако с увеличением твердости запас пластичности, как правило, уменьшается, что может привести к хрупкости и снижению трещиностойкости покрытия.

Наиболее эффективным методом механических испытаний, позволяющим оценить трещиностойкость покрытий, является индентирование. Это связано с тем, что упрочняющие покрытия обычно имеют малую толщину, а поэтому изготовить из них микрообразцы весьма проблематично, а во многих случаях и невозможно.

Одна из основных характеристик трещиностойкости — критический коэффициент интенсивности напряжений K_{1c}. Однако если для определения K_{1c} на образцах из однородного материала с выращенной трещиной существует ГОСТ 25.506–85, то стандарта для оценки K_{1c} методом индентирования в нашей стране пока нет. Вместе с тем еще в конце 70-х – начале 80-х годов прошлого века уже были предложены методики и формулы для определения K_{1c} индентированием пирамидой Виккерса тонких слоев высокотвердых материалов. В эти формулы входят значения твердости по Виккерсу HV, геометрические параметры отпечатка и трещины. В некоторые формулы дополнительно включен модуль упругости E, который также можно определить индентированием.

На рис. 1 представлена схема образования радиальных трещин на поверхности материала при вдав-

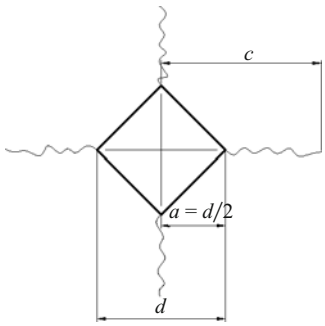


Рис. 1. Схема образования радиальных трещин при вдавливании пирамиды Виккерса

ливании пирамиды Виккерса с указанием характеристик геометрических параметров отпечатка и трещины, а ниже в качестве примера приведены известные формулы для определения K_{1c}:

$$K_{1c} = 0{,}16HVa^{1/2}\left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad [1], \qquad (1)$$

$$K_{1c} = 0{,}067HVa^{1/2}\left(\frac{E}{HV}\right)^{0{,}4}\left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad [2], \qquad (2)$$

где $a = d/2$ — полудиагональ отпечатка; c — условная длина трещины; E — модуль упругости; HV — твердость по Виккерсу.

Следует отметить, что для некоторых упрочняющих покрытий, например из TiN, при внедрении пирамиды образуются не радиальные, а кольцевые трещины вокруг отпечатка. На рис. 2 приведены картины образования первой и последующих кольцевых трещин вокруг отпечатка при вдавливании пирамиды в покрытие из TiN, нанесенного на подложку из стали 45.

Одной из первичных количественных характеристик сопротивления материала образованию первой видимой трещины является критическая нагрузка вдавливания пирамиды $F_{кр}$. Определить ее при ступенчатом вдавливании пирамиды весьма сложно. Мы предлагаем использовать для этого кинетическое индентирование с регистрацией диаграммы вдавливания

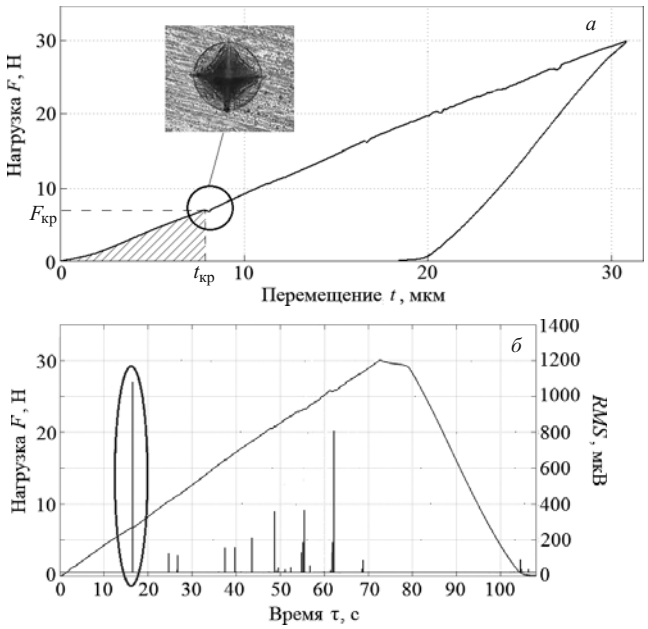


Рис. 3. Диаграммы вдавливания алмазной четырехгранной пирамиды в покрытие из TiN в координатах нагрузка F – перемещение индентора t (*а*) и нагрузка F – время τ с наложением сигналов акустической эмиссии *RMS* (*б*)

нагрузка F — перемещение индентора t. Для дополнительного обоснования момента образования первой трещины кинетическое индентирование совместили с регистрацией сигналов акустической эмиссии (АЭ). В качестве преобразователя акустической эмиссии (ПАЭ) использовали резонансный преобразователь GT200 с частотой резонанса 150 кГц. Сигнал с ПАЭ поступает на усилитель с коэффициентом усиления 34 дБ и частотным фильтром 1 – 500 кГц. Для сбора данных АЭ использовали двухканальный прибор UNISCOPE. Сигналы измеряли с частотой дискретизации 2,5 МГц, что согласуется с полосой частот измерительного тракта.

Кинетическое индентирование выполняли на автоматизированном приборе МЭИ-ТА [3]. Для индентирования покрытий толщиной менее 10 мкм использовали универсальную машину Instron 5982 в режиме нагружения сжатием. Скорость деформирования при

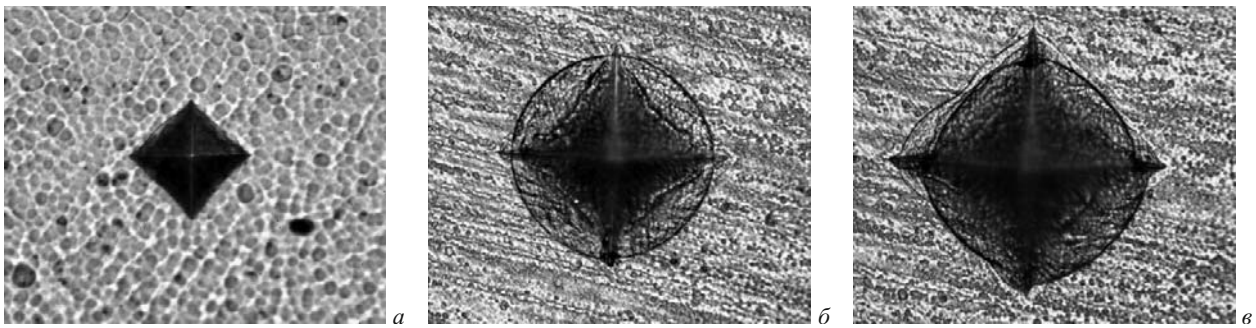


Рис. 2. Результаты вдавливания пирамиды Виккерса под разными нагрузками F в покрытие из TiN, нанесенное на подложку из стали 45: *а* — нет трещин (F = 200 Г); *б* — образование первой видимой кольцевой трещины (F = 700 Г); *в* — образование нескольких видимых трещин (F = 1500 Г)

индентировании составляла 0,025 мм/мин. Точность измерения нагрузки — ±0,01 Н, а перемещения индентора — ±0,25 мкм. Для достоверного определения перемещения индентора t учитывали жесткость (упругую податливость) прибора и машины, определенную по методике Оливера – Фарра с использованием кинетической диаграммы вдавливания с ветвями нагружения и разгрузки [4]. На рис. 3, *а* представлена кинетическая диаграмма вдавливания $F - t$ для покрытия из TiN, нанесенного на подложку из стали 45. Толщина покрытия составляла примерно 25 мкм.

На линии нагружения диаграммы вдавливания наблюдаются переломы, которые вызваны образованием кольцевых трещин вокруг отпечатка. Первый перелом — при нагрузке $F_{кр}$ и глубине отпечатка $t_{кр}$ — соответствует образованию первой кольцевой трещины вокруг отпечатка. Это подтверждено повторными вдавливаниями в других местах покрытия при нагрузках $F \le F_{кр}$ с последующей полной разгрузкой. Только при достижении $F_{кр}$ и последующей полной разгрузке на поверхности покрытия с помощью микроскопа можно было увидеть первую кольцевую трещину вокруг отпечатка. При нагрузках $F > F_{кр}$ могли возникать и последующие кольцевые трещины. Дополнительное физическое подтверждение образования первой кольцевой трещины получено наложением сигналов акустической эмиссии на диаграмму вдавливания (см. рис. 3, *б*). В момент достижения $F_{кр}$ возникали импульсы с высокими амплитудой и энергией, совпадающие по времени с появлением перелома на линии нагружения диаграммы вдавливания.

Таким образом, установлено, что нагрузка $F_{кр}$ является количественным параметром, характеризующим сопротивление материала образованию первой трещины в покрытии вокруг отпечатка. Однако более полно это сопротивление можно оценить по твердости или удельной работе упругопластической деформации при $F_{кр}$ и $t_{кр}$. Согласно ГОСТ Р 8.748–2011 при кинетическом индентировании («инструментальном индентировании» в зарубежной терминологии) можно определить твердость по Мартенсу HM, которую обозначим как $HM_{кр}$ при $F_{кр}$ и $t_{кр}$:

$$HM_{кр} = \frac{F_{кр}}{26{,}43 t_{кр}^2}. \qquad (3)$$

Вместе с тем при определении $HM_{кр}$ могут возникнуть ограничения в соответствии с ГОСТ Р 8.748–2011. Одно из них связано с допускаемой минимальной глубиной отпечатка, равной 6 мкм, а другое — с необходимостью обеспечения отношения толщины покрытия к глубине отпечатка, равного не менее 10. В связи с этим для тонких покрытий определение твердости $HM_{кр}$ чаще всего может быть некорректным. Поэтому целесообразно находить удельную работу упругопластической деформации. Абсолютная работа упругопластической деформации на начальном участке диаграммы вдавливания до $F_{кр}$ и $t_{кр}$ равна:

$$W_{кр} = \int_0^{t_{кр}} F \mathrm{d}t. \qquad (4)$$

Как следует из рис. 3, $W_{кр}$ характеризуется заштрихованной площадью диаграммы вдавливания, ограниченной линией нагружения до $F_{кр}$ и $t_{кр}$. Поскольку на рассматриваемом участке диаграммы зависимость F от t близка к прямолинейной, то приближенно

$$W_{кр} = F_{кр} t_{кр}/2. \qquad (5)$$

Если $W_{кр}$ отнести к упругопластическому объему материала $(V_{уп})_{кр}$, то получим удельную работу $\omega_{кр}$. Однако определение $(V_{уп})_{кр}$ весьма сложно, а поэтому, учитывая прямо пропорциональную связь $(V_{уп})_{кр}$ с объемом отпечатка $V_{кр}$ [5], $W_{кр}$ можно отнести к этому объему, в результате чего получим условную удельную работу $\omega_{кр}$. Если учесть, что объем отпечатка $V_{кр} = 8{,}167 t_{кр}^3$, то

$$\omega_{кр} = \frac{W_{кр}}{V_{кр}} = 0{,}0612 \frac{F_{кр}}{t_{кр}^2}. \qquad (6)$$

Удельную работу $\omega_{кр}$ можно выразить в Дж/мм^3 или МДж/м^3.

В таблице приведены значения $F_{кр}$, $t_{кр}$, $W_{кр}$ и $\omega_{кр}$ для нескольких покрытий из TiN разной толщины, нанесенных при разных режимах.

Из таблицы следует, что $\omega_{кр}$ значительно различается для приведенных покрытий. Поэтому по $\omega_{кр}$ можно сравнивать упрочняющие покрытия по их способности сопротивляться образованию первой трещины любого вида. Чем выше $\omega_{кр}$, тем лучше эта способность и тем более качественным является покрытие.

Результаты экспериментальной оценки сопротивления образованию первой видимой трещины некоторых покрытий на основе TiN кинетическим индентированием

Номер покрытия	$F_{кр}$, Н	$t_{кр}$, мкм	$V_{кр}$, мм^3	$W_{кр}$, Дж	$\omega_{кр}$, Дж/мм^3
1	6,70	7,4	$3309{,}5 \cdot 10^{-9}$	$2{,}48 \cdot 10^{-5}$	7,49
2	0,83	1,7	$40{,}1 \cdot 10^{-9}$	$7{,}06 \cdot 10^{-7}$	17,61
3	1,47	1,8	$47{,}6 \cdot 10^{-9}$	$1{,}32 \cdot 10^{-6}$	27,73
4	1,86	3,2	$267{,}6 \cdot 10^{-9}$	$2{,}98 \cdot 10^{-6}$	11,14
5	1,27	4,0	$522{,}7 \cdot 10^{-9}$	$2{,}54 \cdot 10^{-5}$	4,86

Кинетическое индентирование с регистрацией диаграмм вдавливания является эффективным методом механических испытаний покрытий с определением их физико-механических свойств. Особый интерес представляет определение этим методом сопротивления образованию трещин упрочняющих покрытий. Использование диаграммы вдавливания индентора с оценкой нагрузки и глубины вдавливания индентора в первой точке перелома линии диаграммы позволяет оценить удельную энергию упругопластической деформации, затраченную на образование первой видимой трещины. Эта энергия является количественным параметром трещиностойкости покрытия, с увеличением которого повышается его качество, при этом сам параметр можно использовать для выбора оптимальных режимов нанесения упрочняющих покрытий, обеспечивающих их максимальную трещиностойкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Evans A. G., Charles E. A.** Fracture toughness determinations by indentation / Journal of American ceramics society. 1976. Vol. 58. Issue 7 – 8. P. 371 – 372.
2. **Niihara K., Morena R., Hasselman H.** Evaluation of K_{1c} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / Journal of materials science letters. 1982. Vol. 1. Issue 1. P. 13 – 16.
3. **Матюнин В. М.** Индентирование в диагностике механических свойств материалов. — М.: Издательский дом МЭИ, 2015. — 288 с.
4. **Oliver W. C., Pharr G. M.** Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / Materials research soc. 2004. Vol. 19. N 1. P. 3 – 20.
5. **Matyunin V. M., Dragunov V. K., Marchenkov A. Yu.** A size effect in the indentation of materials at the micro- and nanoscale strained volumes / Piezoelectrics and Nanomaterials: Fundamentals, Developments and Applications» / Ed. by I. A. Parinov. — N.Y.: Nova publishers, 2015. — 288 p.

REFERENCES

1. **Evans A. G., Charles E. A.** Fracture toughness determinations by indentation / Journal of American ceramics society. 1976. Vol. 58. Issue 7 – 8. P. 371 – 372.
2. **Niihara K., Morena R., Hasselman H.** Evaluation of K_{1c} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / Journal of materials science letters. 1982. Vol. 1. Issue 1. P. 13 – 16.
3. **Matyunin V. M.** Indentation as the materials mechanical properties diagnostics method. — Moscow: Izdatel'skii dom MÉI, 2015. — 288 p. [in Russian].
4. **Oliver W. C., Pharr G. M.** Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / Materials research soc. 2004. Vol. 19. N 1. P. 3 – 20.
5. **Matyunin V. M., Dragunov V. K., Marchenkov A. Yu.** A size effect in the indentation of materials at the micro- and nanoscale strained volumes / Piezoelectrics and Nanomaterials: Fundamentals, Developments and Applications» / Ed. by I. A. Parinov. — N.Y.: Nova publishers, 2015. — 288 p.

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-62-65 УДК (UDC) 620.178.154.56:621.922

ДИСПЕРГОМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ТВЕРДОСТИ АБРАЗИВНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ

© С. А. Крюков, Н. В. Байдакова

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия; e-mail: baydakovanv@mail.ru

Статья поступила 20 июля 2016 г.

Рассмотрены различные методы определения твердости абразивных инструментов, используемых в настоящее время в Российской федерации и за рубежом. Анализ этих методов показал, что процессы измерения поверхностной твердости инструментов не идентичны процессам взаимодействия рабочей поверхности инструмента с обрабатываемой поверхностью детали. В связи с этим известные методы определения твердости формализованы, носят условный характер и не отвечают сущности физико-механических процессов шлифования. Другим их недостатком является малая чувствительность к изменению структурно-механических свойств инструмента под воздействием различных факторов внешней среды, СОЖ и пр. Предложен маятниковый диспергометр для исследования поверхностной твердости инструментов, имитирующий реальный контакт между их рабочей поверхностью и обрабатываемой поверхностью изделия, а также моделирующий процесс шлифования. Представлена схема маятникового диспергометра, описан принцип его действия, а также приведена подробная методика определения относительной величины твердости через постоянную времени диспергирования. Установлена тесная корреляционная связь между значением твердости, определяемой маятниковым диспергометром, и удельной объемной энергией разрушения при диспергировании поверхности абразивного инструмента. Представлены сравнительные показатели твердости, определенные с помощью маятникового диспергометра и пескоструйного метода. В качестве образцов использованы электрокорундовые инструменты на керамической связке разной зернистости (16, 25, 40) с постоянной твердостью СМ2, которая определена пескоструйным методом по ГОСТ 18118–97. Анализ этих показателей позволил установить, что значения твердости, полученные на маятниковом диспергометре, достоверно отражают реальные условия эксплуатации абразивных инструментов.

Ключевые слова: абразивный инструмент; твердость; диспергометр.

DEVICE FOR DETERMINATION OF THE SURFACE HARDNESS OF ABRASIVE TOOLS

© S. A. Kryukov and N. V. Baydakova

Submitted July 20, 2016.

Analysis of various procedures currently used for determination of the hardness of the abrasive tools in the Russian Federation and abroad showed that the processes of measuring the surface hardness of tools differ from the processes occurred upon interaction of the working surface of the tool with the workpiece surface of the item. All known methods of hardness determination are thus formalized, conditional and and irresponsive to the essence of physical and mechanical processes of grinding. Another disadvantage is their low sensitivity to the change in the structural and mechanical properties of the tool under the impact of environmental factors, coolant-cutting fluid, etc. A pendulum dispersometer is developed to study the surface hardness of tools and simulate the real contact between their working surface and the workpiece surface upon grinding. The design of the pendulum dispersometer, mechanics, and detailed technique for determination of the relative hardness using the dispersion time constant are presented. A close correlation is observed between the hardness values determined with the pendulum dispersometer and specific volumetric fracture energy when the surface of the abrasive tool is dispersed. Data on the hardness values obtained using a pendulum dispersometer and sand-blasting method are compared. Electrocorundum tools on a ceramic bond of different grain sizes (16, 25, 40) with a constant hardness of SM2 determined by the sand-blasting method according to GOST 18118-97 are used as samples. An analysis of the results proved that the hardness values obtained on a pendulum dispersometer reliably reflect the real operating conditions of abrasive tools.

Keywords: abrasive instrumnet; hardness of the tool; dipsergator.

Для определения твердости абразивных инструментов применяются различные методы. Наибольшее распространение получили пескоструйный метод, где показателем твердости является глубина лунки, и метод вдавливания шарика, в котором твердость оценивают по шкале прибора Роквелла. Степень твердости инструмента характеризует в основном прочность удержания абразивного зерна в связке [1, 2]. Известны так-

же методы, основанные на измерении силы резания, сверления, царапания резцом поверхностного слоя инструмента, сопротивления удару, выламывания зерен специальной лопаткой или отламывания куска инструмента щипцами [3].

Все эти методы не отражают условий реального взаимодействия рабочей поверхности абразивного инструмента с поверхностью обрабатываемого изделия. При чистовом и тонком шлифовании на режущие кромки зерна действуют силы, меньшие, чем те, которые удерживают зерно в связке. В этом случае абразивные зерна и окружающая их связка истираются и диспергируются при контакте с поверхностью обрабатываемого материала без вырывания зерна из связки. Даже при тяжелых режимах шлифования поверхностный слой абразивного инструмента первоначально испытывает большие контактные сжимающие усилия, которые приводят к интенсивному диспергированию зерна и связки. Только при правке абразивного инструмента происходит срезание или дробление его поверхностного слоя определенной толщины, где в полной мере проявляется твердость инструмента как свойство связки удерживать зерна. Таким образом, вышеперечисленные методы измерения твердости абразивного инструмента являются формализованными, а само понятие «твердость» носит относительный и условный характер и не отвечает физико-механической сущности процесса шлифования.

Стандартные методы измерения твердости недостаточно чувствительны к изменению структурно-механических свойств инструмента под воздействием внешней среды.

В связи с этим была поставлена задача разработки более чувствительного и приближенного к условиям шлифования метода определения твердости абразивного инструмента, а также установления зависимости между твердостью и структурно-механическими свойствами инструмента, интегральным показателем которых является прочность или связанная с ней удельная объемная энергия разрушения.

Анализ других известных методов определения твердости, отвечающих в той или иной мере реальным условиям шлифования, например, метода обкатки шлифовального круга роликом, метода качения круга по эталонному кругу и склерометрических методов [3 – 5], показал, что наиболее приемлемым является склерометрический маятниковый метод, основанный на исследовании затухания колебаний маятника при диспергировании индентором поверхностного слоя твердого тела. Это обосновывается тем, что диспергирование индентором исследуемой поверхности — процесс механического разрушения, включающий истирание и скалывание микрочастиц с поверхности абразивных зерен и мостиков связки, а также вырывание зерен из связки.

Однако известные маятниковые склерометры, производящие царапание алмазной иглой или инден-

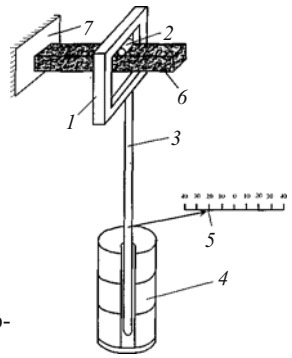


Рис. 1. Схема маятникового диспергометра

тирование острием исследуемой поверхности, не могут быть применены для исследования твердости абразивного инструмента по ряду причин. Во-первых, такие воздействия не в полной мере соответствуют реальному процессу шлифования, во-вторых, поверхность абразивного инструмента, в отличие от поверхности металла или отдельного кристалла, для которых и были разработаны склерометры, имеет большую шероховатость, обусловленную выступающими зернами и выходящими на поверхность порами.

Поэтому предложен маятниковый диспергометр [6], отличающийся от маятникового склерометра Кузнецова – Ребиндера [5] тем, что применен цилиндрический индентор в виде ролика из стали Р6М3, имитирующий истинный контакт поверхности абразивного инструмента с обрабатываемым изделием и моделирующий при колебаниях процесс шлифования.

Схема маятникового диспергометра представлена на рис. 1. Он состоит из рамки *1*, в верхней части которой закреплен цилиндрический индентор *2*, стержня маятника *3* длиной 0,5 м с грузами *4* массой 8 кг и указателя амплитуды колебаний *5*. Испытуемый образец абразивного инструмента *6* закреплен на площадке *7*.

При отклонениях и колебаниях маятника диспергометра индентор внедряется в поверхность абразивного инструмента, вызывая ее диспергирование. В зависимости от степени разрушения поверхности амплитуда колебаний маятника с течением времени уменьшается с различной интенсивностью, характеризуя затрачиваемую энергию на образование новой поверхности или объема диспергированного материала. Известно, что чем больше твердость или прочность материала, тем большую энергию нужно затратить для его разрушения. Затухание колебаний маятника диспергометра будет зависеть от степени разрушения поверхности инструмента под индентором. Чем меньше твердость (прочность) поверхности инструмента, тем легче происходит разрушение поверхности под индентором, тем глубже проникает индентор и быстрее происходит затухание колебаний маятника. Таким образом, маятниковым диспергометром можно определять относительные значения твердости поверхности абразивных инструментов. Для этих целей при измерениях твердости через равные интервалы времени (15 с) фиксируют амплитуды затухающих ко-

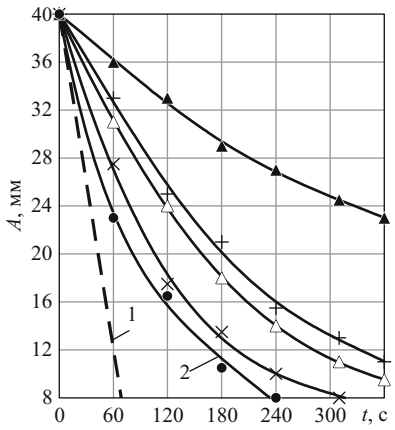


Рис. 2. Кривые затухания амплитуды колебаний диспергометра, полученные на образце 25А25СМ2К5 в исходном состоянии (×), в воде (●), спирте (△), после термообработки (+) и импрегнирования (▲); *1* — касательная к кривой затухания *2*.

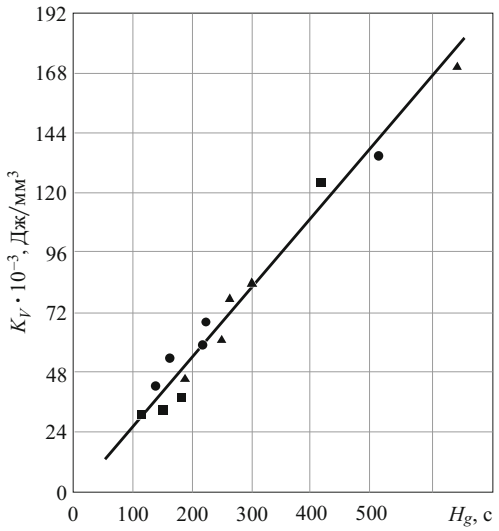


Рис. 3. Корреляция между твердостью и удельной объемной энергией разрушения при диспергировании поверхности абразивного инструмента: ▲ — 25А16СМ22К5; ● — 25А25СМ2К5; ■ — 25А40СМ2К5

лебаний маятника диспергометра и строят зависимости амплитуды A от времени t при начальной амплитуде $A_0 = 0{,}04$ м. Поверхностную твердость инструмента можно определить графически (рис. 2). Для этого проводят касательную к кривой $A = A(t)$ в начальной точке $t = 0$ до пересечения с осью t при $A = 0$. Интервал времени пересечения касательной с осью t будет определять относительную величину твердости H_g. Ее можно определить также по формуле

$$H_g = \frac{t_н}{\ln A_0 - \ln A_т}, \qquad (1)$$

где $t_н$ — время затухания колебаний диспергометра от начальной амплитуды A_0 до текущей $A_т$.

Таким образом, твердость H_g, определяемая по методу затухающих колебаний, является постоянной времени процесса диспергирования и имеет определенный физический смысл. П. А. Ребиндер показал, что твердость H_g пропорциональна убыли энергии колебаний маятника U за единицу времени:

$$H_g \sim -\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t}, \qquad (2)$$

причем эта энергия расходуется на работу диспергирования и образование новой поверхности или объема разрушаемой части поверхности материала.

Если принять по известной теории Кирпичева – Кикка, что расход энергии на разрушение данного материала при прочих равных условиях прямо пропорционален его объему, то твердость H_g можно выразить через коэффициент пропорциональности между затраченной энергией колебаний U и объемом разрушенной части поверхности инструмента V при диспергировании:

$$H_g = \frac{U}{\nu V} = \frac{1}{\nu} K_V, \qquad (3)$$

где ν — размерный коэффициент пропорциональности; $K_V = U/V$ — удельная объемная энергия разрушения.

Затраченную энергию колебаний определяли по формуле

$$U = \frac{0{,}5G}{l_м}(A_0^2 - A_т^2), \qquad (4)$$

где G — сила тяжести груза и стержня маятника; $G = 90$ Н; $l_м$ — длина стержня маятника, равная 0,5 м; A_0 — начальная амплитуда колебаний, равная 0,04 м; $A_т$ — текущая амплитуда колебаний за период проведения одного эксперимента (90 с).

Показатели твердости образцов абразивных инструментов с помощью маятникового диспергометра и пескоструйного метода

Состояние образца и условия его испытания	H_g, с/h, мм		
	25А40СМ2К5	25А25СМ2К5	25А16СМ2К5
Исходное состояние	152/5,0	173/5,4	212/5,7
Водная среда	128/5,5	147/6,3	176/6,4
Термообработка (500 °С, выдержка 20 мин)	178/4,9	220/5,6	263/5,8
Импрегнирование серой	217/3,2	264/3,6	299/3,7

Примечание. Твердость H_g определена с помощью маятникового диспергометра, твердость h — пескоструйным методом.

На рис. 3 представлена зависимость между твердостью H_g и удельной объемной энергией разрушения K_V, определенной по затраченной энергии колебаний маятника диспергометра и объему отпечатка поверхности образцов под индентором. Видно, что между значениями H_g и K_V существует тесная корреляционная связь, коэффициент корреляции $\hat{r} = 0{,}792$. Эта зависимость хорошо аппроксимируется выражением

$$K_V = \nu H_g . \quad (5)$$

Очевидно, произведение твердости на коэффициент пропорциональности (νH_g) обладает той же размерностью, что и прочность, и является физической характеристикой данного материала.

Используя энергетическую теорию прочности, удельную объемную энергию разрушения можно определить по известной формуле сопротивления материалов [7]:

$$K_V = \frac{(n_V \sigma)^2}{2E}, \quad (6)$$

где n_V — коэффициент, учитывающий напряженное состояние материала под индентором; σ — прочностная характеристика материала; E — модуль упругости материала.

В таблице представлены показатели твердости, определенные по предлагаемому и пескоструйному методам.

Независимо от зернистости образцов значения твердости, определенные пескоструйным методом, имеют незначительные отличия и укладываются в значения твердости СМ2. В то же время твердость образцов, полученная при диспергировании, различается в значительной мере.

Это объясняется тем, что при пескоструйном методе показатель твердости обусловлен лишь прочностью удержания связкой абразивного зерна в черепке инструмента и прочностью самой связки. Однако, как показано выше, при всех существующих режимах шлифования сначала интенсивному диспергированию подвергаются режущие кромки зерен и окружающая их связка, испытывающие большие контактные усилия, и только после происходит разрушение связки и вырывание зерен. При использовании маятникового диспергометра одновременно оценивают как прочность (твердость) абразивных зерен, так и прочность удержания их связкой. В связи с этим у образцов мелкозернистого инструмента наблюдается более высокая поверхностная твердость H_g, чем у крупнозернистых образцов. Поэтому при выборе твердости шлифовальных кругов руководствуются тем, что при равных условиях обработки мелкозернистые инструменты должны быть относительно меньшей твердости по сравнению с крупнозернистыми [1, 8].

При сравнении твердости H_g и h термообработанных образцов инструментов видно, что h практически такая же, как и у исходных образцов, а H_g повышается под воздействием термообработки из-за закалки абразивных зерен и увеличения их прочности (твердости).

Таким образом, результаты исследований подтверждают правомерность того, что за меру твердости H_g по методу маятникового диспергометра принята постоянная времени процесса диспергирования. Кроме того, имитационное моделирование процесса шлифования диспергометром позволяет приблизиться к реальным условиям взаимодействия рабочей поверхности инструмента с обрабатываемой деталью.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Резников А. Н. и др.** Абразивная и алмазная обработка материалов: справочник. — М.: Машиностроение, 1977. — 391 с.
2. **Ипполитов Г. М.** Абразивные инструменты и их эксплуатация. — М.: Машгиз, 1959. — 256 с.
3. **Армарего И. Дж. И., Браун Р. Х.** Обработка металлов резанием / Пер. с англ. В. А. Пастухова. — М.: Машиностроение, 1977. — 325 с.
4. **Бердиков В. Ф., Славин А. В., Крюков С. А.** Склерометрическое моделирование основной составляющей процесса абразивной обработки — микрорезание абразивным зерном / Точность автоматизированных производств: сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. ТАП-97. — Пенза, 1997. С. 156 – 158.
5. **Ребиндер П. А.** Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. — М.: Наука, 1979. — 384 с.
6. **Крюков С. А., Шумячер В. М.** Стабилизация и регуляция структурно-механических характеристик абразивных инструментов. — Волгоград: ВолгГАСУ, 2013. — 178 с.
7. **Падуков В. А., Антоненко В. А., Подозерский Д. С.** Разрушение горных пород при ударе и взрыве. — Л.: Наука, 1971. — 160 с.
8. **Гаршин А. П., Федотова С. М.** Абразивные материалы и инструменты: технология производства: учеб. пособие. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. — 1009 с.

REFERENCES

1. **Reznikov A. N. et al.** Abrasive and diamond processing of materials: a Handbook. — Moscow: Mashinostroenie, 1977. — 391 p. [in Russian].
2. **Ippolitov G. M.** Abrasive tools and their operation. — Moscow: Mashgiz, 1959. — 256 p. [in Russian].
3. **Armarego I. Dzh. I., Braun R. Kh.** Metal cutting / Transl. V. A. Pastukhov. — Moscow: Mashinostroenie, 1977. — 325 p. [Russian translation].
4. **Berdikov V. F., Slavin A. V., Kryukov S. A.** Sclerometrical modeling a key component of the process of abrasion — microreserve abrasive grain / Accuracy of automated production: proc. of the Int. Sci.-Techn. Conf. TAP-97. — Penza, 1997. P. 156 – 158 [in Russian].
5. **Rebinder P.** Surface phenomena in disperse systems. Physico-chemical mechanics: Selected work. — Moscow: Nauka, 1979. — 384 p. [in Russian].
6. **Kryukov S. A., Shumyacher V. M.** Stabilization and regulation of the structural-mechanical characteristics of the abrasive tools: monograph. — Volgograd: VolgGASU, 2013. — 178 p. [in Russian].
7. **Padukov V. A., Antonenko V. A., Podozerskii D. S.** Destruction of rocks upon impact and explosion. — Leningrad: Nauka, 1971. — 160 p. [in Russian].
8. **Garshin A. P., Fedotova S. M.** Abrasive materials and tools: production technology: a tutorial. — St. Petersburg: Izd. Politekhn. univ., 2008. — 1009 p. [in Russian].

Математические методы исследования
Mathematical methods of investigation

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-66-72 УДК (UDC) 519.28

МОДЕЛЬ АНАЛИЗА СОВПАДЕНИЙ ПРИ РАСЧЕТЕ НЕПАРАМЕТРИЧЕСКИХ РАНГОВЫХ СТАТИСТИК

© **А. И. Орлов**

Институт высоких статистических технологий и эконометрики Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана; Московский физико-технический институт, Москва, Россия; e-mail: prof-orlov@mail.ru

Статья поступила 24 января 2017 г.

Непараметрическая статистика — одна из точек роста современных математико-статистических методов исследования. В непараметрической статистике важное место занимают ранговые критерии, основанные на использовании рангов элементов выборок (результатов наблюдений), а не самих числовых значений элементов выборок. Ранги — это номера элементов выборок в соответствующих вариационных рядах, построенных путем перестановки результатов наблюдений в порядке неубывания. Распределения ранговых критериев получены в предположении, что функции распределения результатов наблюдений непрерывны. Из этого предположения следует, что вероятность совпадения значений случайных величин, образующих анализируемые выборки, равна нулю. Однако в реальных данных встречаются совпадения. Следовательно, неверно предположение, что функции распределения результатов наблюдений непрерывны, а потому известными теоремами о распределениях ранговых статистик, строго говоря, пользоваться нельзя. Тем не менее при небольшом числе совпадений обычно рекомендуют применять ранговые статистики, иногда вводя те или иные поправки. Таким образом, над классической математико-статистической теорией устанавливают дополнительную надстройку в целях учета совпадения данных. Естественно, возникает вопрос о степени обоснованности тех или иных методов учета совпадения данных расчета. Предлагаем вероятностно-статистическую модель, объясняющую появление совпадений и дающую алгоритмы анализа совпадений. Эта модель основана на предположении о появлении совпадений данных в результате «слипания» мало различающихся результатов наблюдений. Поэтому добавляем малую поправку к каждому элементу совпадающей группы результатов наблюдений и в результате получаем выборку без совпадений, для которой рассчитываем значение ранговой статистики. Рассмотрев различные варианты поправок, получаем «облако» значений ранговой статистики. Анализ этого «облака» позволяет получить статистические выводы. В качестве примера рассмотрен двухвыборочный критерий Вилкоксона.

Ключевые слова: непараметрическая статистика; ранговые критерии; совпадение данных; вероятностно-статистическая модель; алгоритм анализа совпадений; двухвыборочный критерий Вилкоксона.

THE MODEL OF COINCIDENCE ANALYSIS IN THE CALCULATION OF NONPARAMETRIC RANK STATISTICS

© **A. I. Orlov**

Submitted January 24, 2017.

Nonparametric statistic is one of the points of growth of modern mathematical and statistical methods of research. In nonparametric statistics, rank criteria based on the use of the ranks of the sample elements (observation results), rather than numerical values of the sample elements themselves, take an important place. Ranks are the numbers of sample elements in the corresponding variation series, constructed by rearranging the results of observations in the order of nondecreasing. Distributions of rank criteria are obtained on the assumption of continuity of the distribution functions of the observation results, hence, the probability of coincidence of the values of the random variables forming the analyzed samples should be equal to zero. However, in actual data, there are coincidences. Consequently, the assumption of the continuity of the distribution functions of the observation results is incorrect and known theorems on the distribution of rank statistics, strictly speaking, are not applicable. However, with a small number of coincidences, ranks statistics can be recommended for use, albeit with some corrections. Thus, an additional superstructure is mounted on the classical mathematical-statistical theory to take into account the coincidence of the data. Naturally,

the validity of different methods used for accounting the coincidence of calculation data should be considered. We propose a probabilistic-statistical model that explains the occurrence of the coincidences and provides algorithms for their analysis. This model is based on the assumption that data coincidences appears as a result of "sticking together" of the slightly different observation results. We propose to introduce small corrections into each elements of the coincident group of observation results and thus to obtain a sample without coincidences and calculate the value of rank statistics. Having considered various variants of amendments, we obtain a "cloud" of values of rank statistics. Analysis of this "cloud" allows us to obtain statistical conclusions. Two-sample Wilcoxon test is considered as an example.

Keywords: nonparametric statistics; rank criteria; data coincidence; probabilistic-statistical model; coincidence analysis algorithm; Wilcoxon two-sample test.

Непараметрическая статистика — одна из точек роста современных математико-статистических методов исследования [1]. В непараметрической статистике важное место занимают ранговые критерии, основанные на использовании рангов наблюдений, а не самих результатов измерений, наблюдений, испытаний, опытов, анализов, обследований (одним словом, — данных). Ранги — это номера результатов наблюдений в соответствующих вариационных рядах, построенных путем перестановки результатов наблюдений в порядке неубывания.

Непараметрическая статистика началась с критерия Колмогорова, предназначенного для проверки согласия выборочного распределения с заданным теоретическим [3]. Другими примерами ранговых критериев являются критерий Вилкоксона [4, 5] и другие критерии проверки однородности двух независимых выборок, прежде всего состоятельные критерии Смирнова и Лемана – Розенблатта [6], а также критерий Орлова типа омега-квадрат [7, 8] для проверки однородности связанных выборок (симметрии распределения относительно нуля).

Как известно, распределения ранговых критериев получены в предположении, что функции распределения результатов наблюдений непрерывны. Из этого предположения следует, что вероятность совпадения значений случайных величин, образующих анализируемые выборки, равна нулю.

Однако в реальных данных встречаются совпадения. Следовательно, неверно предположение, что функции распределения результатов наблюдений непрерывны, а потому известными теоремами о распределениях ранговых статистик пользоваться нельзя.

Тем не менее при небольшом числе совпадений обычно рекомендуют применять ранговые статистики, иногда вводя те или иные поправки [9]. Таким образом, над классической математико-статистической теорией устанавливают дополнительную надстройку в целях учета совпадения данных. Естественно, возникает вопрос о степени обоснованности рекомендуемых методов расчета.

Строго говоря, отклонения от классической теории имеют место и при отсутствии совпадения данных. Дело в том, что представленные для анализа данные записаны с определенным числом значащих цифр, т.е. принадлежат некоторому множеству из конечного числа элементов. Вероятность же того, что значение случайной величины с непрерывной функцией распределения принадлежит этому конечному множеству, равна нулю. С вероятностью единица ее значение должно описываться действительным числом с бесконечным числом значащих цифр, что возможно только в теории. Таким образом, обрабатываемые данные с вероятностью единица не соответствуют классической математико-статистической теории [10].

Моделирование как фундамент разработки статистических методов

В соответствии с современными подходами к математическим методам исследования необходимо, чтобы сначала была описана математическая (вероятностно-статистическая) модель порождения данных (тем самым сделан переход от реального мира внутрь математической конструкции) и только после этого проведены расчеты (внутри математики). Затем переходят к заключительному этапу исследования — математические результаты интерпретируются в терминах предметной области.

Типовая ошибка слабо подготовленных исследователей — игнорирование математической (вероятностно-статистической) модели. Они сразу начинают строить здание без фундамента — проводить расчеты.

Модели могут быть разные. Важно, чтобы они были, причем обоснованные.

Для описания результатов измерений целесообразно использовать основную модель статистики интервальных данных [11], согласно которой эти измерения отягощены ошибками.

Точнее, пусть сущность реального явления описывается выборкой $x_1, x_2, ..., x_n$. В вероятностной теории математической статистики выборка моделируется набором независимых в совокупности одинаково распределенных случайных величин. Однако беспристрастный и тщательный анализ подавляющего большинства реальных задач показывает, что статистику известна отнюдь не выборка $x_1, x_2, ..., x_n$, а величины

$$y_j = x_j + \varepsilon_j,\ j = 1, 2, ..., n,$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_n$ — некоторые погрешности измерений, наблюдений, анализов, опытов, исследований (например, инструментальные ошибки). Одна из причин появления погрешностей — запись результатов наблюдений с конечным числом значащих цифр.

Если ограничения на погрешности имеют вид

$$|\varepsilon_i| \le \Delta, \ \ i = 1, 2, ..., n,$$

причем Δ мало, то для различающихся значений из множества чисел y_1, y_2, ..., y_n их ранги совпадают с рангами соответствующих чисел из множества x_1, x_2, ..., x_n (точнее, вероятность такого совпадения стремится к единице при $\Delta \to 0$). Поэтому достаточно рассмотреть вероятностно-статистическую модель для совпадающих значений в анализируемых выборках.

Основная идея состоит в том, что совокупность совпадающих значений $y_1 = y_2 = ... = y_k = a$ получена из набора $x_j = y_j - \varepsilon_j$, $j = 1, 2, ...$, при некоторых малых отклонениях ε_j, $j = 1, 2, ..., k$. Одна точка a соответствует «облаку» из k точек. Соответственно получаем «облако» упорядочений, состоящее из $k!$ ранжировок, каждая из которых реализуется с вероятностью $1/k!$. Каждое упорядочение порождает соответствующее значение ранговой статистики, а все ранжировки — «облако» таких значений. При наличии нескольких групп совпадающих значений упорядочения комбинируются и число элементов итогового «облака» равно произведению факториалов, соответствующих отдельным облакам. Поскольку некоторые значения в облаке иногда совпадают, то число различных элементов в итоговом «облаке» может быть меньше указанного.

Анализ описанных «облаков» проводится разными способами. Можно рассчитать «исправленное» значение ранговой статистики, усреднив элементы «облака» в соответствии с вероятностями их появления. Нам представляется более практичным подход на основе теории устойчивости статистических процедур [12], в простейшем случае сводящийся к расчету размаха возможных значений ранговой статистики (т.е. значений, входящих в «облако»).

Не стремясь к построению достаточно общей, а потому математизированной теории, продемонстрируем сказанное на примере широко распространенного, хорошо изученного и активно используемого рангового критерия.

Анализ совпадений для двухвыборочного критерия Вилкоксона

Рассмотрим численный пример. Пусть даны две выборки. Первая содержит $m = 12$ элементов: 17; 22; 3; 5; 15; 2; 0; 7; 13; 97; 66; 14; вторая — $n = 14$ элементов: 47; 30; 2; 15; 1; 21; 25; 7; 44; 29; 33; 11; 6; 15. Опишем проверку однородности функций распределения двух независимых выборок с помощью критерия Вилкоксона. Первым шагом является построение общего вариационного ряда для элементов двух выборок (табл. 1).

Хотя с точки зрения теории математической статистики вероятность совпадения двух элементов выборок из непрерывных распределений равна нулю, в реальных выборках статистических данных совпадения встречаются. Так, в рассматриваемых выборках (см. табл. 1) два раза повторяется величина 2, два раза — 7 и три раза — 15. В таких случаях в целях расчета «исправленного» значения ранговой статистики говорят о наличии «связанных рангов», а соответствующим совпадающим величинам приписывают среднее арифметическое тех рангов, которые они занимают. Так, результаты измерений 2 и 2 занимают в объединенной выборке места 3 и 4, поэтому им приписывается ранг $(3 + 4)/2 = 3{,}5$, величины 7 и 7 — места 8 и 9, поэтому им приписывается ранг $(8 + 9)/2 = 8{,}5$, величины 15, 15 и 15 — места 13, 14 и 15, поэтому им приписывается ранг $(13 + 14 + 15)/3 = 14$.

Следующий шаг — подсчет значения статистики Вилкоксона, т.е. суммы рангов элементов первой выборки

$$S = R_1 + R_2 + ... + R_m = 1 + 3{,}5 + 5 + 6 + 8{,}5 + 11 + 12 +$$

$$+ 14 + 16 + 18 + 25 + 26 = 146.$$

Подсчитаем также сумму рангов элементов второй выборки

$$S_1 = 2 + 3{,}5 + 7 + 8{,}5 + 10 + 14 + 14 + 17 + 19 + 20 +$$

$$+ 21 + 22 + 23 + 24 = 205.$$

Величина S_1 может быть использована для контроля вычислений. Дело в том, что суммы рангов элементов первой выборки S и второй выборки S_1 вместе составляют сумму рангов объединенной выборки, т.е. сумму всех натуральных чисел от 1 до $m + n$. Следовательно,

$$S + S_1 = (m + n)(m + n + 1)/2 =$$

$$= (12 + 14)(12 + 14 + 1)/2 = 351.$$

Таблица 1. Общий вариационный ряд для элементов двух выборок

Ранги	1	2	3,5	3,5	5	6	7	8,5	8,5	10	11	12	14
Элементы выборок	0	1	2	2	3	5	6	7	7	11	13	14	15
Номера выборок	1	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	1	1
Ранги	14	14	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Элементы выборок	15	15	17	21	22	25	29	30	33	44	47	66	97
Номера выборок	2	2	1	2	1	2	2	2	2	2	2	1	1

В соответствии с ранее проведенными расчетами $S + S_1 = 146 + 205 = 351$. Необходимое условие правильности расчетов выполнено. Ясно, что справедливость этого условия не гарантирует правильности расчетов.

На практике проверять гипотезу однородности двух независимых выборок можно с помощью таблиц критических значений статистики Вилкоксона S. Однако в них ограничен диапазон возможных значений объемов выборок. Поэтому целесообразно строить алгоритм принятия решения на основе центрированной нормированной статистики Вилкоксона T. Перейдем к ее расчету. Согласно [4, 5]

$$T = \frac{S - M(S)}{\sqrt{D(S)}},$$

где математическое ожидание статистики S

$$M(S) = m(m + n + 1)/2,$$

а дисперсия статистики S

$$D(S) = mn(m + n + 1)/12.$$

Исходим из асимптотической нормальности статистики T: при безграничном росте объемов выборок ($m \to \infty$, $n \to \infty$) функция распределения $P(T < x)$ статистики T стремится к функции $\Phi(x)$ с математическим ожиданием 0 и дисперсией 1 [13]. Асимптотическая нормальность статистики T позволяет задавать критические значения критерия проверки однородности двух независимых выборок, построенного на основе этой статистики, с помощью квантилей стандартного нормального распределения.

Согласно сказанному выше

$$M(S) = 12(12 + 14 + 1)/2 = 162,$$

$$D(S) = 12 \cdot 14(12 + 14 + 1)/12 = 378.$$

Следовательно,

$$T = (S - 162)(378)^{-1/2} = (146 - 162)/19{,}44 = -0{,}82.$$

Поскольку $|T| < 1{,}96$, то гипотеза однородности принимается на уровне значимости 0,05.

Что будет, если поменять выборки местами и вторую назвать первой? Тогда вместо S надо рассматривать S_1. Имеем

$$M(S_1) = 14(12 + 14 + 1)/2 = 189,$$

$$D(S) = D(S_1) = 378,$$

$$T_1 = (S_1 - 189)(378)^{-1/2} = (205 - 162)/19{,}44 = 0{,}82.$$

Таким образом, значения статистики критерия отличаются только знаком (можно показать, что это утверждение верно всегда). Поскольку в правиле принятия решения используется только абсолютная величина статистики, то принимаемое решение не зависит от того, какую выборку считаем первой, а какую второй. Для уменьшения объема таблиц критических значений ранее было принято считать первой выборку меньшего объема.

Построим «облако» упорядочений, соответствующее введенной выше модели анализа совпадающих значений. Поскольку в выборку входят целые числа, то достаточно принять, что максимальная абсолютная погрешность не превосходит $\Delta < 0{,}5$. Результаты построения «облака» упорядочений приведены в табл. 2. В ней выделены три группы совпадающих значений, для которых ранее в табл. 1 были введены связанные ранги. Значение 2 имеется как в первой выборке, так и во второй. При построении «облака» меньшим может быть либо реальное значение из первой выборки (упорядочения 1 – 6), либо реальное значение из второй выборки (упорядочения 7 – 12) — всего две возможности. Аналогична ситуация со значением 7. Оно имеется как в первой выборке, так и во второй. При по-

Таблица 2. «Облако» упорядочений для совпадающих данных табл. 1.

	Связанные ранги							Статистика S
	3,5	3,5	8,5	8,5	14	14	14	
Упорядочение 1	3	4	8	9	13	14	15	144
Упорядочение 2	3	4	8	9	14	13	15	145
Упорядочение 3	3	4	8	9	15	13	14	146
Упорядочение 4	3	4	9	8	13	14	15	145
Упорядочение 5	3	4	9	8	14	13	15	146
Упорядочение 6	3	4	9	9	15	13	14	147
Упорядочение 7	4	3	8	9	13	14	15	145
Упорядочение 8	4	3	8	9	14	13	15	146
Упорядочение 9	4	3	8	9	15	13	14	147
Упорядочение 10	4	3	9	8	13	14	15	146
Упорядочение 11	4	3	9	8	14	13	15	147
Упорядочение 12	4	3	9	9	15	13	14	148
Элементы выборок	2	2	7	7	15	15	15	
Номера выборок	1	2	1	2	1	2	2	

строении «облака» меньшим может быть либо реальное значение из первой выборки (упорядочения 1 – 3 и 7 – 9), либо реальное значение из второй выборки (упорядочения 4 – 6 и 10 – 12) — всего две возможности. Несколько сложнее со значением 15. Оно один раз встречается в первой выборке и два раза — во второй. Следовательно, реальное упорядочение состоит из трех элементов. При построении «облака» реальное значение из первой выборки может стоять либо на первом месте (упорядочения 1, 4, 7, 10), либо на втором (упорядочения 2, 5, 8, 11), либо на третьем месте (упорядочения 3, 6, 9, 12), остальные два места занимают реальные значения из второй выборки — всего три возможности. Таким образом, облако состоит из $2 \cdot 2 \cdot 3 = 12$ упорядочений.

Подсчитаем значения статистики Вилкоксона, т.е. сумму рангов элементов первой выборки. Как показано выше, при использовании взвешенных рангов $S = S_0 = 146$.

Для упорядочения 1

$$S = S_1 = 1 + 3 + 5 + 6 + 8 + 11 + 12 + 13 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 - 0{,}5 - 0{,}5 - 1 = 144;$$

для упорядочения 2

$$S = S_2 = 1 + 3 + 5 + 6 + 8 + 11 + 12 + 14 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 - 0{,}5 - 0{,}5 = 145;$$

для упорядочения 3

$$S = S_3 = 1 + 3 + 5 + 6 + 8 + 11 + 12 + 15 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 - 0{,}5 - 0{,}5 + 1 = 146;$$

для упорядочения 4

$$S = S_4 = 1 + 3 + 5 + 6 + 9 + 11 + 12 + 13 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 - 0{,}5 + 0{,}5 - 1 = 145;$$

для упорядочения 5

$$S = S_5 = 1 + 3 + 5 + 6 + 9 + 11 + 12 + 14 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 - 0{,}5 + 0{,}5 = 146;$$

для упорядочения 6

$$S = S_6 = 1 + 3 + 5 + 6 + 9 + 11 + 12 + 15 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 - 0{,}5 + 0{,}5 + 1 = 147;$$

для упорядочения 7

$$S = S_7 = 1 + 4 + 5 + 6 + 8 + 11 + 12 + 13 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 + 0{,}5 - 0{,}5 - 1 = 145;$$

для упорядочения 8

$$S = S_8 = 1 + 4 + 5 + 6 + 8 + 11 + 12 + 14 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 + 0{,}5 - 0{,}5 = 146;$$

для упорядочения 9

$$S = S_9 = 1 + 4 + 5 + 6 + 8 + 11 + 12 + 15 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 + 0{,}5 - 0{,}5 + 1 = 147;$$

для упорядочения 10

$$S = S_{10} = 1 + 4 + 5 + 6 + 9 + 11 + 12 + 13 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 + 0{,}5 + 0{,}5 - 1 = 146;$$

для упорядочения 11

$$S = S_{11} = 1 + 4 + 5 + 6 + 9 + 11 + 12 + 14 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 + 0{,}5 + 0{,}5 = 147;$$

для упорядочения 12

$$S = S_{12} = 1 + 4 + 5 + 6 + 9 + 11 + 12 + 15 + 16 + 18 + 25 + 26 = S_0 + 0{,}5 + 0{,}5 + 1 = 148.$$

Поскольку все 12 упорядочений равновероятны, то распределение значений статистики Вилкоксона в «облаке» следующее.

Значения	144	145	146	147	148
Вероятности	1/12	3/12	4/12	3/12	1/12

Таким образом, анализ совпадений позволил перейти от точечного значения статистики Вилкоксона к интервалу [144, 148]. Разброс небольшой, влияние на выводы мало. Действительно, значение центрированной и нормированной статистики Вилкоксона T лежит в интервале $[T_1, T_2]$, где

$$T_1 = (144 - 162)/19{,}44 = -0{,}93,$$

$$T_1 = (148 - 162)/19{,}44 = -0{,}72.$$

Ввиду небольшого разброса вывод о принятии нулевой гипотезы об однородности сохраняется.

Таким образом, работа посвящена анализу особенностей применения критериев непараметрической статистики в условиях несоблюдения важного теоретического предположения о том, что функции распределения результатов наблюдений непрерывны. Для реальных выборок такое предположение редко выполняется и практически всегда имеются совпадающие значения. Это заставляет ряд исследователей вводить специальные поправки, учитывающие наличие «связанных рангов». Автор предлагает другой подход — на основе теории устойчивости статистических процедур рассчитать интервал возможных значений ранговой статистики. Для пояснения подхода рассматри-

вается пример, в котором проводится проверка однородности функций распределения двух независимых выборок с помощью двухвыборочного критерия Вилкоксона (Манна – Уитни). Вместо обычно применяемой точечной оценки в работе получен интервал значений статистики Вилкоксона.

Предлагается следующий алгоритм анализа совпадений при расчете непараметрических ранговых статистик.

1. В объединенной выборке выделить группы совпадающих значений.

2. На основе каждой группы совпадающих значений построить совокупность групп элементов объединенной выборки (названную выше «облаком»), добавляя к каждому входящему в группу элементу выборки малое положительное или отрицательное число.

Комментарий к п. 2 алгоритма. Основная идея состоит в том, что совокупность представленных для статистического анализа совпадающих значений $y_1 = y_2 = ... = y_k = a$ получена (при связанных с процессом измерения округлениях) из набора $x_j = y_j - \varepsilon_j$, $j = 1, 2, ..., k$, при некоторых малых отклонениях ε_j, $j = 1, 2, ..., k$, среди которых нет совпадающих. Одна точка a соответствует «облаку» из k различных точек $x_j = a - \varepsilon_j$, $j = 1, 2, ..., k$.

3. Упорядочить элементы «облака».

Комментарий к п. 3 алгоритма. Для группы совпадающих значений $y_1 = y_2 = ... = y_k = a$ получаем «облако» упорядочений, состоящее из $k!$ ранжировок, каждая из которых реализуется с вероятностью $1/k!$.

4. Построить «облака» для всех групп совпадающих значений и скомбинировать их в единое «облако» для объединенной выборки.

Комментарий к п. 4 алгоритма. При наличии нескольких групп совпадающих значений упорядочения комбинируются и число элементов итогового «облака» равно произведению факториалов, соответствующих отдельным облакам. Итогом пп. 1 – 4 является «размножение» единой исходной объединенной выборки на некоторое число похожих, отличающихся введением того или иного упорядочения совпадающих значений. Другими словами, основная идея алгоритма настоящей работы лежит в общем русле использования различных процедур «размножения выборки» [14].

5. Рассчитать значение ранговой статистики для каждой выборки из единого «облака».

Комментарий к п. 5 алгоритма. Каждое упорядочение порождает соответствующее значение ранговой статистики, а все ранжировки — «облако» таких значений. Поскольку некоторые значения в «облаке значений» могут совпадать, то число различных элементов в итоговом «облаке» может быть меньше, чем произведение факториалов, соответствующих отдельным облакам.

6. Проанализировать распределение «облака значений» ранговой статистики и оценить влияние совпадений элементов выборок на статистические выводы.

Комментарий к п. 6 алгоритма. Анализ описанных «облаков» может проводиться разными способами. Один вариант — рассчитать «исправленное» значение ранговой статистики, усреднив элементы «облака» в соответствии с вероятностями их появления. Нам представляется более практичным подход на основе теории устойчивости статистических процедур [12], в простейшем случае сводящийся к расчету размаха возможных значений ранговой статистики (т.е. значений, входящих в «облако»).

Представляется ясным, что разработанный подход может быть успешно применен для различных непараметрических ранговых статистик при анализе совпадений анализируемых данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Орлов А. И.** Точки роста статистических методов / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 103. С. 136 – 162.
2. **Орлов А. И.** Структура непараметрической статистики (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 62 – 72.
3. **Орлов А. И.** Непараметрические критерии согласия Колмогорова, Смирнова, омега-квадрат и ошибки при их применении / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 97. С. 32 – 45.
4. **Орлов А. И.** Какие гипотезы можно проверять с помощью двухвыборочного критерия Вилкоксона? / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 1. С. 51 – 55.
5. **Орлов А. И.** Двухвыборочный критерий Вилкоксона — анализ двух мифов / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 104. С. 91 – 111.
6. **Орлов А. И.** Состоятельные критерии проверки абсолютной однородности независимых выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 11. С. 66 – 70.
7. **Орлов А. И.** Методы проверки однородности связанных выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 7. С. 57 – 61.
8. **Орлов А. И.** О проверке однородности связанных выборок / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2016. № 123. С. 708 – 726.
9. **Холлендер М., Вулф Д. А.** Непараметрические методы статистики. — М.: Финансы и статистика, 1983. — 518 с.
10. **Орлов А. И.** О методологии статистических методов / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 104. С. 53 – 80.
11. **Орлов А. И.** Статистика интервальных данных (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 3. С. 61 – 69.
12. **Орлов А. И.** Устойчивые математические методы и модели / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 3. С. 59 – 67.
13. **Гаек Я., Шидак З.** Теория ранговых критериев. — М.: Наука, 1971. — 376 с.
14. **Орлов А. И.** Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 671 с.

REFERENCES

1. **Orlov A. I.** The growth points of statistical methods / Politem. Set. Élektron. Nauch. Zh. Kuban. Gos. Agrarn. Univ. 2014. N 103. P. 136 – 162 [in Russian].

2. **Orlov A. I.** Structure of nonparametric statistics (generalizing paper) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 7. P. 62 – 72 [in Russian].
3. **Orlov A. I.** Nonparametric goodness-of-fit Kolmogorov, Smirnov, omega-square tests and the errors in their application / Politem. Set. Élektron. Nauch. Zh. Kuban. Gos. Agrarn. Univ. 2014. N 97. P. 32 – 45 [in Russian].
4. **Orlov A. I.** What hypothesis can be verified using the two-sample Wilcoxon test? / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1999. Vol. 65. N 1. P. 51 – 55 [in Russian].
5. **Orlov A. I.** Two-sample Wilcoxon test — analysis of two myths / Politem. Set. Élektron. Nauch. Zh. Kuban. Gos. Agrarn. Univ. 2014. N 104. P. 91 – 111 [in Russian].
6. **Orlov A. I.** Consistent tests of absolute homogeneity for independent samples / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 11. P. 66 – 70 [in Russian].
7. **Orlov A. I.** Methods for testing the homogeneity of the paired samples / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2004. Vol. 70. N 7. P. 57 – 61 [in Russian].
8. **Orlov A. I.** Testing of homogeneity of the paired samples / Politem. Set. Élektron. Nauch. Zh. Kuban. Gos. Agrarn. Univ. 2016. N 123. P. 708 – 726 [in Russian].
9. **Hollander M., Wolfe D. A., Chicken E.** Nonparametric Statistical Methods. Third Edition. — Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. — 828 p.
10. **Orlov A. I.** About the methodology of statistical methods / Politem. Set. Élektron. Nauch. Zh. Kuban. Gos. Agrarn. Univ. 2014. N 104. P. 53 – 80 [in Russian].
11. **Orlov A. I.** Statistics of interval data (generalizing paper) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 3. P. 61 – 69 [in Russian].
12. **Orlov A. I.** Stable mathematical methods and models / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 3. P. 59 – 67 [in Russian].
13. **Hajek Ja., Sidak Zb.** Theory of rank tests. — Prague: Academia. Publishing house of the Czechoslovak academy of sciences, 1967. — 376 p.
14. **Orlov A. I.** Applied statistics. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 671 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-73-77 УДК (UDC) 519.2

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОСТРОЕНИЯ ДОВЕРИТЕЛЬНЫХ ИНТЕРВАЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕНТИЛЕЙ СЛУЧАЙНОЙ ВЫБОРКИ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ БУТСТРЕП-МОДЕЛИРОВАНИЯ

© **И. В. Гадолина[1], Н. Г. Лисаченко[2]**

[1] Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Москва, Россия; e-mail: gadolina@mail.ru
[2] АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина» Госкорпорации «Ростех», Москва, Россия; e-mail: lisachenkong@technologiya.ru

Статья поступила 14 апреля 2017 г.

Предложен метод построения базисов (доверительных интервалов для процентилей) с использованием бутстреп-моделирования в качестве альтернативы применяемым в настоящее время подходам. Бутстреп-моделирование — это метод численного моделирования распределений на основе многократного воспроизведения данных без привлечения информации о законах распределения. Поскольку характеристики прочности являются случайными величинами, необходимо статистическое оценивание с построением интервальных данных, чему посвящена настоящая работа. В качестве иллюстрации и пояснения метода показан пример распределения среднего для выборки значений прочности на сдвиг композитов с применением бутстсреп-моделирования. Для построения доверительных интервалов для процентилей распределений значений прочностных характеристик в настоящее время рекомендуется отнести распределение к одному из известных законов (нормальному, логнормальному или Вейбулла), а непараметрический подход обычно дает консервативные (заниженные) результаты, а потому нежелателен, что объясняет необходимость разработки альтернативного метода. Проведено сопоставление *B*-базисов, определенных по вновь предложенному и по применяемому до настоящего времени методам, на примерах реальных выборок прочностных показателей композитных материалов. Рассмотрены конкретные примеры показателей прочности по сдвигу и растяжению образцов, изготовленных из препрега HexPly методом автоклавного формования.

Ключевые слова: процентили; доверительные интервалы; композиты; прочность; бутстреп-моделирование.

A METHOD OF CONSTRUCTING CONFIDENCE INTERVALS FOR PERCENTILES OF COMPOSITE STRENGTH RANDOM VARIABLE USING BOOTSTRAP SIMULATION

© **I. V. Gadolina and N. G. Lisachenko**

Submitted April 14, 2017.

A method is proposed for constructing basic sets (confidence intervals for percentiles) using bootstrap simulation as an alternative to currently used approaches. Bootstrap simulation is a method for numerical modeling of distributions based on multiple data reproduction the without using any information regarding the distribution laws. Since the strength characteristics are random variables, statistical estimation with construction of the interval characteristics is required. This is the goal of the study. An illustrative example of constructing the confidence intervals for mean strength value using bootstrap-modeling is considered. To construct the confidence intervals for percentiles of the distributions of the strength characteristics we recommend to assign the distribution to one of the currently known (normal, lognormal distribution or Weibull) laws, unlike the existing non-parametric approach that generally gives a conservative (too low) and thus undesirable results, which is the reason for developing a new approach. A comparison of *B*-bases, determined by the newly proposed and traditional method is carried out on real samplings of the strength characteristics of composite materials. The specific examples of strength parameters for shear and tensile strength of the specimens made of prepreg HexPly (composite materials, semiproducts) using an autoclave molding method are presented.

Keywords: percentiles; confidence intervals; composites; durability; bootstrap simulation.

Изучение прочностных и упругих свойств композитов вызывает научный и практический интерес [1]. Исследовали образцы, изготовленные методом автоклавного формования из препрега марки HexPlay на основе углеродной ленты. Для сертификации продукции определяли прочностные характеристики: 1) предел прочности при растяжении ($\sigma_в$, МПа); 2) модуль упругости при растяжении (E, ГПа); 3) прочность межслойного

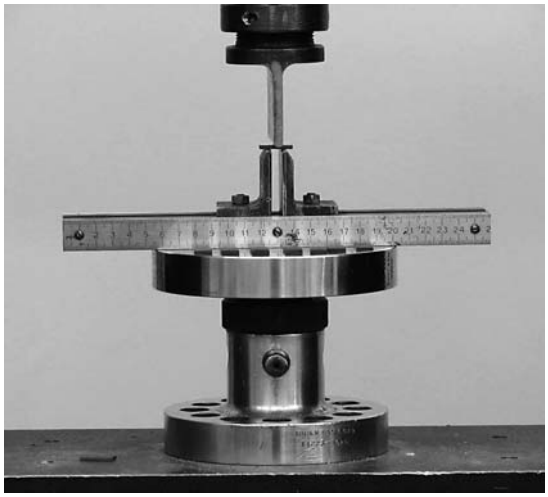


Рис. 1. Приспособление с образцом препрега для испытания на межслойный сдвиг методом трехточечного изгиба

сдвига при нормальной температуре (τ_{20}, МПа); 4) прочность межслойного сдвига при повышенной температуре (τ_{120}, МПа). Приспособление с установленным образцом для испытаний на межслойный сдвиг показано на рис. 1.

При сертификации высокотехнологичной продукции, к которой относятся композиты из препрега марки HexPly, необходимо на основании проведенного эксперимента оценить доверительные интервалы для ряда процентилей, в частности, определить так называемые *A*- и *B*-базисы [2], являющиеся нижними границами 95 %-го доверительного интервала, — 1 %-й и 10 %-й процентилям соответственно. Процентили γ (%) — это характеристики выборки, которые выражают ранги элементов массива в виде чисел от 1 до 100 — γ (%) ∈ (0, 100) и являются показателем того, какой процент значений находится ниже определенного уровня. В более общем случае используют квантили $q \in (0, 1)$, $q = \gamma/100$. Математически квантиль определяют следующим образом. Пусть имеются независимые и одинаково распределенные случайные величины $X = \{x_1, x_2, ..., x_n\}$, для которых существует функция распределения F с плотностью $f = F'$. Определим q-й квантиль популяции, такой, что $F^{-1}(q) \in \in \inf\{x \in R: F(x) \geq q\}$. Значение квантили $q = 0{,}1$ (или, что то же самое, 10-й процентили) указывает на то, что 10 % значений располагается ниже этого уровня. Квантиль (процентиль) — это случайная величина, которая определяется по выборке, в связи с чем необходима оценка ее вариабельности. Для вычисления доверительных интервалов для значений процентилей, полученных по случайной выборке, используемых для построения базисов, требуется сначала подобрать подходящие виды распределений, для каждого из которых разработаны весьма сложные зависимости. Так, например, для расчета базисов в предположении нормального распределения случайной величины в [2] предлагаются формулы

$$B = \bar{x} - k_B s,$$

$$A = \bar{x} - k_A s, \qquad (1)$$

где $\bar{x}$ — среднее; s — среднеквадратическое отклонение, k_B и k_A — соответствующие объему выборки коэффициенты допуска. Значения этих коэффициентов приведены в таблицах или могут быть вычислены с погрешностью не более 0,2 % по следующим формулам:

$$k_B = 1{,}282 + \exp\left(0{,}958 - 0{,}520\ln(n) + \frac{3{,}19}{n}\right),$$

$$k_A = 2{,}326 + \exp\left(1{,}340 - 0{,}522\ln(n) + \frac{3{,}87}{n}\right), \qquad (2)$$

где n — размер выборки.

Исследовали распределение прочностных характеристик образцов, изготовленных методом автоклавного формования из препрега марки HexPly на основе углеродной ленты, отобранного от нескольких поставок продукции. Каждая поставка включает в себя обычно от пяти до семи партий препрега. Проведен анализ стабильности прочностных характеристик [3] и сделан вывод о влиянии номера поставки на эти характеристики, т.е. наблюдаемая нестабильность не позволяет объединять большое количество данных в одну выборку. В связи с этим в данной работе были проанализированы статистические характеристики для нескольких поставок отдельно. Исследование причин нестабильности продукции выходит за рамки рассматриваемой темы и нами не проводилось.

Предлагаем в качестве альтернативы методам [2] использовать метод построения базисов с применением статистического бутстрепа.

Остановимся кратко на описании метода статистического бутстрепа. Его предложил в 1977 г. математик Бредли Эфрон [4]. Статистический бутстреп — это способ получения робастных оценок среднеквадратических ошибок и доверительных интервалов, применяется для оценки изменчивости различных показателей. Метод основан на многократном моделировании так называемых бутстреп-выборок на основе исходной выборки и на использовании ЭВМ. Число бутстреп-выборок (R) должно быть велико: в настоящем исследовании $R = 100 - 1000$. При быстродействии компьютеров на вычисления затрачиваются доли секунды. Размер каждой бутстреп-выборки соответствует размеру исходной (n), а элементы бутстреп-выборок образуются из элементов исходной, при этом осуществляется случайный выбор с возвращением. Для статистик, для которых существуют точные математические выражения для анализа изменчивости, на ряде примеров показано удовлетворительное соответствие

бутстреп- и классических оценок. К настоящему времени уже накоплен значительный опыт применения статистического бутстрепа к инженерным задачам (см., например, [5]). С другой стороны, математики предупреждают о чрезмерном увлечении этим методом [6]: «...там, где эконометрическая теория хорошо развита, где найдены методы анализа данных в том или ином смысле близкие оптимальным, бутстрепу делать нечего».

В нашем случае для таких статистик, как, например, процентиль, математические выражения для дисперсии сложны и их оптимальность строго не доказана. В связи с этим представляет интерес сопоставление интервальных оценок бутстреп процентили с применяемыми до настоящего времени методами в целях рассмотрения возможности первых внедрения в практику инженерных расчетов. Вопросам оценки доверительных интервалов для квантилей с помощью бутстреп-моделирования посвящены работы [7, 8]. В [7] предложен метод сглаживания доверительных интервалов для квантилей с помощью, в частности, ядерной оценки. В [8] исследуется точность бутстреп-оценки доверительных интервалов квантилей в зависимости от распределения случайных величин.

Для пояснения процедуры построения доверительных интервалов с применением бутстреп-моделирования вначале рассмотрим пример их построения для среднего значения прочности на сдвиг τ_{20}, МПа. Этот пример приведен в связи с тем, что теоретически распределение среднего хорошо изучено и для выборки, данные которой не противоречат нормальному закону [3], получены теоретические доверительные интервалы по критерию Стьюдента [9]. Таким образом, мы можем сопоставить теоретические доверительные интервалы с теми, что нам дает бутстреп. Выборка (исходная) размером $n = 30$ элементов приведена в табл. 1 (данные не противоречат гипотезе о нормальном распределении [3]).

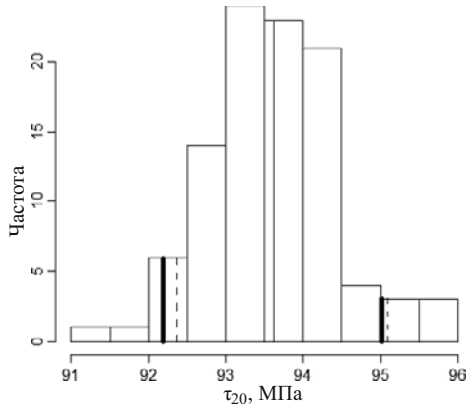


Рис. 2. Распределение средних по 100 бутстреп-выборкам на основе исходной: пунктирные линии — 90 %-ные бутстреп доверительные границы среднего; жирные линии — то же по критерию Стьюдента [9]

Характеристики исходной выборки: математическое ожидание $(\tau_{20}) = 93{,}61$ МПа; среднеквадратическое отклонение $(\tau_{20}) = 4{,}502$ МПа.

По правилам формируется R бутстреп-выборок. В качестве примера в табл. 2 показана смоделированная k-я бутстреп-выборка, построенная на основе исходной.

Видно, что некоторые значения повторяются, например, номерам 1 и 11 соответствуют $\tau_{20} =$ $= 107{,}8$ МПа. Некоторые элементы из исходной выборки не вошли ни разу в k-ю выборку (например, элемент с номером 1: $\tau_{20} = 86{,}1$ МПа), но они, возможно, войдут в бутстреп-выборку с номером $k + 1$.

Характеристики k-й бутстреп-выборки: математическое ожидание $(\tau_{20}) = 93{,}99$ МПа; среднеквадратическое отклонение $(\tau_{20}) = 5{,}137$ МПа. Видно, что эти характеристики для исходной и k-й выборок отличаются, хотя и незначительно. Для каждой $k = 1, 2, ..., R$ бутстреп-выборки можно определить свои характеристики, которые отражают изменчивость точечных оценок [4, 5].

Таблица 1. Прочность на сдвиг при нормальной температуре (исходная выборка)

Номер по порядку	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
τ_{20}, МПа	86,1	89,7	97,1	95,9	93,7	94,4	90,6	93,6	96,4	88,8
Номер по порядку	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
τ_{20}, МПа	101	89,3	85,9	92,8	94,3	91,5	90,6	91,5	92,8	90,1
Номер по порядку	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
τ_{20}, МПа	97,2	94,9	91,5	93,8	96	95,9	89,3	99,8	95,9	107,8

Таблица 2. Бутстреп-выборка (k-я) на основе выборки, показанной в табл. 1

Номер по порядку	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
τ_{20}, МПа	107,8	93,6	90,1	99,8	92,8	97,1	89,3	90,5	91,5	89,3
Номер по порядку	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
τ_{20}, МПа	107,8	96,4	93,6	94,4	93,8	90,1	91,5	89,3	101,0	92,8
Номер по порядку	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
τ_{20}, МПа	89,3	88,8	89,7	101,0	97,2	93,7	93,8	89,3	89,7	93,8

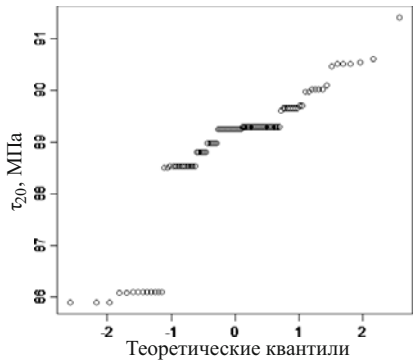


Рис. 3. Распределение 10 %-ной процентили по бутстреп-выборкам

Для построения доверительных интервалов с применением бутстреп-моделирования для каждой $k = 1, 2, ..., R$ бутстреп-выборки оценим среднее и получим выборку значений размером R. Гистограмма среднего показана на рис. 2. Видно, что гистограмма имеет колоколообразную форму, характерную для нормального распределения. Среднее значение по бутстреп-выборкам: математическое ожидание $(\tau_{20}) =$ = 93,603 МПа (обозначено на рис. 2 тонкой линией). Данное значение близко к среднему по исходной выборке (93,61 МПа).

Для построения α (%) доверительных интервалов для среднего R значений средних располагают в вариационный ряд. Индексы членов вариационного ряда (LOW — нижний и UP — верхний), ограничивающих доверительный интервал α [$\alpha \in (0, 1)$], определяются из выражений:

$$\text{LOW} = \text{целая часть}\left[\frac{1-\alpha}{2}R\right], \quad (3)$$

$$\text{UP} = \text{целая часть}\left[\frac{1+\alpha}{2}R\right], \quad (4)$$

которые для $R = 100$ и $\alpha = 0{,}9$ составят: LOW = 5 и UP = 95. Формулы (3), (4) справедливы также и для других случаев построения доверительных интервалов. Члены вариационного ряда бутстреп τ_{20} с этими индексами ограничивают 90 %-й доверительный интервал для среднего. Границы бутстреп показаны пунктирными линиями на рис. 2. Здесь же для сравнения жирными линиями отмечены доверительные интервалы, построенные по формулам математической

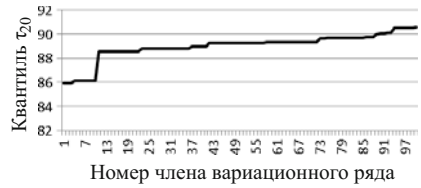


Рис. 4. Вариационный ряд значений 10 %-ных процентилей τ_{20} (МПа)

статистики по критерию Стьюдента [9]. Видно, что доверительные интервалы близки.

Приведенный выше пример носил ознакомительный характер. Нас же интересуют доверительные интервалы для процентилей. Вернемся к примеру случайной исходной выборки τ_{20}. Рассмотрим построение $\alpha = 0{,}95$ доверительных интервалов процентиля $\alpha = 10$ %.

В программном комплексе [10], который использовали для моделирования бутстреп и построения графиков в данной работе, приводятся несколько уточненных алгоритмов оценки процентилей. По умолчанию использовали алгоритм программы № 3. Для построения B-базиса по каждой из R (в данном примере $R = 100$) бутстреп-выборок вычисляли 10 %-ную процентиль $Q(0{,}1)$. На рис. 3 показано распределение процентили $Q(0{,}1)$ на нормальной вероятностной бумаге (теоретические квантили нормального распределения показаны по горизонтали). График существенно отклоняется от прямой линии, что свидетельствует о неправомочности описания распределения процентилей нормальным законом.

В несколько другой форме, возможно, более подходящей для понимания алгоритма, это же распределение показано на рис. 4.

Значения индексов вариационного ряда (см. рис. 4) для определения B-базиса определяются по формулам (3), (4). Но поскольку для $\alpha = 0{,}95$ при $R = 100$ индексы получаются не целыми, то возьмем значения для индексов 2 и 3 и вычислим их среднее. В данном случае оно составляет 85,9 МПа, что согласуется со значением 85,6 МПа, оцененным по формулам (1), (2). Преимуществом оценки с применением бутстреп-моделирования является их большая интуитивная понятность, а также свойство робастности.

Для увеличения точности оценок далее в исследовании использовали число бутстреп-выборок $R =$ = 1000. Основные статистические характеристики и

Таблица 3. Данные по прочности на растяжение $\sigma_в$, МПа, препрега марки HexPlay

Номер поставки	Среднее	Среднеквадратическое отклонение	10 %-й процентиль	*B*-базис	
				бутстреп	[2]
7	3013,3	142,6	2817,0	2789	2693
8	2962,5	84,9	2850,5	2818	2780
9	2719,3	154,6	2512,2	2580	2361
10	2848,9	172,3	2630,2	2580	2463
11	2729,7	134,7	2579,3	2501	2403

значения *B*-базисов для выборок случайных значений прочности на растяжение $\sigma_в$ (МПа) для пяти поставок приведены в табл. 3. Здесь представлены *B*-базисы, построенные по предлагаемому методу и по формулам (1), (2). Незначительные расхождения значений, возможно, объясняются несоответствием распределений случайных величин нормальному закону, что предполагается в методе построения по формулам (1), (2). В этом смысле метод, основанный на моделировании бутстреп, возможно, является более надежным.

Поскольку число элементов в выборках невелико ($n \approx 30$), что характерно для имеющихся в распоряжении исследователей данных по прочности углепластиков, по исходной выборке по разработанному методу, как и по формулам (1), (2), построить доверительные интервалы для 1 %-й процентили (А-базиса) не представляется возможным. Для построения *A*-базиса по выборкам малого размера, возможно, потребуется разработка метода оценки базиса с экстраполяцией распределений по некоторым известным законам распределений. На основании анализа литературы по вопросам распределения прочности композиционных материалов и на основании результатов авторов [3] возможно использовать следующие законы: 1) нормальный; 2) двухпараметрический Вейбулла; 3) логарифмически-нормальный.

Таким образом, разработан метод для построения доверительных интервалов для процентилей случайной выборки в непараметрической постановке с использованием моделирования бутстреп. На примере выборок по значениям прочности некоторых поставок продукции показано, что значения нижней границы 95 %-го доверительного интервала 10 %-й процентили прочности (*B*-базис), полученные по формулам [2] и при моделировании бутстреп, близки. Представляет интерес дальнейшее исследование возможности применения статистического бутстрепа для анализа точности экспериментально полученных прочностных характеристик высокотехнологичной продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Смердов А. А., Думанский А. М., Таирова Л. П.** Комплексные экспериментальные исследования деформативных и прочностных свойств композитов для отсеков и обтекателей ракет-носителей / Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2012. С. 124 – 136.
2. Composite Materials Handbook - 17 (CMH-17). SAE International on behalf of CMH-17, Wichita State University, March 2012. Chapter 8. Statistical Method. P. 552 – 712.
3. **Лисаченко Н. Г., Попов А. Г., Гадолина И. В.** Анализ стабильности прочностных свойств современных углепластиков: сб. тр. конференции / Деформирование и разрушение композиционных материалов DFCMS-2016. ИМАШ РАН, Москва, Россия, 18 – 20 октября 2016 г. С. 74 – 76.
4. **Диаконис П., Эфрон Б.** Статистические методы с интенсивным использованием ЭВМ / В мире науки. 1983. № 7. С. 60 – 73.
5. **Адлер Ю. П., Гадолина И. В., Ляндрес М. Н.** Бутстреп-моделирование при построении доверительных интервалов по цензурированным выборкам / Заводская лаборатория. 1987. Т. 53. № 10. С. 90 – 94.
6. **Орлов А. И.** Эконометрика: Учебник. — М.: Экзамен, 2002. — 576 с.
7. **By Yvonne H. S., Lee S.** Iterated smoothed bootstrap confidence intervals for population quantiles / The Annals of Statistics. 2005. Vol. 33. N 1. P. 437 – 462.
8. **Вешняков Б. В., Кибзун А. И.** Применение метода бутстрепа для оценивания функции квантили / Автоматика и телемеханика. 2007. Вып. 1. С. 46 – 60.
9. **Степнов М. Н., Зинин А. В.** Прогнозирование характеристик материалов и элементов конструкций. — М.: Инновационное машиностроение, 2016. — 391 с.
10. Core Team (2014). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL http://www.R-project.org.

REFERENCES

1. **Smerdov A. A., Dumanskii A. M., Tairova L. P.** A comprehensive experimental study of the deformation and strength properties of composites for compartments and fairings of launch vehicles / Vestnik MGTU im. N. É. Baumana. Ser. Mashinostr. 2012. P. 124 – 136 [in Russian].
2. Composite Materials Handbook - 17 (CMH-17). SAE International on behalf of CMH-17, Wichita State University, March 2012. Chapter 8. Statistical Method. P. 552 – 712.
3. **Lisachenko N. G., Popov A. G., Gadolina I. V.** The analysis of the stability of the strength properties of modern carbon fiber reinforced plastics: proc. of the conf. / Deformation and fracture of composite materials DFCMS-2016. IMASh RAN, Moscow, Russia, October 18 – 20, 2016. P. 74 – 76 [in Russian].
4. **Diaconis P., Efron B.** Computer-intensive method in Statistic / Sci. American. 1983. Vol. 248. N 5. P. 116 – 131.
5. **Adler Yu. P., Gadolina I. V., Lyandres M. N.** Bootstrap-modeling for confidence-interval building for censored sets / Zavod. Lab. 1987. Vol. 53. N 10. P. 90 – 94 [in Russian].
6. **Orlov A. I.** Econometry. — Moscow: Ékzamen, 2002. — 576 p. [in Russian].
7. **By Yvonne H. S., Lee S.** Iterated smoothed bootstrap confidence intervals for population quantiles / The Annals of Statistics. 2005. Vol. 33. N 1. P. 437 – 462.
8. **Veshnyakov B. V., Kibzun A. I.** Application of bootstrap method for quantile function estimation / Avtomat. Telemekh. 2007. Issue 1. P. 46 – 60 [in Russian].
9. **Stepnov M. N., Zinin A. V.** Prediction of materials and machins parts characteristics. — Moscow: Innovatsionnoe mashinostroenie, 2016. — 391 p. [in Russian].
10. Core Team (2014). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL http://www.R-project.org.

Юбилей Jubilee

Евгений Михайлович МОРОЗОВ

(к 90-летию со дня рождения)

E. M. Morozov *(to the 90th anniversary)*

10 декабря 2017 г. исполнется 90 лет Евгению Михайловичу Морозову — профессору МИФИ, доктору технических наук, Заслуженному деятелю науки РФ.

Е. М. Морозов олицетворяет целую эпоху становления и развития механики разрушения в нашей стране. Он является пионером в использовании вариационных методов в механике разрушения применительно к расчету докритического роста трещин и критических состояний тел с трещинами, автором «метода сечений» для инженерной оценки коэффициента интенсивности напряжений и оригинальной критериальной концепции предела трещиностойкости, аналога обычного предела прочности, но в применении к образцам с трещиной. Предел трещиностойкости, с одной стороны, представляет собой механическую характеристику материала, а с другой — позволяет с помощью диаграммы трещиностойкости проводить расчеты несущей способности элементов конструкций с трещинами. В этой диаграмме отражена идеология, на которой базируются двухкритериальные подходы, совмещающие в себе хрупкие и вязкие состояния рассчитываемого элемента. Научная деятельность Евгения Михайловича отражена в четырнадцати монографиях (две из которых изданы за рубежом) и более чем в двухстах научных публикациях.

Е. М. Морозов в 1964 г. создал первый в нашей стране учебный курс «Механика разрушения», который вошел в учебный план кафедры физики прочности МИФИ. Он же написал и первые учебные пособия по механике разрушения.

На протяжении более десяти лет Е. М. Морозов приказом Минвуза СССР назначался председателем ГЭК по специальности «Механика» на механико-математическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова.

Под председательством Е. М. Морозова в течение 17 лет при МДНТП действовал уникальный ежемесячный семинар «Проблемы разрушения металлов», на котором выступали специалисты в области механики разрушения, для многих из них семинар стал путевкой в большую науку.

В недрах семинара при МДНТП возникла плодотворная идея создания при Госстандарте СССР комиссии по стандартизации в области механики разрушения, в рамках которой при непосредственном участии Е. М. Морозова созданы все нормативные национальные документы (включая ГОСТ 25-506–85) по методам определения характеристик трещиностойкости. Оригинальные научные достижения нашли свое отражение и в ряде отраслевых документов по оценке остаточного ресурса.

По инициативе Е. М. Морозова было переведено на русский язык большинство известных книг по механике разрушения, в том числе и самая первая из них — «Прикладные вопросы вязкости разрушения». Евгений Михайлович нередко выступал в качестве титульного редактора и автора содержательных предисловий.

С 1951 г. по сей день Евгений Михайлович работает на кафедре физики прочности МИФИ, которая во многом благодаря его усилиям превратилась из кафедры сопротивления материалов в кафедру, выпускающую специалистов по механике деформирования и разрушения материалов. Под его руководством долгое время успешно функционировала научная группа по созданию программных МКЭ-комплексов для расчетов параметров механики разрушения упругопластических тел.

Е. М. Морозов — лауреат премии Совета Министров СССР, академик Санкт-Петербургской АН по проблемам прочности, включен по разным номинациям и нескольким изданиям в книги: Who's Who (Великобритания), Marquis Who's Who (США), «Кто есть кто в России».

Евгений Михайлович остается членом Научного совета РАН по механике деформируемого твердого тела, Межгосударственного координационного совета по физике прочности и пластичности, диссертационного совета. Он, как и прежде, выступает оппонентом кандидатских и докторских диссертаций.

С журналом «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» Евгения Михайловича связывает более чем 45-летнее сотрудничество. Он внес огромный вклад в развитие отдела «Методы механических испытаний» (теперь «Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность»).

Долголетию Е. М. Морозова способствует его спортивный образ жизни, позволяющий постоянно находиться в движении. В свои 90 лет Евгений Михайлович полон жизненной энергии и идей.

Редколлегия и редакция журнала поздравляют Евгения Михайловича Морозова с юбилеем и желают ему здоровья, реализации всех планов, жизненных удач, счастья и радости.