

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 5

2018
Том 84

Основан в январе 1932 г.

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Мубаракова Л. Р., Будников Г. К.** Хроматографические методы в анализе продуктов бытовой химии и косметических средств на содержание ПАВ. 5
- Вячеславов А. В., Малинкина Ю. Ю., Бичаев В. Б., Титова А. Д., Ермолаева Т. Н.** Анализ коррозионно-стойких титановых сплавов, легированных рутением, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. 14
- Созин А. Ю., Котков А. П., Гришнова Н. Д., Аношин О. С., Скосырев А. И., Архипцев Д. Ф., Чернова О. Ю., Сорочкина Т. Г.** Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава высокочистого моносилана, полученного из силицида магния 20

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Матвеева О. П., Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М.** Исследование кинетики сорбционных процессов в металлогидридных парах. 27
- Аксенов О. И., Орлова Н. Н., Кабанов Ю. П., Аронин А. С.** Измерение петель гистерезиса микропроводов, зафиксированных в растянутом состоянии, с помощью вибрационной магнитометрии 32
- Хрипушин В. В., Мокшина Н. Я., Пахомова О. А.** Оценка качества порошковых материалов для 3D-печати на основе полиамида-12. 36

Обмен опытом

- Мокрицкий Б. Я., Усова Т. И., Ершова Т. Б., Мокрицкая Е. Б.** Использование видеоизмерительных машин для исследования трещин в материалах с малой отражательной способностью 41

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Григоренко В. Б., Морозова Л. В.** Особенности разрушения метизов из стали 30ХГСА 45
- Москвичев Е. В., Еремин Н. В.** Экспериментальные исследования физико-механических свойств материала литой изоляции токопровода . . . 55
- Маркочев В. М.** О математическом обобщении формулы С. Я. Яремы . . 60

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Орлов А. И.** Многообразие моделей регрессионного анализа (обобщающая статья). 63
- Лисаченко Н. Г., Попов А. Г., Думанский А. М.** Принятие решений при расчете статистически обоснованных характеристик полимерных композиционных материалов на этапе анализа выбросов 74

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», 2018

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 тор-
говой маркой ООО “ТЕСТ-ЗЛ”. Все права охраня-
ются законом.

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,

проф.

В. А. ЖУКОВА (Испания),

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,

проф.

Д. Н. МУРАВЬЕВ (Испания),

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

Зам. главного редактора

М. Е. НОСОВА,

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 20.05.2018

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 чл.-корр. РАН 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 чл.-корр. РАН 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 чл.-корр. РАН Д. А. НОВИКОВ

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук Л. К. ИСАЕВ

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

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

№ 5 2018
VOL. 84

Published since 1932

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

CONTENTS

SUBSTANCES ANALYSIS

- Mubarakova L. R., Budnikov G. K.** Chromatographic methods in analysis of household chemicals and cosmetics for the presence of surface active substances 5
- Vyacheslavov A. V., Malinkina Yu. Yu., Bichaev V. B., Titova A. D., Ermolaeva T. N.** Analysis of corrosion-resistant titanium alloys doped with ruthenium by ICP-AES 14
- Sozin A. Yu., Kotkov A. P., Grishnova N. D., Anoshin O. S., Skosyrev A. I., Arhiptsev D. F., Chernova O. Yu., Sorochkina T. G.** Chromato-mass-spectrometric study of the impurity composition of high-purity monosilane obtained from magnesium silicide 20

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Matveeva O. P., Patrikeev Yu. B., Filyand Yu. M.** Study of sorption kinetics in metal hydride pairs 27
- Aksenov O. I., Orlova N. N., Kabanov Yu. P., Aronin A. S.** Measurements of hysteresis loops of the microwires fixed in stretched state using the vibration magnetometry 32
- Khripushin V. V., Mokshina N. Ya., Pakhomova O. A.** A method for assessing the quality of powder materials for 3D printing based on polyamide-12 36
- Exchange of Experience**
- Mokritskii B. Ya., Usova T. I., Ershova T. B., Mokritskaya E. B.** Results of using video measuring machines in the study of cracks in the materials having a low reflectance 41

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Grigorenko V. B., Morozova L. V.** Features of fracture of metal items (hardware) made of steel 30KhGSA 45
- Moskvichev E. V., Eremin N. V.** Experimental studies of the physical and mechanical properties of cast-resin insulation material of busbar system 55
- Markochev V. M.** On the mathematical generalization of S. Ya Yarema formula 60

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Orlov A. I.** Diversity of the models for regression analysis (generalizing article) 63
- Lisachenko N. G., Popov A. G., Dumanskii A. M.** Decision-making in calculation of the statistically valid properties of polymer composite materials at the stage of outlier analysis 74

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnostics materialov".
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.Diagnostics materialov", 2018

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.

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,

Prof.

V. A. ZHUKOVA (Spain),

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,

Prof.

D. N. MURAVIEV (Spain),

Corresponding Member of RAS

D. A. NOVIKOV,

Deputy Editor-in-Chief

M. E. NOSOVA,

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 20.05.2018
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, Corresponding Member of RAS 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 Mathematical Sciences **M. N. Filippov**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

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

Subeditor G. R. SHUMKIN

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества**Substances analysis**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-5-13

УДК (UDC) 543.062

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИЗЕ ПРОДУКТОВ
БЫТОВОЙ ХИМИИ И КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ
НА СОДЕРЖАНИЕ ПАВ**© **Лилия Ринатовна Мубаракова^{1,2}, Герман Константинович Будников¹**¹ Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия; e-mail: Herman.Budnikov@kpfu.ru² АО «Нэфис Косметикс», г. Казань, Россия; e-mail: mubarakova.1990@mail.ru*Статья поступила 2 октября 2017 г.*

Рассмотрена классификация ПАВ, входящих в состав моющих средств, по диссоциации функциональной заряженной группы в водной среде. ПАВ представляют собой многокомпонентные смеси сложного состава, состоящие из гомологов ПАВ и примесей исходных веществ. Покомпонентный анализ этого вида сырья, являющийся трудоемкой аналитической задачей, проводят в основном с применением методов хроматографии. В зависимости от строения и специфики аналита применяют газовую (ГХ) и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), часто в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС, ВЭЖХ/МС), а также тонкослойную хроматографию (ТСХ). В статье приведен обзор исследований в данной области за последние 10 лет. Наиболее распространенным методом исследования ПАВ является ВЭЖХ. Этот метод позволяет идентифицировать и определять нелетучие аналиты как с малой, так и с большой молекулярной массой, при этом в большинстве случаев нет необходимости в предварительной дериватизации. При использовании метода ГХ необходим перевод аналита в летучие соединения, что значительно усложняет этап пробоподготовки. Однако этот метод дает возможность получить полное разделение гомологов и изомеров многих ПАВ. В сочетании с МС возможно получение конкретных структурных фрагментов молекул ПАВ. Метод ТСХ в основном используют для групповой идентификации ПАВ. Рассмотренные исследования были направлены на разработку новых и модификацию существующих методик; поиск оптимальных условий хроматографирования, дериватирующих агентов, разделительных колонок и т.д.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; газовая хроматография; высокоэффективная жидкостная хроматография; хромато-масс-спектрометрия; бытовая химия; косметическая продукция.

**CHROMATOGRAPHIC METHODS IN ANALYSIS OF HOUSEHOLD CHEMICALS
AND COSMETICS FOR THE PRESENCE OF SURFACE ACTIVE SUBSTANCES**© **Liliya R. Mubarakova^{1,2}, German K. Budnikov²**¹ Kazan Federal University, Kazan, Russia; e-mail: Herman. Budnikov@kpfu.ru² JSC "Nefis Cosmetics", Kazan, Russia; e-mail: mubarakova.1990@mail.ru*Submitted October 2, 2017.*

Classification of the surfactants being a part of detergents by dissociation of their functional charged group in an aqueous medium is considered. Surfactants are complex multicomponent mixtures consisting of homologues of surfactants and impurities of starting materials. An exploratory analysis of this type of raw material, which is a laborious analytical task, is carried out mainly by chromatographic methods. Gas chromatography (GC), high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography in combination with mass spectrometry (GC-MS), high performance liquid chromatography in combination with mass spectrometry (HPLC-MS) and thin layer chromatography (TLC) are used depending on the structure and specificity of the analyte. A review of the research data in this field over the past 10 years is presented. HPLC is the most common method for studying surfactants. This method allows quantitative and qualitative determination of non-volatile analytes with both small and large molecular weights without preliminary derivatization. When using the GC method, the analyte must be converted to volatile compounds, which considerably complicates the stage of sample prepara-

tion. However, this method makes it possible to obtain a complete separation of the homologs and isomers of many surfactants. In combination with MS, it is possible to obtain specific structural fragments of the surfactant molecules. TLC method is widely used for qualitative determination and separation of surfactants. This method is mainly used for group identification of surfactants. The studies thus considered were aimed at developing new and modifying existing methods; search for optimal chromatographic conditions, derivatizing agents, separation columns, etc.

Keywords: surfactants; gas chromatography; high performance liquid chromatography; mass-spectrometry; household chemicals; cosmetic products..

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) относятся к основным сырьевым материалам в производстве продуктов бытовой химии и косметических средств. Помимо этого, ПАВ входят в состав вытесняющих агентов для повышения нефтеотдачи пласта, их широко используют в качестве диспергаторов минералов, антистатиков, ингибиторов коррозии, стабилизаторов эмульсий и пен и т.д. Общий объем производства ПАВ в мире достиг 20 млн т в год [1] и имеет тенденцию к увеличению. Широкое применение ПАВ объясняется большим разнообразием химического строения, характеризующего их амфифильные свойства. Молекулы ПАВ состоят из гидрофильной полярной главной группы (заряженной или незаряженной) и гидрофобного неполярного углеводородного хвоста, в связи с чем могут растворяться в полярных и неполярных жидкостях, обладают способностью формировать мицеллы, адсорбироваться на границах раздела фаз и уменьшать поверхностное натяжение.

Классификация ПАВ, используемых при производстве товаров бытовой химии и косметических средств

Классификация ПАВ основана на физических свойствах молекул или заряженности функциональных групп. Наиболее часто ПАВ квалифицируют по характеру их диссоциации в водной среде (неионные, анионные, катионные, амфотерные), а также по способности к ассоциации в объеме жидкой фазы (истинно растворимые и коллоидные) и по молекулярной массе (низкомолекулярные с $MM < 400$, высокомолекулярные с $MM \approx 2000 - 20\,000$).

Анионные, или анионактивные, ПАВ (АПАВ) при растворении в воде образуют отрицательно заряженные ионы с длинной углеводородной цепочкой (органические анионы) и обычный катион. АПАВ являются активными ингредиентами пеномоющих средств, которые обеспечивают высокое пенообразование даже в жесткой воде.

Для производства АПАВ наиболее часто используют следующее сырье, образующее гидрофобную часть:

длинноцепочечные спирты (линейные и разветвленные);

линейные олефины с концевым или внутренним положением двойной связи и разветвленные олефины;

алкилбензолы, алкилнафталины и другие алкилированные ароматические соединения;

линейные парафины;

жирные кислоты и их производные (метилвые эфиры, глицериды, алканоламиды);

этоксилаты спиртов и алкилфенолов.

Для получения конечной амфифильной структуры применяют сульфидирующие/сульфатирующие, фосфорилирующие реагенты, этиленоксид, малеиновый ангидрид, монохлоруксусную кислоту, щелочь, триэтаноламин и многие другие вещества [2].

В производстве продуктов бытовой химии и косметических средств одной из наиболее распространенных групп синтетических АПАВ являются соли сложных эфиров серной кислоты — алкилсульфаты и алкилэтоксисульфаты. Алкилсульфаты ($C_nH_{2n+1}OSO_3N$) получают сульфатированием насыщенных или ненасыщенных первичных высших спиртов с последующей нейтрализацией щелочью или триэтаноламином. Сульфатирование заключается во взаимодействии (этерификация) первичного спирта с серной или хлорсульфоновой кислотой, олеумом или серным ангидридом, в результате чего происходит присоединение к спирту группы $-SO_3H$. Эти ПАВ обладают высокой поверхностной активностью, пенообразующей и диспергирующей способностью. Алкилсульфаты применяют в косметике как активные диспергаторы, солюбилизаторы, смачиватели, флотореагенты, они также входят в состав средств для очистки и травления твердых поверхностей как смачиватели, гидротропы и синергетики. Однако такие ПАВ проявляют низкую устойчивость в жесткой воде, вызывают раздражение кожи и умеренно токсичны. В косметических рецептурах пеномоющих средств чаще всего из группы алкилсульфатов используют лаурилсульфат натрия и лаурилсульфат триэтаноламина.

Введение в молекулу алкилсульфата этокси-группы ($-CH_2-CH_2O-$) приводит к достижению более мягкого дерматологического воздействия. Такие ПАВ называют сульфэтоксилатами. Общая формула сульфэтоксилатов —

$[\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]\text{SO}_3\text{Na}$, где R — углеводородный радикал, а $n = 2 - 4$. Их моющая способность, растворимость и пенообразование в меньшей степени зависят от жесткости воды. Получают их сульфатированием алкилполиэтиленгликолевых эфиров с последующей нейтрализацией щелочью [3]. Наиболее широко применяется оксиэтилированный лаурилсульфат натрия (лаурилэтоксисульфат натрия), реже — оксиэтилированные лаурилсульфаты магния и аммония.

Следующая большая группа крупнотоннажных АПАВ — алкилбензолсульфонаты и другие алкиларилсульфонаты. Эти ПАВ получают в две стадии — алкилирование ароматического углеводорода и сульфирование [4, 5]. В молекуле сульфонатов — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Na}^+$ — атом серы присоединяется к атому углерода алкильного радикала. Это придает сульфонатам более высокую стойкость к гидролизу. Линейные алкилбензолсульфонаты предпочтительней, чем разветвленные, что связано с их лучшей биоразлагаемостью. Алкиларилсульфонаты в зависимости от своей структуры используются как солибилизаторы, смачиватели и эффективные диспергаторы. Одним из их основных недостатков является недостаточная устойчивость в жесткой воде.

В качестве АПАВ широко применяют продукты, полученные с использованием α -олефинов $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$. Альфа-олефинсульфонаты представляют собой не индивидуальный продукт, а смесь алкенсульфонатов (около 60 – 65 %) и гидроксисульфонов (около 30 – 40 %). Олефинсульфонаты получают в четыре стадии: сульфирование олефинов, выдерживание сульфомассы, нейтрализация щелочью и гидролиз [4]. Сдерживающим фактором широкого промышленного производства ПАВ данного вида является цветность готового продукта, вынуждающая вводить стадию отбеливания или очистки. Альфа-олефины обладают хорошей пенообразующей способностью, не столь чувствительны к жесткости воды. Они входят в состав жидкого мыла, пен для ванн, чистящих средств различного назначения.

Следующий вид АПАВ — ацилизетионаты с общей формулой $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ — получают прямой конденсацией изетионата натрия с жирными кислотами или хлорангидридами кислот. Ацилизетионаты устойчивы в жесткой воде, мягко воздействуют на кожу, образуют высокую пену и хорошо биоразлагаемы. Эти АПАВ вводят в кусковые мыла как диспергаторы кальциевого мыла [6].

В производстве косметической продукции широко применяют сульфосукцинаты — сложные моно- и диэфиры сульфоянтарной кислоты. Промышленно важные сульфосукцинаты получают из жирных кислот, алканоламидов жирных

кислот, а также этоксилов алкилфенолов или жирных и низших спиртов, таких как бутиловый, гексиловый и 2-этилгексиловый [7].

Существует еще одно технологическое направление развития химии ПАВ — это модификация натуральных масел, например, кокосового, оливкового или касторового. Методом сульфатирования натурального масла с последующей нейтрализацией получают смесь жирных кислот, в структуре которых гидроксильная группа заменена на сульфогруппу (сульфатированное касторовое масло).

Еще одна группа мягких АПАВ — криптоанионные полиэтоксикарбоксилаты $\text{R}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{COONa}$ — обладают хорошими солибилизирующими способностями, особенно в отношении растительных и эфирных масел. Полиалкокарбоксилаты совместимы с катионными ингредиентами. Такие АПАВ применяют в гелях и молочке для снятия макияжа.

Катионные, или катионоактивные, ПАВ (КПАВ) при растворении в воде образуют положительно заряженные ионы (органические катионы) и низкомолекулярный анион. Катионные ПАВ значительно реже используют в производстве косметических средств из-за жесткого воздействия на кожу, в основном они входят в состав ополаскивателей, кондиционеров, бальзамов для волос и средств для укладки. Многие КПАВ используют как ингибиторы коррозии, диспергаторы минеральных суспензий, флотореагенты.

КПАВ получают на основе аминов и четвертичных аммониевых оснований. По типу полярной группы КПАВ делят на алкиламины, этоксилаты аминов, алкилимидазолины и четвертичные аммониевые соединения. Почти 90 % всех катионных ПАВ представляют собой четвертичные аммониевые основания [2]. Их получают метилированием первичных или вторичных жирных аминов. Все четвертичные аммониевые соединения проявляют биоцидные и фунгицидные свойства, в особенности по отношению к грамположительным бактериям [8]. К данной группе ПАВ относятся цетилтриметиламмоний хлорид, дицетилдиметиламмоний хлорид. Аминоксиды составляют группу ПАВ, классифицируемых либо как катионные, либо как бетаины, в зависимости от pH среды. Промышленно важными представителями группы являются стеарил-, лаурил-, кокоамидодиметиламиноксиды. Эти ПАВ проявляют мягкость по отношению к коже и широко используются в качестве детергентов в средствах для мытья посуды, шампунях и мылах. Аминоксиды гигроскопичны, не склонны выступать в роли окислителей и устойчивы в смесях с другими ПАВ [9].

В состав кондиционирующих шампуней, кондиционеров, бальзамов и лаков для волос входят катионные полимеры, которые получили общее название «поликвартениумы». Данные соединения содержат функциональную группу $-N^+R_4$, где R — углеводородный радикал. Поликвартениумы уменьшают статическое электричество, облегчают расчесывание волос, придают им объем за счет образующейся полимерной пленки [3].

Неионогенные, или неионные, ПАВ (НПАВ) содержат оксиэтильную или окипропильную группу. При растворении неионных ПАВ в воде не происходит образования ионов. В зависимости от выбранной основы для получения эфиров НПАВ разделяют по строению:

оксиэтилированные спирты;
оксиэтилированные жирные кислоты;
оксиэтилированные масла;
оксиэтилированные алкилфенолы;
оксиэтилированные амиды;
оксиэтилированные сорбитаны;
оксиэтилированные алкиламины;
сополимеры этиленоксида и пропиленоксида (полимерные ПАВ);

полигидроксисоединения — эфиры гликоля, глицерина, гликозидов и полигликозидов, сахарозы [3].

НПАВ обладают слабым раздражающим действием на кожу и широко применяются в составе косметических средств в качестве смачивателей, диспергаторов, солюбилизаторов. Доля НПАВ в общем объеме производства ПАВ составляет 20 %. Оксиэтилированные спирты используют как компоненты моющих и чистящих средств для низкотемпературной стирки, смачиватели, диспергаторы и солюбилизаторы липофильных веществ.

Сложные эфиры жирных кислот и глицерина (например, моно- и диглицериды насыщенных жирных кислот $C_{12} - C_{18}$, олеиновой и линолевой кислот) широко применяются в косметике как добавки, придающие перламутровый оттенок, и стабилизаторы пены, а в пищевой промышленности — как пищевые эмульгаторы и загустители.

Алкилоламиды входят в состав моющих и чистящих средств, шампуней, средств для ванн и душа в качестве загустителей, стабилизаторов пены, также они улучшают совместимость АПАВ с кожей. Однако в последнее время использование диэтаноламидов в производстве косметикогигиенических средств снизилось, что связано с их предполагаемой ролью в образовании канцерогенных нитрозоаминов, особенно в присутствии выделяющих формальдегид консервантов.

Существует ряд НПАВ, классифицируемых как псевдокатионные неионогенные ПАВ, по-

скольку в определенных условиях данные соединения частично находятся в катионной форме. Представителями этого класса являются N-оксиды длинноцепочечных третичных аминов, оксиды третичных фосфиноксидов, алкилметилсульфоксиды и алкилгидроксиэтилсульфоксиды, длинноцепочечные имидазолины.

Аминоксиды применяют при производстве моющих средств как пенообразователи, стабилизаторы пены и загустители. Алкилимидазолины известны как эмульгаторы, антистатики, ингибиторы коррозии.

Амфотерные поверхностно-активные вещества (АмфПАВ) содержат функциональные группы, способные нести и отрицательный, и положительный заряд. Преобладание тех или иных свойств зависит от pH среды. АмфПАВ обладают очень мягким дерматологическим воздействием, они нивелируют недостатки анионных ПАВ и пригодны для мытья даже самых маленьких детей. Кроме того, они могут работать в очистителях щелочного характера, служить пенообразователями, эмульгаторами и антистатиками. Сами по себе амфотерные соединения подразделяются на амфолиты и бетаины. В структуре амфолитов, например, аминокислот, присутствует как минимум один кислый протон. В отличие от амфолитов, бетаины не имеют подвижного протона и являются истинно амфотерными, превращаясь в КПАВ в сильнокислой среде. Амфолиты получают взаимодействием жирных аминов с хлоруксусной кислотой либо аминов с акриловой кислотой. Однако амфолиты не получили широкого применения. Бетаины, проявляющие устойчивость к жесткой воде, низкую токсичность, мягкость по отношению к коже, хорошие пенообразующие и моющие свойства, используют в производстве средств личной гигиены.

Сырьем для производства ПАВ служат фракции нефти, природные масла и жиры, поэтому ПАВ представляют собой сложные по составу многокомпонентные смеси, состоящие из гомологов ПАВ и примесей исходных веществ. Покомпонентный анализ этого вида сырья является трудоемкой аналитической задачей. Для ее решения используют различные методы: титриметрию, спектрофотометрию, капиллярный электрофорез, хроматографию, электрохимические методы. На сегодняшний день основными методами анализа ПАВ при производстве товаров бытовой химии и косметических средств являются двухфазное и потенциометрическое титрование, гравиметрия и спектрофотометрия. Применение этих методов объясняется их простотой, дешевизной и возможностью в ряде случаев определить класс ПАВ. Однако эти методы имеют следующие недостатки: неселективность по отноше-

нию к отдельным представителям ПАВ, неточность определения в связи с присутствием различных мешающих веществ, отсутствие возможности оценить гомологическое распределение в сырье ПАВ. Таким образом, при помощи этих методов невозможно провести индивидуальную идентификацию ПАВ в сырье и готовой продукции. Для разделения и идентификации каждого отдельного компонента в смеси ПАВ и в готовой продукции предпочтительными являются хроматографические методы — газовая хроматография (ГХ) или высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) в сочетании с различными типами детектирования.

Высокоэффективная жидкостная хроматография

В настоящее время наиболее широко используемым методом для разделения и анализа ПАВ и продукции на их основе является ВЭЖХ. Метод позволяет идентифицировать и определить нелетучие аналиты как с малой, так и с большой молекулярной массой, при этом в большинстве случаев нет необходимости проводить предварительную дериватизацию. Для хроматографических разделений ПАВ и продуктов их распада часто используют обращенно-фазовые колонки RP-18 [10, 11] и RP-8 [12, 13]. В целях разделения ряда различных ПАВ авторы статьи [14] рекомендуют использовать колонку Acclaim® (Dionex Corp., США). Эта колонка является высокоселективной, позволяет проводить разделение КПАВ, НПАВ и АПАВ при одном определении и обеспечивает получение пиков хорошей формы, особенно для КПАВ. Авторы также добились улучшенного разделения этоксилированных ПАВ. Данная колонка применима для определения ПАВ в моющих средствах, кондиционерах для белья, шампунях и жидкостях для полоскания рта. Авторы статьи [15] установили, что использование тройных подвижных фаз ацетонитрил/метанол/вода позволяет существенно повысить эффективность разделения компонентов алкилэтоксисульфата натрия по сравнению с применением бинарных подвижных фаз ацетонитрил/вода и метанол/вода. В работе использовали колонки диаметром 4,6 мм, заполненные сорбентами Reduced Activity C18 и Spheri-5 Cyano (CN) с размером частиц 5 мкм. Для анализа был выбран метод обращенно-фазовой ВЭЖХ с добавлением в подвижную фазу перхлората натрия и фосфорной кислоты до значения pH 2,5. Авторы пришли к выводу, что использование колонки с сорбентом C18 обеспечивает наилучшее разделение компонентов сырья. Эта методика позволяет также определить природу исходного сырья по

выходу пика C13, который отсутствует в случае ПАВ, полученного из природного материала. В статье [16] предлагается использовать для определения АПАВ в моющих средствах сочетание методов ТСХ, ВЭЖХ и твердофазной экстракции. Авторами показано, что применение трехкомпонентных подвижных фаз состава ацетонитрил/метанол/вода позволяет повысить селективность и эффективность разделения компонентов ПАВ в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Относительная погрешность определения составила не более 3 %. Степень извлечения при твердофазной экстракции исследуемых АПАВ превышала 97 %.

Метод ВЭЖХ с УФ-детектированием и подвижной фазой нафталиндисульфат/ацетонитрил позволяет определять алкилсульфаты и алкилсульфонаты из моющих средств, попадающие в водную среду, на уровне концентрации $(0,25 - 1) \cdot 10^{-7}$ моль/л [17].

Условия хроматографирования подбирают в зависимости от конкретной задачи и специфики сырьевых компонентов. В некоторых случаях для улучшения разделения в подвижную фазу могут быть внесены добавки (ацетат аммония, триэтиламин), а также в качестве модификаторов могут быть использованы уксусная или муравьиная кислоты. Для определения этоксимеров нонилфеноловых полиэтоксилатов применяют аминокремнеземные или цианопропиловые нормально-фазовые колонки. В качестве подвижных фаз предпочтительно использовать неполярные растворители (гексан, хлороформ, изопропанол). Ряд исследователей использует для разделения этоксилированных ПАВ специфические подвижные фазы.

Хроматографическое разделение КПАВ чаще всего проводят, применяя обращенно-фазовую ВЭЖХ с подвижными фазами, содержащими неорганические соли.

Методом ВЭЖХ в сульфонатах α -олефинов и алкилбензолов контролируют содержание сульфонов, которые являются сильными кожными сенситизаторами: оно не должно превышать 5 ppm. Сами α -олефины могут быть определены методом обращенно-фазовой ВЭЖХ [18]. Для разделения линейных алкилбензолсульфонатов используют подвижные фазы вода/тетрагидрофуран, ацетонитрил либо метанол, содержащий ионный модификатор.

ПАВ некоторых классов, имеющие в своей молекулярной структуре ароматическое кольцо (например, линейные алкилбензолсульфонаты и нонилфенолполиэтоксилаты), идентифицируют методом ВЭЖХ в сочетании с УФ и флуоресцентным детектированием. УФ-детектор также применим для определения некоторых конкретных

катионных ПАВ, таких как хлориды бензалкония, а флуоресцентный детектор — для частичного разделения позиционных изомеров и получения информации об алкильной цепи линейных алкилбензолсульфонатов, попавших из моющих средств в объекты окружающей среды [19, 20]. Алифатические поверхностно-активные вещества из-за отсутствия у них способности к УФ-поглощению и флуоресценции необходимо подвергать дериватизации с использованием фенилизоцианата, нафтилизацианата и нафтилхлорида. При определении КПАВ также применяют метод ВЭЖХ с кондуктометрическим детектированием [21]. Применение метода ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС) обеспечивает чувствительное и селективное определение ПАВ, а также возможность одновременной идентификации аналитов нескольких классов по их молекулярной массе, времени удерживания и масс-спектрам.

Авторы статьи [22] разработали метод определения четвертичных аммониевых соединений в образцах твердых отложений и сточных вод. Аналит извлекали из образцов экстракцией по методу Сокслета и определяли методом ВЭЖХ-МС-МС. Общие пределы определения составляют от 0,6 до 3 мкг/кг для твердых отложений и от 2 до 5 мкг/кг для образцов сточных вод. В работе [23] представлена методика извлечения твердофазной экстракцией КПАВ бензалкония хлорида из осадочных отложений с последующим определением методом ЖХ/МС или МС/МС. Авторами установлено, что для наилучшего извлечения аналита оптимальной подвижной фазой является смесь ацетонитрил/вода (6:4 или 7:3). Разработанный метод обеспечивает предел обнаружения порядка субнг/г.

Газовая хроматография

Метод газовой хроматографии для анализа ПАВ используют значительно реже, чем ВЭЖХ. Это связано с необходимостью дериватизации для решения проблемы разделения или улетучивания пробы перед вводом в систему всех анионных и неионных соединений и их метаболитов с конкретными агентами. Однако этот метод имеет и некоторые преимущества: есть возможность достижения полного разделения гомологов и изомеров многих ПАВ на ГХ-колонках. Предпочтительным для однозначной идентификации аналита является сочетание газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ/МС). В данном случае идентификацию проводят путем измерения масс и отображения конкретных структурных фрагментов после их ионизации и разрыва. На сегодняшний день хромато-масс-спектрометрия

является интенсивно развивающимся методом анализа различных органических соединений. Известны работы зарубежных исследователей, посвященные определению анионных и неионных поверхностно активных веществ с использованием ГХ в сочетании с МС [24, 25]. Описаны результаты определения КПАВ в косметической продукции для волос с помощью ГХ/МС, токсичных компонентов в НПАВ и косметике с использованием твердофазной микроэкстракции из равновесной паровой фазы в сочетании с ГХ и ГХ/МС [26, 27].

Важным является анализ ПАВ еще на стадии производства, в особенности если в составе могут содержаться различные компоненты, негативно воздействующие и на потребителя, и на объекты окружающей среды. Авторы статьи [28] определяли монохлоруксусную кислоту (МХУК) в амидопропилбетаинах методом ГХ/МС. Синтез бетаинов происходит в результате кватернизации атома азота третичной аминогруппы диметиламинопропиламинов жирных кислот под действием МХУК или ее солей. МХУК — опасный алкилирующий агент, обладающий острой пероральной токсичностью. Содержание МХУК в бетаинах не должно превышать 20 мкг/г. Для достижения низких пределов обнаружения (порядка 0,5 мкг/г) необходимо проводить предварительное концентрирование. Разработанная методика включает получение метиловых эфиров МХУК под действием метанола в присутствии серной кислоты с последующей жидкостно-жидкостной экстракцией и хроматографирование. В качестве внутреннего стандарта применяли четыреххлористый углерод. Авторы использовали колонку НР-5 с неподвижной фазой 5 %-фенил-95 %-метилполисилоксан. Данная колонка подходит для определения фенолов, ароматических углеводородов, полиароматических соединений и т.д. Предложенные условия хроматографирования и пробоподготовки обеспечивают обнаружение МХУК при содержании ниже 20 мкг/г.

Авторы статьи [29] разработали рутинный метод ГХ/МС анализа смеси N,N-диметиламинопропиламинов жирных кислот кокосового и подсолнечного масел. Стадию дериватизации проводили в смеси ацетонитрил-изопропанол (1:1). В работе представлены основные масс-спектрометрические характеристики исследуемых образцов.

Алкилсульфаты и алкилэфирсульфаты исследуют методом газовой хроматографии после гидролиза соляной кислотой для выделения исходных спиртов или эфиров спиртов. Извлекаемые при этом образцы, содержащие до 7 моль оксида этилена, анализируют без перевода в какие-либо производные, а для образцов с более

высоким содержанием этоксилатов необходимо расщепление эфирных связей в этиленоксидной или пропиленоксидной цепи йодоводородной или бромоводородной кислотой. Для некоторых групп ПАВ в целях получения триметилсилильных производных в качестве дериватизирующего агента может использоваться N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид.

Тонкослойная хроматография

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) используют для исследования органических смесей с середины прошлого столетия. Метод достаточно прост, при этом очень эффективен и получил широкое распространение в различных областях науки, таких как фармакология, биология и медицина. Метод тонкослойной хроматографии имеет следующие преимущества: высокая чувствительность, универсальность, простота и минимум химических операций, дешевизна и доступность оборудования и материалов, оперативность, наглядность получаемых результатов и простота их интерпретации. Тем не менее метод ТСХ более применим для обнаружения и разделения ПАВ по классам (групповая идентификация).

В настоящее время ТСХ является одним из основных методов идентификации катионных и амфотерных ПАВ. В работе [30] представлено разделение АПАВ, КПАВ, НПАВ, АМФПАВ на пластинках кремнезема с детектированием при 254 и 366 нм с использованием воды и I_2 после проявления 95 %-ным C_2H_5OH .

Авторами статьи [16] установлено, что для групповой идентификации по классам ПАВ при использовании ТСХ-пластин «Сорбфил» в качестве подвижной фазы лучше использовать смесь хлороформ/изопропанол/метанол/аммиак в соотношении 10:10:5:2. Проявление пластины раствором пинакриптола желтого и последующее УФ облучение позволяют определить наличие АПАВ, а последующее проявление пластины реактивом Драгендорфа — выявить наличие ПАВ других классов.

Для определения аммониевых оснований методом ТСХ рекомендуется использовать силикагелевые пластины. Для проявления применяют различные соединения: пары йода, кислый голубой 158, нингидрин, серную кислоту, модифицированный реактив Драгендорфа.

В работе [32] использованы силикагелевые пластины с тетрагидрофураном в водной подвижной фазе для разделения КПАВ и НПАВ. Авторами установлено, что подвижная фаза тетрагидрофуран/вода в соотношении 6:4 является оптимальной для разделения хлорида цетилпи-

ридиния и полиоксиэтилена. Авторы изучили также влияние природы адсорбента (силикагель, оксид алюминия и кизельгур) на подвижность ПАВ. Результат исследований показывает, что силикагель обеспечивает наилучшее разделение КПАВ и НПАВ. Диоксид кремния проявляет слабобокислотные свойства, в связи с чем происходит обмен КПАВ на его поверхности, а незаряженные НПАВ мигрируют.

Работа [33] направлена на совместное применение потенциометрического титрования и тонкослойной хроматографии для идентификации и определения КПАВ и НПАВ. Авторы исследовали следующие растворители: пропанол, дихлорметан, этилацетат, хлороформ, ацетонитрил, бензол, тетрахлорметан, бутанол, гексан и изоамиловый спирт. Установлено, что лучшим растворителем при использовании адсорбента силикагеля 60 F254S является изоамиловый спирт. Использовали УФ-детектор ($\lambda = 254$ нм). Потенциометрическое титрование с применением различных ионоселективных электродов проводили для количественного анализа.

Таким образом, ПАВ представляют собой многокомпонентные смеси сложного состава. Покомпонентный анализ ПАВ, продуктов на их основе, сырья, используемого при производстве, является сложной аналитической задачей. Выбор метода анализа зависит как от природы аналита, так и от объекта анализа. Хроматографические методы наилучшим образом подходят для идентификации и определения ПАВ. Рассмотренные работы направлены на разработку новых и модификацию существующих методик; поиск оптимальных условий хроматографирования, дериватирующих агентов, разделительных колонок и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плетнев М. Ю., Колесникова Е. Н., Глухарева Н. А., Козырева Ю. Н. Поверхностно-активные вещества и композиции. — М.: Косметика и медицина, 2002. — 715 с.
2. Плетнев М. Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции: справочник. — М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. — 768 с.
3. Пучкова Т. В. Основы косметической химии. Базовые ингредиенты. Т. 1. — М.: ООО «Школа косметических химиков», 2017. — 304 с.
4. Stache H. W. Anionic Surfactants: Organic Chemistry. — NY: Marcel Dekker, 1995. — 720 p.
5. Шварц А., Перри Дж., Берч Дж. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. — М.: Издательство, 1960. — 556 с.
6. Плетнев М. Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. — М.: Химия, 1990. — 272 с.
7. Milne J. A. Industrial Applications of Surfactants II. — NY: Marcel Dekker, 1990. P. 405 – 443.
8. Richmond J. M. Cationic Surfactants: Organic Chemistry. — NY: Marcel Dekker, 1990. — 382 p.
9. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. — СПб.: Профессия, 2004. — 240 с.

10. **Lara-Martín P. A., Gómez-Parra A., González-Mazo E.** Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactants and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2006. Vol. 1137. N 2. P. 188 – 197.
11. **Bassarab P., Williams D., Dean J. R., et al.** Determination of quaternary ammonium compounds in seawater samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2011. Vol. 1218. N 5. P. 673 – 677.
12. **León V. M., González-Mazo E., Gómez-Parra A.** Handling of marine and estuarine samples for the determination of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids / *J. Chromatogr. A*. 2000. Vol. 889. N 1 – 2. P. 211 – 219.
13. **Merino F., Rubio S., Pérez-Bendito D.** Evaluation and Optimization of an On-Line Admicelle-Based Extraction-Liquid Chromatography Approach for the Analysis of Ionic Organic Compounds / *Anal. Chem.* 2004. Vol. 76. P. 3878 – 3886.
14. **Liu X., Pohl C.** A versatile column for surfactant analysis by HPLC / *American Lab.* 2005. Vol. 37. N 37. P. 27 – 30.
15. **Лобачев А. Л., Колотвин А. А.** Анализ алкилэтоксисульфата натрия методом ВЭЖХ / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2006. Т. 72. № 7. С. 18 – 22.
16. **Лобачев А. Л., Колотвин А. А.** Идентификация и количественное определение приоритетных анионных поверхностно-активных веществ в моющих средствах методами ТСХ и ВЭЖХ / *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. № 1. С. 89 – 98.
17. **Sanchez Martinez L. M., Aguilar Caballos M. P., Eremin S. A., Gomez Hens A.** Long-wavelength fluorescence polarization immunoassay for surfactant determination / *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 553. P. 93 – 98.
18. **Schmitt T. M.** Analysis of Surfactants. — NY: Marcel Dekker, 1992. — 40 p.
19. **Villar M., Fernandez-Torres R., Callejon M., et al.** Application of probe sonication extraction for the determination of linear alkylbenzene sulfonates from sewage sludge. Comparison with other extraction methods / *Microchem. J.* 2008. Vol. 90. P. 164 – 170.
20. **Szymanski A., Wyrwas B., Jesiolowska A., et al.** Surfactants in the river Warta: 1990 – 2000 / *J. Environ. Stud.* 2001. Vol. 10. P. 371 – 376.
21. <http://www.dionex.com/en-us/products/columns/lc/specialty/accclaim-surfactant/lp-71771.html>. (дата обращения 2.10.17).
22. **Martinez-Carballo E., Gonzalez-Barreiro C., Sitka A., et al.** Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part II. Application to sediment and sludge samples in Austria / *Environ. Pollut.* 2007. P. 543 – 547.
23. **Ferrer I., Furlong E. T.** Identification of alkyl dimethylbenzylammonium surfactants in water samples by solid-phase extraction followed by ion trap LC/MS and LC/MS/MS / *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35. P. 2583 – 2588.
24. **Stuart J. D., Capulong C. P., Launer K. D., Pan X.** Analysis of phenolic endocrine disrupting chemicals in marine samples by both gas and liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2005. Vol. 1079. N 1 – 2. P. 136 – 145.
25. **Alzaga R., Peca A., Ortiz L., Bayona J. M.** Determination of linear alkylbenzenesulfonates in aqueous matrices by ion-pair solid-phase microextraction-in-port-derivatization-gas chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2003. Vol. 999. N 1 – 2. P. 51 – 60.
26. 06.04-19Г.319. Определение алкилтриметиламмониевых поверхностно-активных веществ в кондиционерах и синтетических умягчителях волос при помощи газовой хроматографии и масс-спектрометрии с электронным ударом и химической ионизацией / *РЖ Аналитическая химия. Оборудование лабораторий*. 2006. № 4.
27. 06.13-19Г.252. Определение примеси 1,4-диоксана в неионных поверхностно-активных веществах и косметике с использованием твердофазной микроэкстракции из равновесной паровой фазы в сочетании с газовой хроматографией и газовой хроматографией-масс-спектрометрией / *РЖ Аналитическая химия. Оборудование лабораторий*. 2006. № 13.
28. **Ахмадиев Р. Р., Ляпун Д. В., Столповская Н. В. и др.** Определение массовой доли монохлоруксусной кислоты в амидопротилбетаинах методом ГХ-МС / *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. № 6. С. 888 – 894.
29. **Фалалеев А. В., Воронюк И. В., Кружилин А. А., Шихалиев Х. С.** ГХ/МС анализ N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот растительных масел / *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 3. С. 494 – 501.
30. **Simunis S., Soljis Z.** Separation and characterization of surfactants by high performance thin layer chromatography / *J. Lig. Chromatogr. Relat. Technol.* 1996. N 7. P. 1139 – 1149.
31. **Mohammad A., Bhawani S. A.** Silica gel thin-layer chromatographic separation of cetylpyridiniumchlorid (CPC) from polyoxyethylene (20) sorbitanmonolaurate (TWEEN-20) / *Acta Chromatographica*. 2007. N 18. P. 238 – 248.
32. **Rezie I., Pusic T., Bokic Lj.** Preliminary testing for anionic, cationic and non-ionic surfactants determination / *Directory of Open Access Journals*. 2007. Vol. 56. N 11. P. 557 – 560.

REFERENCES

1. **Pletnev M. Yu., Kolesnikova E. N., Glukhareva N. A., Kozyreva Yu. N.** Surface-active substances and compositions. — Moscow: Kosmetika i meditsina, 2002. — 715 p. [in Russian].
2. **Pletnev M. Yu.** Surface-active substances and compositions: directory. — Moscow: JSC “Firma Klavel”, 2002. — 768 p. [in Russian].
3. **Puchkova T. V.** Fundamentals of cosmetic chemistry. Basic ingredients. Part 1. — Moscow: JSC “Shkola kosmeticheskikh khimikov”, 2017. — 304 p. [in Russian].
4. **Stache H. W.** Anionic Surfactants: Organic Chemistry. — NY: Marcel Dekker, 1995. — 720 p.
5. **Schwartz A., Perry J., Birch J.** Surfactants and detergents. — Moscow: Izdatinlit, 1960. — 556 p. [in Russian].
6. **Pletnev M. Yu.** Cosmetic and hygienic cleaning agents. — Moscow: Khimiya, 1990. — 272 p. [in Russian].
7. **Milne J. A.** Industrial Applications of Surfactants II. — NY: Marcel Dekker, 1990. P. 405 – 443.
8. **Richmond J. M.** Cationic Surfactants: Organic Chemistry. — NY: Marcel Dekker, 1990. — 382 p.
9. **Lange K. R.** Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application. — St. Petersburg: Professiya, 2004. — 240 p. [in Russian].
10. **Lara-Martín P. A., Gómez-Parra A., González-Mazo E.** Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactants and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2006. Vol. 1137. N 2. P. 188 – 197.
11. **Bassarab P., Williams D., Dean J. R., et al.** Determination of quaternary ammonium compounds in seawater samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2011. Vol. 1218. N 5. P. 673 – 677.
12. **León V. M., González-Mazo E., Gómez-Parra A.** Handling of marine and estuarine samples for the determination of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids / *J. Chromatogr. A*. 2000. Vol. 889. N 1 – 2. P. 211 – 219.
13. **Merino F., Rubio S., Pérez-Bendito D.** Evaluation and Optimization of an On-Line Admicelle-Based Extraction-Liquid Chromatography Approach for the Analysis of Ionic Organic Compounds / *Anal. Chem.* 2004. Vol. 76. P. 3878 – 3886.
14. **Liu X., Pohl C.** A versatile column for surfactant analysis by HPLC / *American Lab.* 2005. Vol. 37. N 37. P. 27 – 30.
15. **Lobachev A. L., Kolotvin A. A.** Analysis of sodium alkyl ethoxysulfate by HPLC / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 7. P. 18 – 22 [in Russian].
16. **Lobachev A. L., Kolotvin A. A.** Identification and quantification of the priority anionic surfactants in detergents by TLC and HPLC / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2006. Vol. 6. N 1. P. 89 – 98 [in Russian].
17. **Sanchez Martinez L. M., Aguilar Caballos M. P., Eremin S. A., Gomez Hens A.** Long-wavelength fluorescence polarization immunoassay for surfactant determination / *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 553. P. 93 – 98.

18. **Schmitt T. M.** Analysis of Surfactants. — NY: Marcel Dekker, 1992. — 40 p.
19. **Villar M., Fernandez-Torres R., Callejon M., et al.** Application of probe sonication extraction for the determination of linear alkylbenzene sulfonates from sewage sludge. Comparison with other extraction methods / *Microchem J.* 2008. Vol. 90. P. 164 – 170.
20. **Szymanski A., Wyrwas B., Jesiolowska A., et al.** Surfactants in the river Warta: 1990 – 2000 / *J. Environ. Stud.* 2001. Vol. 10. P. 371 – 376.
21. <http://www.dionex.com/en-us/products/columns/lc/specialty/acclaim-surfactant/lp-71771.html> (accessed October 10, 2017).
22. **Martinez-Carballo E., Gonzalez-Barreiro C., Sitka A., et al.** Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part II. Application to sediment and sludge samples in Austria / *Environ Pollut.* 2007. P. 543 – 547.
23. **Ferrer I., Furlong E. T.** Identification of alkyl dimethylbenzylammonium surfactants in water samples by solid-phase extraction followed by ion trap LC/MS and LC/MS/MS / *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35. P. 2583 – 2588.
24. **Stuart J. D., Capulong C. P., Launer K. D., Pan X.** Analysis of phenolic endocrine disrupting chemicals in marine samples by both gas and liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1079. N 1 – 2. P. 136 – 145.
25. **Alzaga R., Peña A., Ortiz L., Bayona J. M.** Determination of linear alkylbenzenesulfonates in aqueous matrices by ion-pair solid-phase microextraction-in-port-derivatization-gas chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2003. Vol. 999. N 1 – 2. P. 51 – 60.
26. 06.04-19G.319. Determination of alkyltrimethylammonium surfactants in conditioners and synthetic hair softeners by gas chromatography and mass spectrometry with electron impact and chemical ionization / *Ref. Zh. Analit. Khimiya. Oborud. Lab.* 2006. N 4. [in Russian].
27. 06.13-19G.252. Determination of 1,4-dioxane impurity in non-ionic surfactants and cosmetics using solid phase microextraction from the equilibrium vapor phase in combination with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry / *Ref. Zh. Analit. Khimiya. Oborud. Lab.* N 13. [in Russian].
28. **Akhmadiev R. R., Lyapun D. V., Stolpovskaya N. V., et al.** Determination of the mass fraction of monochloroacetic acid in amidopropylbetaines by GC-MS / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2015. Vol. 15. N 6. P. 280 – 285 [in Russian].
29. **Falaleev A. V., Voronyuk I. V., Kruzhilin A. A., Shikhaliyev K. S.** GC/MS analysis of N,N-dimethylaminopropylamides of fatty acids of vegetable oils / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2014. Vol. 14. N 3. P. 494 – 501 [in Russian].
30. **Simunis S., Soljis Z.** Separation and characterization of surfactants by high performance thin layer chromatography / *J. Lig. Chromatogr. Relat. Technol.* 1996. N 7. P. 1139 – 1149.
31. **Mohammad A., Bhawani S. A.** Silica gel thin-layer chromatographic separation of cetylpyridiniumchlorid (CPC) from polyoxyethylene (20) sorbitanmonolaurate (TWEEN-20) / *Acta Chromatographica.* 2007. N 18. P. 238 – 248.
32. **Rezie I., Pusic T., Bokic Lj.** Preliminary testing for anionic, cationic and non-ionic surfactants determination / *Directory of Open Access Journals.* 2007. Vol. 56. N 11. P. 557 – 560.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-14-19

УДК (UDC) 543.054:543.423

АНАЛИЗ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РУТЕНИЕМ, МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ*

© Александр Валерьевич Вячеславов¹, Юлия Юрьевна Малинкина¹,
Виталий Борисович Бичаев¹, Анна Денисовна Титова¹,
Татьяна Николаевна Ермолаева²

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, Россия;
e-mail: avyacheslavov@icloud.com

² Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Россия; e-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru

Статья поступила 4 декабря 2017 г.

Представлена методика анализа новых коррозионно-стойких титановых сплавов, легированных рутением, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП), включающая микроволновую подготовку пробы. Обоснованы состав кислотной смеси и температурно-временные параметры пробоподготовки титановых сплавов в условиях микроволнового нагрева в автоклаве, обеспечивающие количественное переведение пробы в удобную аналитическую форму без потерь летучих компонентов для последующего АЭС-ИСП анализа. Найдены оптимальные условия возбуждения аналитического сигнала, выбраны аналитические линии элементов, свободные от спектральных помех. Исследовали образцы опытных сплавов промышленных титановых сплавов различных классов, объемно легированные рутением, которые находятся в стадии разработки и в РФ промышленно пока не выпускаются (марки сплавов ПТ-7М+Ru, ПТ-3В+Ru, 5В+Ru, 37+Ru, ВТ-22+Ru). Образцы сплавов содержали следующие легирующие элементы (% масс.): Al (1,8 – 6,3); V (1,0 – 5,5); Mo (0,7 – 5,5); Zr (0,2 – 3,0); Cr (0,5 – 1,5); Fe (0,5 – 1,5); Ru (0,05 – 0,15). Правильность определения легирующих элементов подтверждали путем анализа стандартных образцов методом варьирования навески, а в случае рутения — методом «введено – найдено». Разработанная методика позволяет существенно сократить продолжительность анализа за счет сочетания многоэлементного метода АЭС-ИСП с микроволновой пробоподготовкой, расширить перечень определяемых элементов в титановых сплавах и повысить прецизионность результатов анализа.

Ключевые слова: титановые сплавы; рутений; микроволновая пробоподготовка; АЭС-ИСП.

ANALYSIS OF CORROSION-RESISTANT TITANIUM ALLOYS DOPED WITH RUTHENIUM BY ICP-AES

© Alexander V. Vyacheslavov¹, Yulia Yu. Malinkina¹, Vitaly B. Bichaev¹,
Anna D. Titova¹, Tatyana N. Ermolaeva²

¹ NRC “Kurchatov Institute” — Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”, St. Petersburg, Russia,
e-mail: avyacheslavov@icloud.com

² Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia.

Submitted December 4, 2017.

We present a technique of multi-element analysis of new corrosion-resistant titanium alloys doped with ruthenium using Optima 7300 DV ICP-AES spectrometer (Perkin Elmer Corporation, USA) and microwave system Speedwave FOUR (Berghof Products, Germany). Compositions of the acid mixture as well as the temperature and time parameters of the sample preparation of titanium alloys under microwave heating in an autoclave which ensure a complete quantitative transfer of the sample into a convenient analytical form for subsequent ICP-AES analysis without loss of volatile components are substantiated. Optimal conditions of excitation of the analytical signal of analytes for ICP-spectrometer are specified and analytical lines of the elements free of spectral interference are chosen for deter-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004, уникальный идентификатор RFMEFI59517X0004.

mination of all critical components in corrosion-resistant titanium alloys. The studies were carried out using samples of experimental melting of industrial titanium alloys of different classes, which, due to volumetric doping with ruthenium, are under development and are not yet commercially available in Russia (grades of alloys PT-7M+Ru, PT-3B+Ru, 5B+Ru, 37+Ru, BT-22+Ru). The samples contained the following alloying elements (% wt.): Al (1.8–6.3); V (1.0–5.5); Mo (0.7–5.5); Zr (0.2–3.0); Cr (0.5–1.5); Fe (0.5–1.5); Ru (0.05–0.15). The correctness of the alloying element determination is confirmed by analysis of standard samples using the method of sample variation and spike test for ruthenium determination. The developed technique significantly shortens the duration of the analysis due to combination of the multi-element method of ICP-AES with microwave sample preparation, expands the list of detectable elements in titanium alloys, and increases the accuracy of Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo and Ru determination in titanium alloys in critical(rated) ranges of concentrations.

Keywords: titanium alloys; ruthenium; microwave sample preparation; ICP-AES.

Титановые сплавы, характеризующиеся высокой прочностью и коррозионной стойкостью, находят применение в авиации, ракетной технике, химическом машиностроении, нефтехимии, судостроении, энергомашиностроении и во многих других отраслях [1]. Несмотря на значительную устойчивость титановых сплавов в природных и большинстве промышленных сред, новые области применения, в частности, изготовление оборудования для добычи нефти и газа на морском шельфе, теплообменного оборудования энергетических установок, в том числе атомных, для химического машиностроения предъявляют еще более высокие требования к коррозионной стойкости.

Наиболее эффективным способом повышения устойчивости к коррозии титана и его сплавов является перевод металла в устойчивое пассивное состояние за счет специального легирования. Возможны два типа легирования, которые улучшают пассивационные способности сплавов титана: металлами, влияющими преимущественно на анодную устойчивость (Ni, Mo, Nb, Cu, Ta и др.), и металлами, облегчающими протекание катодных процессов — малыми добавками (до 0,05 – 0,15 % масс.) с высоким перенапряжением выделения водорода (палладий, рутений, платина и др.) [2]. К сожалению, при производстве титановых сплавов в РФ большее распространение получил только первый тип легирования. В то же время практикуемое за рубежом легирование титановых сплавов рутением способствует значительному повышению коррозионной стойкости, что обеспечивает применение таких материалов в агрессивных средах с высоким солевым фоном при температуре свыше 200 °С. Отечественная промышленность не производит такие сплавы, однако исследования по созданию легированных рутением титановых сплавов проводятся, о чем свидетельствуют патенты РФ [3].

В настоящее время для аналитического контроля промышленно выпускаемых титановых сплавов рекомендованы трудоемкие и длительные одноэлементные методы титриметрии, спектрофотометрии, потенциометрии или атомно-аб-

сорбционной спектрометрии (ГОСТ 19863.1 – ГОСТ 19863.15–91), а также фотографический и фотоэлектрический эмиссионные спектральные методы анализа (ГОСТ 23902) как твердых образцов, так и растворов проб после кислотного растворения. Однако указанный ГОСТ ориентирован на использование устаревшего оборудования (квантометров ДФС-36, ДФС-51, МФС-8 и т.д.) и описывает определение ограниченного перечня элементов в концентрационном диапазоне, который в полной мере не охватывает новые материалы. Кроме того, прямой анализ требует наличия набора стандартных образцов (СО) состава для каждого типа анализируемого материала.

Международные стандарты для анализа титановых сплавов рекомендуют более современные инструментальные методы атомно-эмиссионного [4] или рентгенофлуоресцентного анализа [5], в том числе, метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), включающий градуировку спектрометра по водным стандартным растворам, соответствующим составу анализируемых проб. Такой подход был успешно продемонстрирован при анализе жаропрочных никелевых сплавов авиационного назначения, легированных рутением [6, 7], а также при определении ряда элементов в титановых сплавах [8]. В описанных методиках титановые сплавы рекомендуется переводить в раствор при нагревании в открытых системах с применением смеси кислот (HCl, H₂SO₄, HF, HNO₃, HClO₄ [9]; HF + HNO₃ или HCl + HF + HNO₃ в различных объемных отношениях [4]), что занимает продолжительное время и может быть причиной потери рутения в виде летучих соединений.

Наиболее перспективным способом пробоподготовки является деструкция проб в автоклавах с использованием смеси кислот в условиях микроволнового нагрева [10].

Цель настоящей работы — разработка методики АЭС-ИСП-анализа новых коррозионностойких титановых сплавов, включающая микроволновую пробоподготовку.

В качестве объектов исследования выбраны образцы опытных плавок широко известных промышленных титановых сплавов различных классов (α , β , псевдо- α и псевдо- β), объемно легированные рутением [3, 11], которые находятся в стадии разработки и промышленно в РФ пока не выпускаются (марки сплавов ПТ-7М+Ru, ПТ-3В+Ru, 5В+Ru, 37+Ru, ВТ-22+Ru). Данные сплавы содержат следующие легирующие элементы (% масс.): Al (1,8 – 6,3); V (1,0 – 5,5); Mo (0,7 – 5,5); Zr (0,2 – 3,0); Cr (0,5 – 1,5); Fe (0,5 – 1,5); Ru (0,05 – 0,15).

В работе использовали следующие реагенты: хлороводородную, фтороводородную, азотную кислоты (осч) без дополнительной очистки, пероксид натрия (хч), рутений металлический марки Ру А-1 (ГОСТ 12343), раствор ионов кремния (ГСО 9729–2010), титан, алюминий, ванадий, хром, железо, никель, медь, цирконий, ниобий, молибден металлические (>99,95 % масс.).

Учитывая химический состав исследуемых материалов, для растворения основы пробы и легирующих металлов (Al, Ti, V, Cr, Fe, Mo и Zr) в качестве основного компонента реакционной смеси [9] использовали концентрированную HCl. Добавление концентрированной HNO₃ по окончании нагрева способствует окислению компонентов и позволяет визуально контролировать полноту растворения пробы, так как титан растворяется в горячей HCl с образованием соединений Ti (III), которые имеют фиолетовую окраску, а при введении HNO₃ или другого окислителя переходят в соединения Ti (IV), имеющие желтую окраску. При наличии в пробах ниобия в реакционную смесь добавляли HF. Особое внимание уделяли составу и последовательности введения компонентов кислотной смеси, а также температурно-временному режиму пробоподготовки, поскольку при многоэлементном анализе необходимо переведение в удобную аналитическую форму всех определяемых компонентов пробы.

Пробоподготовку осуществляли с применением микроволновой системы Speedwave FOUR (Berghof Products, Германия) с автоклавами типа

DAP-60 из фторопласта TFM с внутренним объемом 100 мл и рабочим давлением до 60 атм. Температуру растворения (в диапазоне 50 – 220 °C) контролировали с помощью бесконтактного ИК-датчика.

Соотношение компонентов реакционной смеси, обеспечивающей полное растворение всех исследуемых проб коррозионно-стойких титановых сплавов, выбирали экспериментально при непрерывном нагреве до температур 140, 170 и 220 °C, полноту разложения контролировали визуально. Количественное переведение в раствор образцов сплавов всех типов наблюдалось при увеличении объема HCl до 10 мл и HF до 0,1 мл при нагреве до 220 °C.

Навеску пробы (0,1000 г) помещали во фторопластовый автоклав, добавляли 10 мл концентрированной HCl ($\rho = 1,19$ г/мл), при наличии в пробе Nb добавляли 0,1 мл HF ($\rho = 1,15$ г/мл), затем герметизировали автоклав предохранительной крышкой, помещали в микроволновую систему и подвергали нагреву. После охлаждения до комнатной температуры добавляли 1 мл раствора HNO₃ ($\rho = 1,41$ г/мл) и тщательно перемешивали. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили объем раствора до метки дистиллированной водой. Полученный раствор устойчив в течение не менее 3 месяцев.

Использование HCl при разложении проб без применения окислителя позволило избежать бурного газообразования в автоклавах, вследствие чего стало возможным полное вскрытие образцов всех типов исследованных титановых сплавов при нагреве до температуры 220 °C со скоростью 11 °C/мин и термостатировании в течение 15 мин. Для сокращения времени пробоподготовки предложено использовать трехступенчатый нагрев реакционной смеси до 220 °C с промежуточными стадиями стабилизации температуры в течение 3 мин (табл. 1). Общее время разложения проб составляет 30 мин.

Перечень определяемых элементов (Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo и Ru) обусловлен требованиями нормативной документации на титановые сплавы [12]. Для анализа титановых сплавов использовали ИСП-спектрометр «Optima 7300 DV» (PerkinElmer, США) с аксиальным наблюдением плазмы. Критериями выбора аналитических линий служили интенсивность аналитического сигнала и отсутствие спектральных помех, которые выявляли в результате анализа модельных водных растворов, содержащих аналит в минимальной концентрации, а матричные и легирующие компоненты — в максимальной. Аналитические линии выбирали на основе литературных данных [4, 13 и 14] и базы данных про-

Таблица 1. Условия микроволновой подготовки пробы

Параметр	Этап растворения		
	1	2	3
Температура, °C	140	170	220
Давление, атм	50	50	50
Мощность, %	80	80	90
Время нагрева до заданной температуры, мин	3	3	3
Время термостатирования, мин	3	3	15

Таблица 2. Условия определения Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo и Ru методом АЭС-ИСП

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Возможные спектральные помехи, нм	Угловой коэффициент уравнения регрессии $I = bC + a$	Коэффициент корреляции, r	Диапазон градуировки, % масс.
Фактор разбавления 1:10 000					
Al	394,401	—	2599	0,999	1,0 – 10,0
V	359,202	—	3298	0,999	0,5 – 6,0
Mo	202,030	—	6289	0,999	0,3 – 6,0
Zr	343,823	—	40 050	0,999	0,1 – 5,0
Фактор разбавления 1:1000					
Cr	284,325	Zr 284,351	37 820	0,999	0,05 – 2,0
Si	288,158	—	20 400	0,993	0,01 – 0,5
Fe	259,939	—	66 570	0,999	0,01 – 2,0
Cu	327,393	—	108 000	0,999	0,01 – 1,0
Ni	231,604	—	24 390	0,999	0,01 – 1,0
Nb	269,706	—	11 970	0,999	0,1 – 5,0
Ru	240,272	Fe 240,260	2223	0,999	0,01 – 0,50

Таблица 3. Результаты анализа СО сплавов на основе титана ($n = 5$; $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,78$)

Определяемый элемент	Объект анализа	СО	Содержание, $\bar{X} \pm \Delta$, % масс.		s_r	$t_{\text{экс}}$
			Аттестованное	Найденное		
Al	ПТ-7М	783	$1,81 \pm 0,03$	$1,78 \pm 0,06$	0,01	1,18
	ПТ-3В	36	$4,32 \pm 0,08$	$4,45 \pm 0,06$	0,01	2,75
	5В	55	$5,12 \pm 0,07$	$5,12 \pm 0,12$	0,01	0,07
	Сп. 37	957	$4,90 \pm 0,06$	$4,99 \pm 0,05$	0,01	2,47
	ВТ-22	ВТ-22	$4,79 \pm 0,03$	$4,80 \pm 0,05$	0,01	0,48
V	ПТ-7М	783	$0,93 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,02$	0,01	1,56
	ПТ-3В	36	$1,68 \pm 0,02$	$1,71 \pm 0,02$	0,01	1,89
	5В	55	$1,42 \pm 0,02$	$1,42 \pm 0,07$	0,04	0,07
	ВТ-22	ВТ-22	$4,77 \pm 0,02$	$4,79 \pm 0,18$	0,03	0,37
Mo	5В	55	$1,01 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,04$	0,04	0,48
	Сп. 37	957	$1,69 \pm 0,03$	$1,67 \pm 0,03$	0,02	0,15
	ВТ-22	ВТ-22	$4,76 \pm 0,02$	$4,77 \pm 0,03$	0,01	0,73
Zr	ПТ-7М	783	$3,41 \pm 0,04$	$3,42 \pm 0,06$	0,01	0,48
Cr	ПТ-7М	783	$0,062 \pm 0,003$	$0,061 \pm 0,002$	0,03	0,62
	ПТ-3В	36	$0,091 \pm 0,004$	$0,089 \pm 0,003$	0,02	0,96
	ВТ-22	ВТ-22	$0,98 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,04$	0,03	1,12
Si	ПТ-7М	783	$0,095 \pm 0,006$	$0,098 \pm 0,002$	0,02	0,84
	ПТ-3В	36	$0,062 \pm 0,004$	$0,064 \pm 0,001$	0,01	0,69
	5В	55	$0,042 \pm 0,002$	$0,041 \pm 0,002$	0,04	1,02
	Сп. 37	957	$0,23 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01$	0,05	1,72
	ВТ-22	ВТ-22	$0,074 \pm 0,003$	$0,074 \pm 0,002$	0,02	0,21
Fe	ПТ-7М	783	$0,169 \pm 0,006$	$0,160 \pm 0,004$	0,02	1,64
	ПТ-3В	36	$0,222 \pm 0,007$	$0,212 \pm 0,006$	0,02	2,06
	5В	55	$0,193 \pm 0,009$	$0,184 \pm 0,005$	0,02	1,60
	Сп. 37	957	$0,25 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	0,04	0,52
	ВТ-22	ВТ-22	$1,06 \pm 0,02$	$1,09 \pm 0,03$	0,02	1,98
Cu	ПТ-7М	783	$0,076 \pm 0,003$	$0,078 \pm 0,002$	0,02	0,87
	ПТ-3В	36	$0,075 \pm 0,004$	$0,075 \pm 0,002$	0,03	0,16
Ni	ПТ-3В	36	$0,083 \pm 0,004$	$0,077 \pm 0,003$	0,03	2,46
Nb	Сп. 37	957	$0,81 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,05$	0,05	2,52

граммного обеспечения спектрометра (табл. 2). Обработку спектров, градуировку и учет фона осуществляли с применением программного пакета WinLab32.

Оптимальные условия атомизации, ионизации и измерения аналитических сигналов определяли с учетом оценки устойчивости состояния плазмы по отношению интенсивностей ионной и атомной линий магния Mg II 280,270 нм и Mg I 285,213 нм [15] при варьировании мощности, подводимой к плазме, от 800 до 1500 Вт и потока аргона, распыляющего пробу, от 0,25 до 1,0 л/мин. Устойчивое состояние плазмы при отношении линий магния >10 (минимально влияние неспектральных помех) было достигнуто в следующих условиях работы спектрометра: частота плазменного генератора — 40,68 МГц; мощность плазмы — 1250 Вт; плазмообразующий поток аргона — 15 л/мин; вспомогательный поток аргона — 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона — 0,55 л/мин; скорость расхода раствора пробы — 1,5 мл/мин; наблюдение плазмы — аксиальное; разрешение спектрометра — высокое; время интеграции сигнала — авторежим (от 0,01 до 20 с); количество повторений считывания — 3; метод определения интенсивности спектральной линии — площадь пика по трем точкам. Распылительная камера типа Скотта с поперечнопоточным распылителем типа GemTips™ изготовлена из полимерного материала, устойчивого к воздействию HF.

Для построения градуировочных характеристик измеряли интенсивности аналитических линий определяемых элементов в 4–5 стандартных растворах, содержащих Al, Si, V, Cr, Fe, Ni,

Cu, Zr, Nb, Mo и Ru и приготовленных из одноэлементных растворов с концентрацией 1000 мкг/мл, для рутения — 250 мкг/мл, которые получали путем растворения навесок чистых металлов в кислотах и фторосиликата натрия в деионизированной воде. Кроме того, стандартные растворы в качестве фона содержали титан в концентрации 800 мкг/мл и кислоты, используемые для растворения проб.

Стандартный раствор рутения с концентрацией 250 мкг/мл готовили сплавлением точной навески 0,0500 г порошка металлического рутения с 4–5 г Na_2O_2 в корундовом тигле при 800 °С в течение 30 мин. Полученный плав выщелачивали 50 мл HCl (1:1) при слабом нагревании с последующим кипячением раствора для удаления избытка Na_2O_2 . Раствор переносили в мерную колбу вместимостью 200 мл и доводили его объем до метки HCl (1:1).

Экспериментально установлено, что при определении Al, V, Zr и Mo зависимость аналитического сигнала от концентрации становится линейной при разбавлении 1:10 000 ($r > 0,999$), а для Si, Cr, Fe, Ni, Cu, Nb и Ru — при разбавлении 1:1000 ($r > 0,999$) (см. табл. 2). Статистическими методами подтверждена незначимость параметра a в уравнениях градуировочных характеристик для определения всех указанных элементов.

Правильность определения нормируемых элементов устанавливали при анализе СО титановых сплавов (табл. 3), а рутения — методом «введено – найдено» (табл. 4), а также путем варьирования навески при анализе сплавов, легированных рутением. За опорное значение массовой доли рутения принимали расчетное значе-

Таблица 4. Результаты оценки правильности определения рутения в титановых сплавах ($n = 3$; $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 4,30$)

Объект анализа	СО	Введено, $\bar{X} \pm \Delta$, % масс.	Найдено, $\bar{X} \pm \Delta$, % масс.	s_r	$t_{\text{экс}}$
ПТ-7М	783	0,20	$0,19 \pm 0,02$	0,03	2,74
5В	55	0,100	$0,099 \pm 0,008$	0,03	0,72
Сп. 37	957	0,150	$0,147 \pm 0,004$	0,01	3,00
ПТ-3В	36	0,050	$0,051 \pm 0,004$	0,03	0,76
ВТ-22	ВТ-22	0,100	$0,100 \pm 0,004$	0,02	0,38

Таблица 5. Результаты определения рутения в сплавах на основе титана, легированных рутением (опытная плавка) ($n = 5$; $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,78$)

Объект анализа	Шихта, $\bar{X} \pm \Delta$, % масс.	Найдено, $\bar{X} \pm \Delta$, % масс.	s_r	$t_{\text{экс}}$
ПТ-3В	0,050	$0,057 \pm 0,002$	0,02	1,67
	0,100	$0,105 \pm 0,003$	0,03	0,92
ПТ-7М	0,150	$0,151 \pm 0,005$	0,02	0,10
Сп. 37	0,150	$0,148 \pm 0,003$	0,01	0,16
5В	0,150	$0,146 \pm 0,004$	0,02	0,36
ВТ-22	0,150	$0,164 \pm 0,003$	0,01	1,19

ние при выплавке (табл. 5). Сопоставление рассчитанных значений критерия Стьюдента $t_{\text{экс}}$ с $t_{\text{табл}}$ указывает на отсутствие систематической погрешности.

Таким образом, разработанная методика многоэлементного АЭС-ИСП анализа титановых сплавов характеризуется высокой прецизионностью как при определении нормируемых элементов в производственных образцах, так и при определении рутения в сплавах, объемно легированных рутением (см. табл. 5); позволяет существенно сократить продолжительность анализа за счет сочетания многоэлементного метода АЭС-ИСП с микроволновой пробоподготовкой, расширить перечень определяемых элементов по сравнению с известными методиками. Поэтому разработанная методика может быть рекомендована для определения Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, а также Ru в титановых сплавах в нормируемых диапазонах концентраций.

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

ЛИТЕРАТУРА

- Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справ. — М.: ВИС — МАТИ, 2009. С. 17.
- Горынин И. В., Ушков С. С., Хатунцев А. Н. и др. Титановые сплавы для морской техники — СПб.: Политехника, 2007. С. 93.
- Пат. 2426808 Российская Федерация, МПК С 22 С 14/00. Сплав на основе титана / Кудрявцев А. С., Чудаков Е. В., Щербинин В. Ф. и др.; ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». — № 2010117136/02; заявл. 29.04.2010; опубл. 20.08.2011. Бюл. № 23.
- ASTM E2371-13. Standard Test Method for Analysis of Titanium and Titanium Alloys by Direct Current Plasma and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Performance-Based Test Methodology) / ASTM International publ. 2013. P. 13. DOI: 10.1520/E2371-13.
- ASTM E539-11. Standard Test Method for Analysis of Titanium Alloys by X-Ray Fluorescence Spectrometry / ASTM International publ. 2011. P. 10. DOI: 10.1520/E539-11.
- Титов В. И., Гундобин Н. В., Котиков В. Н. Определение рутения в жаропрочных никелевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Журн. прикл. спектроскопии. 2013. Т. 80. № 4. С. 489 – 493.
- Каблов Е. Н., Карпов Ю. А., Титов В. И. и др. Определение рутения и рутения в наноструктурированных жаропрочных никелевых сплавах для авиационно-космической техники / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 6 – 12.
- Inamoto I. The Progress of Analysis Technologies for Titanium / Nippon Steel Technical Report. 2002. N 85. P. 149 – 156.
- Мосичев В. И., Калинин И. П., Николаев Г. И. Аналитический контроль состава материалов черной и цветной металлургии: справ. В 4 кн. Кн. 3. Металлы и сплавы. Анализ и исследование / Отв. ред. В. И. Мосичев. — СПб.: НПО «Профессионал», 2007. — 1092 с.
- Кубракова И. В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования / Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 327 – 340.
- Пат. 2439183 Российская Федерация, МПК С 22 С 14/00. Сплав на основе титана / Леонов В. П., Кудрявцев А. С., Чудаков Е. В. и др.; ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». — № 2010113612/02; заявл. 07.04.2010; опубл. 10.01.2012. Бюл. № 1.
- ГОСТ 19807. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. — М.: Изд. стандартов, 1992. — 3 с.
- Sansonetti J. E., Martin W. C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. N 4. P. 1559 – 2259.
- Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблицы спектральных линий: справ. — М.: Наука, 1977. С. 649 – 656.
- Mermet J. M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics / Anal. Chim. Acta. 1991. Vol. 250. P. 85 – 94.

REFERENCES

- Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Titanium alloys. Composition, structure, properties. Directory. — Moscow: VILS – MATI, 2009. — 520 p. [in Russian].
- Gorynin I. V., Ushkov S. S., Khatuntsev A. N., et al. Titanium alloys for marine engineering. — St. Petersburg: Politekhnik, 2007. — 387 p. [in Russian].
- RF Pat. N 2426808, Kudriavtsev A. S., et al. Alloy on the basis of titanium / Byull. Otryt. Izobret. 2011. N 23 [in Russian].
- ASTM E2371-13. Standard Test Method for Analysis of Titanium and Titanium Alloys by Direct Current Plasma and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Performance-Based Test Methodology) / ASTM International publ. 2013. P. 13. DOI: 10.1520/E2371-13.
- ASTM E539-11. Standard Test Method for Analysis of Titanium Alloys by X-Ray Fluorescence Spectrometry / ASTM International publ. 2011. P. 10. DOI: 10.1520/E539-11.
- Titov V. I., Goundobin N. V., Kotikov V. N. Determination of Ruthenium in Heat-Resistant Nickel Alloys by Atomic Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma / J. Applied Spectrosc. 2013. Vol. 80. N 4. P. 477 – 481.
- Kablov E. N., Karpov Yu. A., Titov V. I., et al. Rhenium and Ruthenium Determination in Nanostructured High-Temperature Alloys for Aerospace Engineering / Inorg. Mater. 2015. Vol. 51. N 14. P. 1363 – 1369.
- Inamoto I. The Progress of Analysis Technologies for Titanium / Nippon Steel Technical Report. 2002. N 85. P. 149 – 156.
- Mosichev V. I., Kalinkin I. P., Nikolaev G. I. Analytical control of the composition of materials of ferrous and nonferrous metallurgy. Vol. 3. Metals and alloys. Analysis and research. — St. Petersburg: NPO “Professional”, 2007. — 1092 p. [in Russian].
- Kubrakova I. V. Microwave radiation in analytical chemistry: the scope and prospects for application / Russ. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. N 4. P. 283 – 294.
- RF Pat. N 2439183, Leonov V. P. et al. Alloy on the basis of titanium / Byull. Otkryt. Izobret. 2012. N 1 [in Russian].
- RF State Standard GOST 19807-91. Wrought titanium and titanium alloys. Grades. — Moscow: Standartinform, 1992. — 3 p. [in Russian].
- Sansonetti J. E., Martin W. C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. N 4. P. 1559 – 2259.
- Zaidel' A. N., Prokof'ev V. K., Raiskii S. M., et al. Tables of spectral lines. — Moscow: Nauka, 1977. P. 649 – 656 [in Russian].
- Mermet J. M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics / Anal. Chim. Acta. 1991. Vol. 250. P. 85 – 94.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-20-26

УДК (UDC) 547.245.04:543.544(043)

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТОГО МОНОСИЛАНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СИЛИЦИДА МАГНИЯ*

© Андрей Юрьевич Созин¹, Анатолий Павлович Котков²,
Наталья Дмитриевна Гришнова², Олег Сергеевич Аношин²,
Алексей Игоревич Скосырев², Дмитрий Федорович Архипцев²,
Ольга Юрьевна Чернова¹, Татьяна Геннадьевна Сорочкина¹

¹ Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: sozin@ihps.nnov.ru

² АО НПП Салют, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: saluthps@mail.ru

Статья поступила 24 ноября 2017 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован примесный состав моносилана, полученного по реакции взаимодействия силицида магния с хлоридом аммония в среде жидкого аммиака. Для повышения надежности идентификации примесей наряду с чистыми образцами моносилана анализировали также его фракции, выделенные в процессе очистки методом низкотемпературной ректификации. Для разделения примесей постоянных газов, углеводородов $C_1 - C_3$, летучих неорганических гидридов, дисилана, алкилсиланов использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с модифицированным силикагелем, а для разделения примесей гомологов моносилана, силоксанов, алкилсиланов — колонку 25 м × 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм с сорбентом поли-триметилсилилпропином (ПТМСП). Примеси идентифицировали путем сравнения их экспериментальных масс-спектров с данными базы NIST. В случае отсутствия масс-спектров определяемых веществ в базе данных или низкого совпадения их с библиотечными идентификацию проводили с использованием масс-спектров и времен удерживания, опубликованных в литературе. В моносилане идентифицированы примеси постоянных газов, диоксида углерода, углеводородов $C_1 - C_3$, летучих неорганических гидридов, гомологов моносилана, силоксанов, алкилсиланов. Примеси определяли в режиме мониторинга выделенных ионов по массовым числам, для которых соотношение сигнал/шум максимально. Концентрации примесей рассчитывали методом абсолютной градуировки по площадям пиков, а в случае отсутствия образцов сравнения определяли с использованием зависимости коэффициентов чувствительности детектирования этих примесей от полного сечения ионизации. Пределы обнаружения примесей составили $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7} \%$ мол. Правильность анализа подтверждали методом варьирования величины пробы. Приведены результаты определения примесей в моносилане после синтеза, в очищенном методом низкотемпературной ректификации и в выделенных фракциях со сконцентрированными выше- и нижекипящими примесями.

Ключевые слова: высокочистый моносилан; примеси; идентификация; хромато-масс-спектрометрия; капиллярная колонка.

CHROMATO-MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF THE IMPURITY COMPOSITION OF HIGH-PURITY MONOSILANE OBTAINED FROM MAGNESIUM SILICIDE

© Andrey Yu. Sozin¹, Anatoly P. Kotkov², Natalia D. Grishnova²,
Oleg S. Anoshin², Aleksey I. Skosyrev², Dmitry F. Arhiptsev²,
Olga Yu. Chernova¹, Tatyana G. Sorochkina¹

¹ G. G. Devyatikh institute of Chemistry of High-Purity Substances of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

² Joint-Stock company "Scientific production enterprise "Salut", Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: saluthps@mail.ru

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИХВВ РАН (тема плана научно-исследовательской работы № 0095-2016-0004).

Submitted November 24, 2017.

A method of chromato-mass spectrometry is used to study the impurity composition of monosilane obtained in the reaction of magnesium silicide with ammonium chloride in liquid ammonia. To improve the reliability of the impurity identification along with the study of pure monosilane samples we analyzed monosilane fractions isolated upon purification by low temperature rectification. To separate the impurities of permanent gases, hydrocarbons $C_1 - C_3$, volatile inorganic hydrides, disilane, and alkylsilanes we used an adsorption capillary column GS-GasPro 60 m $\times$ 0.32 mm with a modified silica gel. To separate the homologues of monosilane, siloxanes, and alkylsilanes we used a column 25 m $\times$ 0.26 mm, $d_f = 0.25 \mu\text{m}$ with a polytrimethylsilylpropyne (PTMSP) sorbent. Identification of the impurities was performed by comparison of their experimental mass spectra with the NIST database. In the absence of the mass spectra of analytes in the NIST electronic database or a low coincidence of the spectra identification was performed using data of mass spectra and retention time published in the literature. The impurities of permanent gases, carbon dioxide, hydrocarbons $C_1 - C_3$, volatile inorganic hydrides, monosilane homologues, siloxanes, and alkylsilanes were identified in monosilane. Quantitative determination of the impurities was carried out in the mode of selective ion detection by the mass numbers having the maximum signal/noise ratio. Calculation of their concentrations was performed using a method of absolute calibration by the peak areas. The concentrations of the impurities in the lack of reference samples were determined using the dependence of the sensitivity coefficients of their detection on the magnitude of the total ionization cross sections. The detection limits of the impurities range within $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-7} \%$ mol. The accuracy of the analysis was confirmed by the method of sample size variation. The results of determination of the impurities in monosilane after synthesis, in that purified by low temperature rectification, and in the isolated fractions with concentrated higher- and lower-boiling impurities.

Keywords: high purity monosilane; impurities; identification; chromato-mass spectrometry; capillary column.

Моносилан (SiH_4) высокой чистоты (6N – 6N5) является исходным материалом для получения наиболее чистого кремния, который используют при изготовлении высокотехнологичных приборов: элементов силовой электроники, солнечных элементов с высоким КПД, детекторов ядерного, инфракрасного излучения и др. [1 – 3].

Высокоочищенный кремний получают термическим разложением моносилана [1, 4]. Наиболее вероятен переход примесей в кремний из исходного моносилана.

Для определения примесей в моносилане в литературе описано применение методов масс-спектрометрии, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и ИК-Фурье спектроскопии [5 – 8]. Наиболее перспективным из них, позволяющим определять широкий класс примесей на низком уровне концентраций, является хромато-масс-спектрометрия. К важнейшим достоинствам метода относятся возможность быстрой и надежной идентификации примесей по масс-спектрам и параметрам удерживания, а также высокая чувствительность их регистрации.

Проведенные ранее исследования [8, 9] показали, что состав примесей в моносилане зависит от способа его синтеза. Так, моносилан, полученный по реакции диспропорционирования триэтоксисилана [8], загрязнен в основном органическими соединениями (углеводородами $C_1 - C_4$, эфирами, спиртами, бензолом, хлорсодержащими углеводородами, ацетоном, ацетальдегидом), триэтокси- и тетраэтоксисиланом и в меньшей степени — неорганическими соединениями (ди-

силаном, гидридами элементов 3 – 6 групп, хлорсиланами) [10, 11].

В работах [5, 12 – 16] приведен примесный состав образцов моносилана, полученных по реакции тетрафторида кремния с гидридом кальция [17, 18] и обогащенных изотопами кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si : определены примеси постоянных газов, предельных, непредельных, ароматических и галогенсодержащих углеводородов, алкилсиланов, гомологов силана, силоксанов и их фторпроизводных, фторсиланов.

В моносилане, полученном диспропорционированием трихлорсилана [4, 19], идентифицированы примеси постоянных газов, углеводородов, летучих неорганических гидридов, дисилоксана, хлорсиланов [5, 20].

В моносилане, полученном по реакции разложения силицида магния хлоридом аммония в среде жидкого аммиака [8, 9], установлено присутствие примесей постоянных газов, углеводородов $C_2 - C_3$, аммиака, дисилана, дисилоксана [8, 20]. В настоящее время доля моносилана, получаемого таким методом, неуклонно возрастает, в связи с чем необходима более подробная информация о его примесном составе. Поэтому детальное изучение примесного состава такого моносилана является актуальной задачей.

Цель работы — хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава высокочистого моносилана, полученного из силицида магния.

В работе исследовали примесный состав моносилана, полученного по реакции взаимодей-

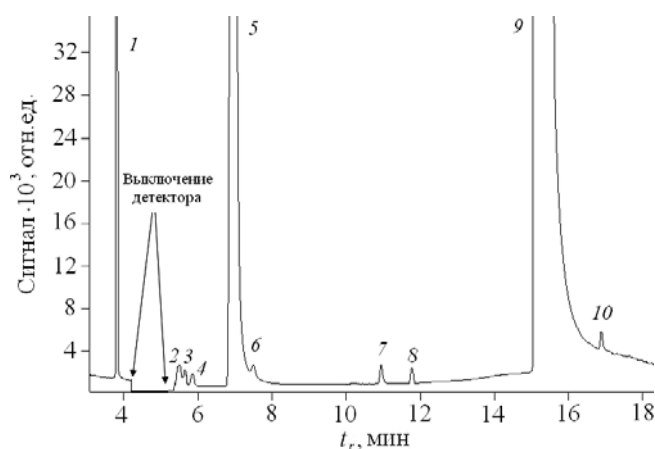


Рис. 1. Хроматограмма моносила, полученная с использованием колонки GS-GasPro: 1 — N_2 , Ar; 2 — C_2H_6 ; 3 — GeH_4 ; 4 — CO_2 ; 5 — C_2H_4 , PH_3 ; 6 — AsH_3 ; 7 — CH_3SiH_3 ; 8 — C_3H_8 ; 9 — Si_2H_6 ; 10 — $C_2H_5SiH_3$

ствия силицида магния с хлоридом аммония в среде жидкого аммиака [9]. Для анализа использовали моносилан после синтеза (исходный), очищенный методом низкотемпературной ректификации и фракции, представляющие собой концентраты выше- и нижекипящих относительно моносила примесей. Пробы отбирали из специально предназначенных для хранения моносила на баллонов.

Анализ моносила проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором. Ионизацию примесей осуществляли электронным ударом (энергия электронов — 70 эВ). Температура источника ионов составляла 150 °C, температура квадрупольного фильтра масс — 106 °C, температура интерфейса — 200 °C.

Для хроматографического разделения примесей с невысокими относительно моносила температурами кипения и молекулярными массами использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с модифицированным силикагелем (Agilent Technologies, Inc.), а для определения примесей с более высокими температурами кипения и молекулярными массами — капиллярную адсорбционную колонку с ПТМСП 25 м × 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм [21]. Разделение примесей проводили при следующих условиях: при использовании колонки GS-GasPro температуру программировали от 30 °C (8 мин) до 100 °C со скоростью 10 °C/мин, а для колонки с ПТМСП начальная температура анализа составляла 30 °C (8 мин), затем ее повышали со скоростью 10 °C/мин до 130 °C и выдерживали до окончания анализа. В качестве газа-носителя применяли гелий марки 7.0 (ТУ 0271-001-45905715-02). Его линейная скорость в колонках составляла 30 см/с. Во время выхода

из колонки максимальной концентрации основного компонента (моносила) отключали напряжение на ионном источнике для исключения перегорания катода. При использовании колонки GS-GasPro время отключения составляло 4,2 – 5,3 мин, а для колонки с ПТМСП напряжение включали через 1,90 мин после начала анализа.

Система пробоотбора, выполненная из трубок из нержавеющей стали (марки 12X18H10T) с внутренним диаметром 4 мм, включала мембранные краны (ТУ 14-ЗР-09-94). Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли с помощью автоматического крана-дозатора Valco EH2C6WEZPH-CER5, функционировавшего в защитной атмосфере гелия марки Б (ТУ 51-940-80). Объем пробы составлял 50 мкл при давлении 0,1 – 1,0 атм. Подробное описание применяемой системы пробоотбора приведено в работе [6].

Примеси идентифицировали сравнением их экспериментальных масс-спектров с масс-спектрами веществ библиотеки NIST (National Institute of Standards and Technology) и опубликованными в работах [13 – 16], а также по указанным в них временам удерживания.

Примеси определяли методом абсолютной градуировки по площадям хроматографических пиков, зарегистрированных в режиме мониторинга выделенных ионов (SIM). Для каждой примеси выбирали ионы со значениями m/z , для которых соотношение сигнал/шум было максимальным. Постоянные газы, диоксид углерода, углеводороды C_1 – C_3 , летучие гидриды определяли с использованием аттестованных поверочных газовых смесей или приготовленных нами на основе высокочистого гелия [22].

Примеси гомологов моносила, силоксанов, алкилсиланов, для которых отсутствовали образцы сравнения, определяли с использованием зависимости чувствительности детектирования от полного сечения ионизации [22, 23]. Пределы обнаружения примесей рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала контрольного опыта для режима SIM [24].

На рис. 1 и 2 приведены полученные с использованием двух различных колонок хроматограммы фракций моносила, выделенных при его ректификации и содержащих сконцентрированные примеси.

Из полученных хроматограмм и данных по временам удерживания, приведенных в табл. 1, видно, что хроматографическое разделение пиков достаточно для индивидуального определения большинства примесей. Исключением являются пики примесей атмосферных газов, этана и германа, этилена и фосфина (колонка GS-GasPro), пропана и аммиака, дисилана и ди-

силоксана (колонка с ПТМСП). Несмотря на близость времен удерживания, индивидуальное определение этих веществ не вызывало осложнений из-за существенного различия положения наиболее интенсивных пиков в масс-спектре.

В масс-спектрах N_2O и CO_2 основными являются пики ионов с m/z 44, а времена удерживания этих веществ в колонке GS-GasPro близки: $t_r(N_2O) = 5,77$ мин, $t_r(CO_2) = 5,87$ мин. Для индивидуального определения этих примесей при совместном присутствии уменьшали величину пробы. Как видно из рис. 3, понижение давления напуска пробы в 4 раза с 1,0 до 0,25 атм при концентрации N_2O $(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ и CO_2 $(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ % об. обеспечивало полное разделение пиков этих веществ. Определение N_2O также можно проводить по пику иона с m/z 30, отсутствующему в масс-спектре CO_2 , интенсивность которого составляет около 31 % от интенсивности пика иона с m/z 44.

При использовании колонки с ПТМСП отмечено, что хроматографический пик 2, соответствующий примеси аммиака, асимметричен, име-

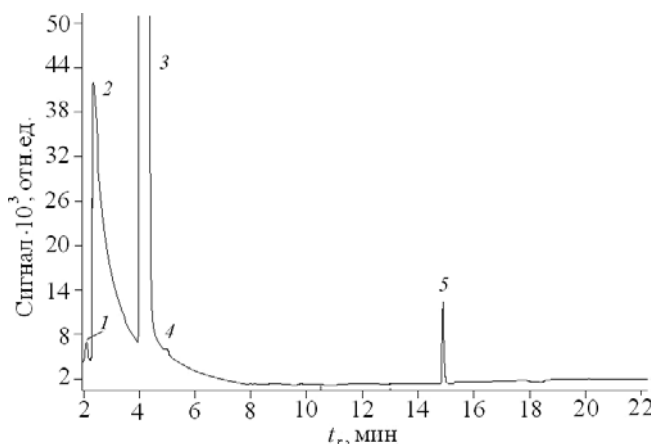


Рис. 2. Хроматограмма моносила, полученная с использованием колонки с ПТМСП: 1 — CH_3SiH_3 ; 2 — NH_3 ; 3 — Si_2H_6 , Si_2H_6O ; 4 — $C_2H_5SiH_3$; 5 — Si_3H_8

ет отвесный фронт и размытый тыл. Описание такого влияния сорбента ПТМСП на элюирование аммиака в литературе не найдено. Подобный вид хроматографического пика характерен для газoadсорбционной хроматографии при разделе-

Таблица 1. Результаты определения примесей в моносилане

Примесь	Времена удерживания t_{r1} (GS-Gaspro), t_{r2} (ПТМСП), мин	m/z	Концентрация, % мол.				
			«Исходный» моносилан	«Легкая» фракция	«Тяжелая» фракция	Ректификат	C_{min}
N_2	3,81, —	28	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ar	3,81, —	40	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(8,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
CH_4	3,94, —	15	$(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
C_2H_6	5,54, —	27	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
GeH_4	5,64, —	76	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-7}$	$(6,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
N_2O	5,77, —	44, 30	$(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
CO_2	5,87, —	44	$(6,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_2H_4	6,92, —	27	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
PH_3	6,99, —	34	$(5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
AsH_3	7,53, —	76	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(5,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_2H_2	10,72, —	26	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
CH_3SiH_3	10,93, 2,15	45	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
C_3H_8	11,77, 2,54	29	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Si_2H_6	15,21, 4,04	60	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
C_3H_6	15,56, 2,29	41	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$C_2H_5SiH_3$	16,87, 4,98	58	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
$(SiH_3)_2CH_2$	22,27, 10,90	75	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
NH_3	—, 2,50	17	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Si_2H_6O	—, 4,09	77	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(2,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$Si_3H_8O_2$	—, 14,27	123	$<2 \cdot 10^{-7}$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Si_3H_8	—, 14,89	60	$(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(8 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
$n-Si_4H_{10}$	—, 20,13	90	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Примечание. При использовании колонки GS-Gaspro «—» — примесь не определяли. При использовании колонки с ПТМСП «—» — примесь невозможно разделить с моносиланом.

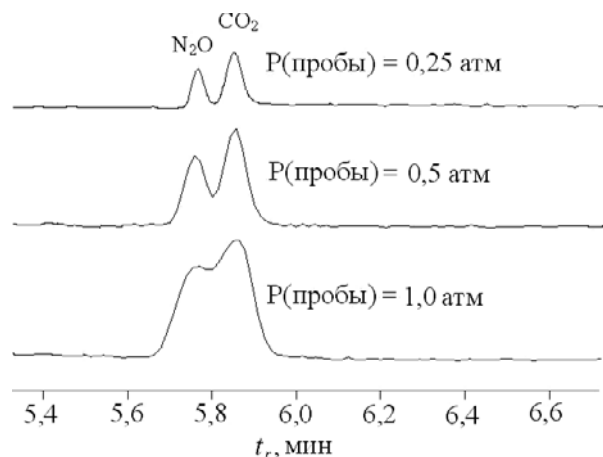


Рис. 3. Зависимость разрешения пиков N_2O и CO_2 от давления пробы моносилана ($C(N_2O) = (3 \pm 1) \cdot 10^{-5} \% \text{ мол.}$, $C(CO_2) = (5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \% \text{ мол.}$)

нии полярных соединений и связан с размыванием его хроматографической зоны, описываемым выпуклой изотермой распределения [25]. При использовании колонки GS-GasPro примеси аммиака, силоксанов и гомологов моносилана определить не удалось. Вероятными причинами этого являются длительное время удерживания этих веществ в колонке и возможность их специфичного необратимого взаимодействия с сорбентом.

При идентификации ряда примесей сравнением экспериментальных масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST их совпадение составляло 0,87 – 0,98 (это примеси предельных, непредельных углеводородов $C_1 - C_3$, летучих неорганических гидридов, трисилана, алкилсилана). Примеси азота, аргона, закиси азота и диоксида углерода идентифицировали по их характеристическим ионам и временам удерживания. Для остальных веществ совпадение экспериментальных масс-спектров с библиотечными не превышало 0,41, что недостаточно для их надежной идентификации. Причиной низких коэффициентов подобия может быть отсутствие масс-спектров этих веществ в базе NIST. Для их идентификации использовали масс-спектры и параметры удерживания примесей, ранее идентифицированных в моносилане [13 – 16]. Сопоставление с данными этих работ позволило установить в исследуемых образцах наличие примесей дисилана, тетрасилана, дисилоксана и трисилоксана.

В табл. 1 приведены идентифицированные в исследуемом моносилане примеси, времена удерживания этих веществ в применяемых колонках и массовые числа при их определении в режиме SIM. Из таблицы видно, что в моносилане идентифицированы примеси постоянных газов, диоксида углерода, углеводородов $C_1 - C_3$, летучих неорганических гидридов, гомологов моносилана,

силоксанов, алкилсиланов. Таким образом, в моносилане, полученном силицидным методом, определен более широкий круг примесей, чем описано в литературе [8, 20]. Так, впервые идентифицированы примеси закиси азота, моногермана, арсина, фосфина, алкилсиланов, трисилоксана, трисилана, тетрасилана. Для исследованного моносилана характерно существенно меньшее число примесей [6 – 9] по сравнению с образцами, полученными другими методами (например, из тетрафторида кремния).

В табл. 1 для ряда образцов приведены типичные концентрации примесей в моносилане после синтеза (исходный), в очищенном (ректификат) и его фракциях. Из полученных данных следует, что во всех образцах на уровне концентраций $10^{-3} - 10^{-6} \% \text{ мол.}$ присутствуют примеси атмосферных газов. Концентрации углеводородов $C_1 - C_3$ в различных фракциях достигают $10^{-3} - 10^{-6} \% \text{ мол.}$ Примеси летучих неорганических гидридов идентифицированы только в исходном моносилане и во фракции, обогащенной вышекипящими примесями («тяжелой»). Их концентрации достигают $10^{-2} \% \text{ мол.}$ В «тяжелой» фракции концентрации силоксанов, гомологов моносилана и алкилсиланов достигают $10^{-1} - 10^{-7} \% \text{ мол.}$ В очищенном моносилане определены только примеси атмосферных газов, дисилана и дисилоксана, их концентрации не превышают $10^{-5} - 10^{-6} \% \text{ мол.}$

Пределы обнаружения примесей составили $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7} \% \text{ мол.}$ и находятся на уровне лучших известных из литературы [6, 7, 26 – 28]. Их значения приведены в табл. 1.

Правильность полученных результатов подтверждали методом варьирования величины пробы [24]. Для этого сравнивали модуль разности средних значений результатов $|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|$ с максимальной погрешностью этой разности ε , которую рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = t_{p,f} S_{\text{взв}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}},$$

где $t_{p,f}$ — коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$ и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$.

Средневзвешенное стандартных отклонений $S_{\text{взв}}$ рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{взв}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}.$$

Результаты проверки правильности анализа ряда образцов на примере примесей соединений различных классов (N_2 , C_2H_4 , AsH_3 , Si_2H_6O , Si_2H_6

Таблица 2. Результаты оценки правильности анализа SiH₄ методом варьирования величины пробы ($n_1 = n_2 = 5$; $P = 0,95$)

Примесь	$P = 1,0$ атм		$P = 0,5$ атм		$S_{\text{взв}}, \% \text{ мол.}$	$ \bar{C}_1 - \bar{C}_2 , \% \text{ мол.}$	$\varepsilon, \% \text{ мол.}$
	$\bar{C}_1, \% \text{ мол.}$	$S_1, \% \text{ мол.}$	$\bar{C}_2, \% \text{ мол.}$	$S_2, \% \text{ мол.}$			
N ₂	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H ₄	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$
AsH ₃	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$
Si ₂ H ₆ O	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$
Si ₂ H ₆	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$
CH ₃ SiH ₃	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$

и CH₃SiH₃) приведены в табл. 2. Видно, что изменение давления напуска пробы моносилана в два раза не приводит к статистически значимой разнице в результатах определения.

Таким образом, с использованием метода хромато-масс-спектрометрии и капиллярных адсорбционных хроматографических колонок GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с модифицированным силикагелем и 25 м × 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм с ПТМСП расширена информация о примесном составе высокочистого моносилана, полученного по реакции силицида магния с хлористым аммонием. В моносилане идентифицированы примеси постоянных газов, углеводородов C₁ – C₃, летучих неорганических гидридов, силоксанов, гомологов моносилана, алкилсиланов. Из них впервые в данном моносилане установлены закись азота, моногерман, арсин, фосфин, алкилсиланы, трисилоксан, трисилан, тетрасилан. Исследованы состав и типичные концентрации примесей в моносилане после синтеза, в очищенном и фракциях, выделенных при его очистке. В очищенном ректификацией моносилане установлено присутствие примесей атмосферных газов, дисилана и дисилоксана с концентрациями 10^{-5} – 10^{-6} % мол. Концентрации остальных находятся на уровне ниже пределов их обнаружения.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Е. П., Лебедев Е. Н., Григораш Ю. П. и др. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов. — М.: НИИТЭХИМ, 1989. — 66 с.
- Некрасов А. В. Производство фотоэлектрических преобразователей и рынок кремниевого сырья 2006 – 2010 гг. / Технологии и конструирование электронной аппаратуры. 2006. № 4. С. 3 – 8.
- Яркин В. Н., Кисарин О. А., Реков Ю. В. и др. Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития / Теория и практика металлургии. 2010. № 1 – 2. С. 114 – 126.
- Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червонный И. Ф. и др. Технология полупроводникового кремния. — М.: Металлургия, 1992. — 408 с.
- Сенников П. Г., Котков А. П., Адамчик С. А. и др. Примеси в моносилане, синтезированном различными методами / Неорг. материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 415 – 420.
- Крылов В. А. Анализ высокочистых летучих веществ / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790 – 802.
- Крылов В. А. Проблемы анализа высокочистых летучих агрессивных веществ / Росс. хим. журн. 2002. Т. 44. № 4. С. 71 – 75.
- Девятых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. — М.: Наука, 1974. — 206 с.
- Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. — Л.: Химия, 1969. — 676 с.
- Зорин А. Д., Агафонов И. Л., Ларин Н. В. и др. Анализ летучих неорганических гидридов на содержание микропримесей газо-хроматографическим и масс-спектрометрическими методами / Методы получения и анализа веществ особой чистоты. — М.: Наука, 1970. С. 146 – 152.
- Девятых Г. Г., Зорин А. Д., Фролов И. А. и др. Глубокая очистка летучих неорганических гидридов методом ректификации / Методы получения и анализа веществ особой чистоты. — М.: Наука, 1970. С. 42 – 50.
- Созин А. Ю., Буланов А. Д., Чурбанов М. Ф. и др. Примесный состав высокочистых изотопно-обогащенных моносилана и моногермана / Неорг. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 3 – 10.
- Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащенном силане / Масс-спектрометрия. 2007. № 4. С. 125 – 130.
- Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в силане природного изотопного состава и обогащенном ²⁸Si / Аналитика и контроль. 2011. Т. 5. № 4. С. 421 – 428.
- Созин А. Ю., Чернова О. Ю., Буланов А. Д. Исследование примесного состава силана, обогащенного изотопом ²⁹Si, методом хромато-масс-спектрометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 9. С. 16 – 21.
- Созин А. Ю., Чернова О. Ю., Сорочкина Т. Г. и др. Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава силана, обогащенного изотопом ³⁰Si / Перспективные материалы. 2016. № 12. С. 72 – 78.
- Девятых Г. Г., Дианов Е. М., Буланов А. Д. и др. Получение высокочистого моноизотопного силана: ²⁸SiH₄, ²⁹SiH₄, ³⁰SiH₄ / Доклады АН. 2003. Т. 391. № 5. С. 638 – 639.
- Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Котков А. П. и др. Получение высокочистых моноизотопных силанов ²⁹SiH₄ и ³⁰SiH₄ / Перспективные материалы. 2010. Вып. 8. С. 341 – 344.
- Воротынцев В. М., Мочалов Г. М., Нипрук О. В. Синтез моносилана методом каталитического диспропорционирования трихлорсилана в реакционно-ректификационном аппарате с рециклом / Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. Вып. 4. С. 603 – 607.
- Taylor P. A. Purification techniques and analytical methods for gaseous and metallic impurities in high-purity silane / J. Crystal Growth. 1988. Vol. 89. P. 28 – 38.
- Берёзкин В. Г., Королёв А. А., Хотимский В. С. Поли-триметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии / Доклады АН. 2000. Т. 370. С. 200 – 204.
- Крылов В. А., Созин А. Ю., Зорин В. А. и др. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты / Масс-спектрометрия. 2008. Т. 6. № 4. С. 225 – 233.

23. **Fitch W. L.** Calculation of relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules / *Anal. Chem.* 1983. Vol. 55. P. 832 – 835.
24. Основы аналитической химии. Изд. 2-е.: в 2 т. / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Высшая школа, 2000. — 351 с.
25. **Яшин Я. И., Яшин Е. Я., Яшин А. Я.** Газовая хроматография. — М.: ТрансЛит, 2009. — 528 с.
26. **de Saint Etienne C., Mettes J.** Gas phase impurities in silane determined by gas chromatography — mass spectrometry / *Analyst.* 1989. Vol. 114. P. 1649 – 1653.
27. **Воротынцев В. М., Мочалов Г. М., Матвеев А. К. и др.** Газохроматографическое определение микропримесей H_2 , O_2 , Ar , N_2 , CO , CO_2 и углеводородов в высокочистом моносилане / *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 2. С. 178 – 181.
28. **Скосырев А. И., Пушкарев Г. В., Ермолаев С. В. и др.** Особенности газохроматографического анализа летучих гидридов квалфикации 6N4 с использованием гелиевого ионизационного детектора в режиме ионизационного усиления / *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 10. С. 910 – 916.
13. **Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu.** Chromato-mass-spectrometric identification of impurities in isotopically enriched silane / *Mass-spektrometriya.* 2007. N 4. P. 125 – 130 [in Russian].
14. **Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu.** Chromatography-mass spectrometric identification of impurities in silane natural isotopic composition and enriched ^{28}Si / *Analit. Kontrol'.* 2011. Vol. 5. N 4. P. 421 – 428 [in Russian].
15. **Sozin A. Yu., Chernova O. Yu., Bulanov A. D.** Study of the impurity profile of silane enriched with isotope ^{29}Si , using gaschromatography-mass spectrometry / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 9. P. 16 – 21 [in Russian].
16. **Sozin A. Yu., Chernova O. Yu., Sorochkina T. G., et al.** Chromato-mass spectrometric study of the impurity composition of a silane, enriched with the isotope ^{30}Si / *Persp. Mater.* 2016. N 12. P. 72 – 78 [in Russian].
17. **Devyatykh G. G., Dianov E. M., Bulanov A. D., et al.** Production of high-purity monoisotopic silane: $^{28}SiH_4$, $^{29}SiH_4$, $^{30}SiH_4$ / *Dokl. Akad. Nauk.* 2003. Vol. 391. N 5. P. 638 – 639 [in Russian].
18. **Bulanov A. D., Troshin O. Yu., Kotkov A. P., et al.** Production of high-purity monoisotopic silanes $^{29}SiH_4$ and $^{30}SiH_4$ / *Persp. Mater.* 2010. Spec. Issue 8. P. 341 – 344 [in Russian].
19. **Vorotyntsev V. M., Mochalov G. M., Nipruk O. V.** Synthesis of monosilane by catalytic disproportionation of trichlorosilane in a reaction-distillation apparatus with recycle / *Zh. Prikl. Chim.* 2001. Vol. 74. Issue 4. P. 603 – 607 [in Russian].
20. **Taylor P. A.** Purification techniques and analytical methods for gaseous and metallic impurities in high-purity silane / *J. Crystal Growth.* 1988. Vol. 89. P. 28 – 38.
21. **Berezkin V. G., Korolev A. A., Khotimskii V. S.** Politrimetilsililpropin as adsorbent in capillary gas chromatography / *Dokl. Akad. Nauk.* 2000. Vol. 370. N 2. P. 200 – 204 [in Russian].
22. **Krylov V. A., Sozin A. Yu., Zorin V. A., et al.** Chromatography-mass spectrometric determination of impurities in isotopically enriched high-purity silane / *Mass-spektrometriya.* 2008. Vol. 6. N 4. P. 225 – 233 [in Russian].
23. **Fitch W. L.** Calculation of relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules / *Anal. Chem.* 1983. Vol. 55. P. 832 – 835.
24. **Zolotov Yu. A.** Fundamentals of analytical chemistry. — Moscow: Vysshaya shkola, 2000. — 351 p. [in Russian].
25. **Yashin Ya. I., Yashin E. Ya., Yashin A. Ya.** Gas chromatography. — Moscow: TransLit, 2009. — 528 p. [in Russian].
26. **de Saint Etienne C., Mettes J.** Gas phase impurities in silane determined by gas chromatography — mass spectrometry / *Analyst.* 1989. Vol. 114. P. 1649 – 1653.
27. **Vorotyntsev V. M., Mochalov G. M., Matveev A. K., et al.** Determination of trace impurities of H_2 , O_2 , Ar , N_2 , CO , CO_2 , and hydrocarbons in the high-purity monosilane by gas chromatography / *J. Anal. Chem.* 2003. Vol. 58. N 2. P. 156 – 159.
28. **Skosyrev A. I., Pushkarev G. V., Ermolaev S. V., et al.** Peculiarities of gas chromatographic analysis of 6N4 volatile hydrides using a helium ionization detector operated in the ionization amplification mode / *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 72. N 10. P. 1082 – 1088.

REFERENCES

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-27-31

УДК (UDC) 620.1.08

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ПАРАХ

© **Ольга Петровна Матвеева¹, Юрий Борисович Патрикеев²,
Юлия Михайловна Филянд²**

¹ МГТУ имени Н. Э. Баумана, Москва, Россия; e-mail: sm8@sm8.bmstu.ru

² АО «Гиредмет», Москва, Россия; e-mail: ybpatrikeev@giredmet.ru, jmfilyand@yandex.ru

Статья поступила 24 октября 2017 г.

Представлены результаты исследования сорбционных процессов в металлгидридных парах. Разработаны методика и лабораторная установка для экспериментального изучения кинетики и определения продолжительности взаимодействия с водородом гидридов, образующихся при насыщении двух интерметаллических соединений (ИМС) разного состава. Конструкция установки включает две стальные реторты, содержащие ИМС, способные к многоциклового обратимому поглощению водорода с образованием соответствующих гидридов — высоко- и низкотемпературного. Система предусматривает измерение температуры циркулирующих или перемешиваемых теплоносителей, охлаждающих реторты в процессе сорбции и подогревающих их при десорбции, и давления в соединительной водородной магистрали. Изучена динамика давления водорода в магистрали и температуры теплоносителя с течением времени при одновременной работе двух гидридов сплавов — $Mm_{1-y}La_yNi_4Co$ и $LaNi_{5-x}Al_x$. Определена продолжительность десорбции водорода из первого материала с одновременной сорбцией его вторым. Для подтверждения полученных кинетических характеристик рассчитывали тепловой баланс, составленный для низкотемпературного модуля установки. Аналогичные расчеты проводили для высокотемпературного металлгидрида. Предложенная методика и результаты могут быть использованы при математическом моделировании сорбционных процессов в металлгидридной паре, а также для определения оптимальных конструктивных параметров, обеспечивающих эффективную работу сорбционных тепловых насосов.

Ключевые слова: металлгидрид; водород; интерметаллические соединения; гидридообразующие сплавы; металлгидридная пара; тепловой насос; десорбция; тепловая энергия; циркуляция теплоносителя.

STUDY OF SORPTION KINETICS IN METAL HYDRIDE PAIRS

© **Olga P. Matveeva¹, Yuri B. Patrikeev², Yulia M. Filyand²**

¹ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia; e-mail: sm8@sm8.bmstu.ru

² JSC Giredmet, Moscow, Russia; e-mail: ybpatrikeev@giredmet.ru, jmfilyand@yandex.ru

Submitted October 24, 2017.

We present the results of studying sorption processes in metal hydride pairs. Technique and laboratory setup are developed for experimental study of kinetics and determination of the duration of interaction between hydrogen and hydrides formed upon saturation of two intermetallic compounds (IMC) of different compositions. The design of the setup and principle of operation are presented. The setup includes two steel retorts which contain the alloys capable of multicycle reversible sorption of hydrogen with formation of the high- and low-temperature hydrides. The system provides measurements of pressure in the hydrogen pipeline between the retorts and temperature of circulating or stirred heat carriers which cool the retorts during sorption and heat them during desorption. The dynamics of hydrogen pressure change in the pipeline and temperature of the heat carrier under simultaneous

operation of two hydrides of alloys $Mm_{1-y}La_yNi_4Co$ and $LaNi_{5-x}Al_x$ are studied. The duration of hydrogen desorption from the first hydride with simultaneous sorption by the second one is determined. The thermal balance for the low-temperature module of the setup was calculated to prove the obtained kinetic characteristics. Similar results were obtained for desorption of hydrogen from high-temperature metal hydride. The technique and results can be used for simulation of sorption processes in metal hydride pair and determination of the parameters of optimal design for efficient operation of sorption heat pumps.

Keywords: metal hydride; hydrogen; intermetallic compounds; hydride-forming alloys; metal hydride pair; heat pump; desorption; thermal energy; heat carrier circulation.

Металлогидриды, образующиеся при взаимодействии переходных металлов и интерметаллических соединений (ИМС) с водородом, применяют в различных энергопреобразующих устройствах. В частности, их можно использовать для передачи тепловой энергии с низко- на высокотемпературный уровень при помощи металлогидридных тепловых насосов (МГТН) [1 – 6].

Для работы МГТН необходима так называемая гидридная пара [1, 7, 8] — два ИМС разного состава, способные к многократному обратимому поглощению и выделению водорода с образованием соответствующих гидридов: высоко- (ВТГ) и низкотемпературного (НТГ). На основе этих сплавов создается замкнутая (относительно них и водорода) конструкция, функционирующая за счет преобразования тепла на разных температурных уровнях.

Принцип действия МГТН обуславливает возможность их использования в различных системах при необходимости отвода низкопотенциальной тепловой энергии. Рабочий цикл МГТН включает два полуцикла: в первом происходят десорбция водорода из ВТГ и одновременно сорбция газа НТГ, во втором — десорбция из НТГ и сорбция ВТГ.

В качестве материалов для гидридных пар используют ИМС на основе лантана, церия, титана, циркония, ванадия и других переходных металлов [2, 4, 7, 9]. С учетом водородопоглотительных и эксплуатационных характеристик [8] предпочтение отдают многокомпонентным ИМС: $LaNi_{5-x}Al_x$ ($0,001 \leq x \leq 0,5$) — для использования в качестве ВТГ и $Mm_{1-y}La_yNi_4Co$ ($0,1 \leq y \leq 0,999$) — для НТГ [10]. Сплавы этих систем отличаются повышенной водородоемкостью, малым гистерезисом и удобным для функционирования МГТН интервалом рабочих давлений [11 – 13]. Они активируются в «мягких» условиях (давление — до 1,5 МПа, температура — 20 – 25 °С) и достигают требуемой емкости за минимальное число «тренировочных» циклов. Кроме того, такие сорбенты устойчивы к примесям, содержащимся в газообразном водороде, что обеспечивает большой ресурс работы как по времени, так и по количеству циклов гидрирования — дегидрирования.

Эффективность МГТН, определяемую их удельной холодопроизводительностью $N_{уд}$, оценивают в расчете на единицу массы НТГ. Она зависит от состава и структуры сплавов, образующих гидридную пару, конструкции устройства, условий подвода и отвода тепловой энергии (температуры, расхода, типа теплоносителя), а также от скорости процессов сорбции и десорбции водорода. Чтобы подсчитать $N_{уд}$, необходимо знать продолжительность полуцикла, в котором происходит десорбция водорода из НТГ (τ_d , с). Иными словами нужно исследовать кинетику процесса.

Оценка кинетических параметров даже в случае отдельно взятого металлогидрида сопряжена с определенными трудностями из-за сложности учета многих факторов, в том числе структуры сплава, зависящей от технологии его получения, способа подготовки образцов и методики экспериментов. Для одних и тех же ИМС (включая и такие хорошо изученные, как $LaNi_5$ и $TiFe$) полученные эмпирические данные, выведенные закономерности и построенные модели значительно отличаются друг от друга [14, 15]. При совместной работе ВТГ и НТГ, находящихся в замкнутом объеме энергопреобразующего устройства, одновременно происходят десорбция газа из одного материала и сорбция его другим.

Цель работы — создание лабораторной установки и методики исследования кинетики сорбционных процессов в металлогидридных парах, определение продолжительности десорбции водорода из низкотемпературного гидрида с одновременным поглощением его высокотемпературным сорбентом при обеспечении внешней теплопередачи с помощью циркулирующих теплоносителей.

Лабораторную установку (рис. 1), которую можно рассматривать как модель МГТН, разработали на основе аппаратуры типа Сиверта [16] и выполнили из металлических деталей (для работы при давлениях водорода, превышающих атмосферное). Она включает две реторты 1 и 2, связанные между собой жесткой соединительной водородной магистралью 4 и снабженные накидными гайками 3. Водородная магистраль 4 оборудована манометром 5, предназначенным для измерения разности давлений в сосудах. Реторты,

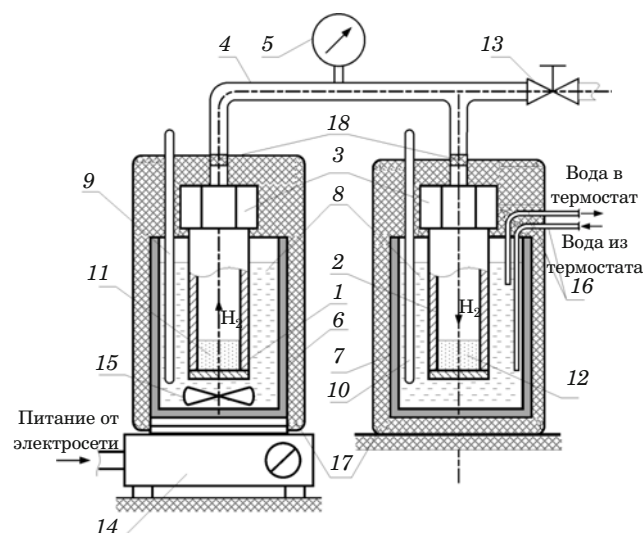


Рис. 1. Лабораторная установка с двумя ретортами, предназначенная для определения продолжительности передачи водорода в гидридных парах МГТН: 1, 2 — реторты; 3 — гайки накидные; 4 — магистраль соединительная водородная; 5 — манометр образцовый МП160ЮН-0,25; 6, 7 — стаканы фарфоровые лабораторные; 8 — вода; 9, 10 — термометры лабораторные ртутные ТЛ-6 № 2 и ТЛ-2 № 2; 11, 12 — низко- и высокотемпературный гидриды; 13 — вентиль; 14 — мешалка магнитная лабораторная ММ-02 с плавно регулируемой скоростью вращения якоря (от 0 до 800 об/мин); 15 — якорь магнитной мешалки; 16 — трубки полихлорвиниловые для циркуляции воды; 17 — гибкая теплоизоляция «Аэрофлекс» на основе вспененного синтетического каучука; 18 — фильтры

помещенные в одинаковые стаканы 6 и 7 из химически стойкого фарфора, заполняли водой 8, температуру которой измеряли лабораторными ртутными термометрами 9 и 10.

Металлогидридная пара включала два ИМС, полученные сплавлением компонентов в дуговой печи с нерасходуемым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере аргона. Состав ИМС, которые использовали в качестве сорбентов водорода, приведен в табл. 1.

ИМС дробили, полученную в результате измельчения крупку (массой по 80 г каждого сплава) засыпали в реторты. Водород подавали в систему через вентиль 13. После активации и семи предварительных циклов гидрирования — дегидрирования, во время которых измерения не проводили, вентиль перекрывали. В дальнейшем он оставался закрытым.

Воду в стаканах перемешивали, для чего использовали магнитную мешалку 14 и термостат. Мешалка приводила во вращение якорь 15, свободно расположенный на дне стакана 6 с НТГ. С помощью термостата, соединенного со стаканом 7 посредством полихлорвиниловых трубок 16, обеспечивали циркуляцию воды вокруг реторты, содержащей ВТГ. Для утепления стаканов использовали гибкую теплоизоляцию 17.

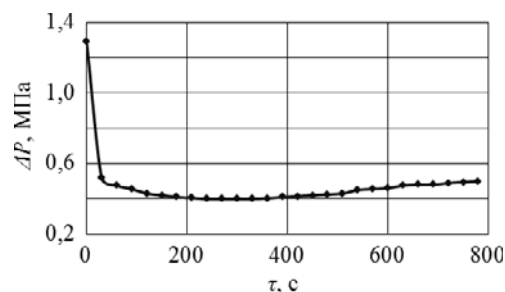


Рис. 2. Изменение давления водорода в соединительной магистрали между ретортами с течением времени

Чтобы исключить вынос порошкообразных гидридов потоком десорбируемого гидридами водорода с последующим перемешиванием НТГ и ВТГ, внутри выходных патрубков установили фильтры 18 из волокнистого материала.

За исходное состояние модели МГТН принимали равновесие между НТГ и ВТГ (показания манометра 5 не менялись). Подогрев реторты 2 осуществляли с помощью горячей (95 °С) воды, подаваемой в стакан из термостата. При этом температуру воды в стакане с ретортой 1 поддерживали на уровне 24 °С. Таким образом инициировали десорбцию водорода из ВТГ и передачу газа в НТГ (первый полуцикл).

Обратная передача водорода (второй полуцикл) включала десорбцию газа из НТГ, переход его по соединительной магистрали (фильтр — трубка — фильтр) из реторты 1 в реторту 2 и поглощение высокотемпературным сорбентом. Реторту 2 при этом охлаждали водой (температура 25 °С) и регистрировали показания манометра 5 и термометра 9 в течение 800 с (продолжительность процессов определяли по секундомеру СОПпр-2а-2 — 010).

Полный рабочий цикл МГТН повторяли. По результатам 12 экспериментов определяли средние значения разности давлений водорода между ретортами (ΔP) и температуры воды в стакане 1 (t) для фиксированных промежутков времени (τ). На основе полученных данных оценивали продолжительность десорбции водорода из НТГ (τ_d). Аналогично определяли τ_d для десорбции водорода из ВТГ.

Процесс десорбции изучали, исследуя динамику разности давлений водорода в ретортах (этот параметр наиболее чувствителен к измене-

Таблица 1. Состав исследуемых ИМС

Сорбент	Состав	Молярная масса, г/моль
Низкотемпературный	$Mm_{1-y}La_yNi_4Co$	433,9
Высокотемпературный	$LaNi_{5-x}Al_x$	430,2

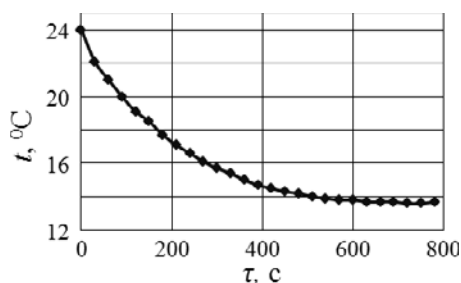


Рис. 3. Изменение температуры воды в стакане с ретортой 1 с течением времени при десорбции водорода из НТГ

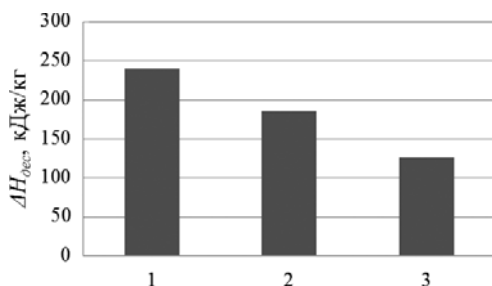


Рис. 4. Изменение энтальпии в расчете на единицу массы НТГ при десорбции из него водорода в количестве, соответствующем: 1 — полной водородоемкости $Mm_{1-y}La_yNi_4Co$; 2 — плато давлений экспериментальной изотермы [10, 12]; 3 — рабочему объему водорода, циркулирующего в металлгидридной паре [10]

нию внутреннего состояния металлгидридной пары).

Зависимость ΔP от времени представлена на рис. 2. Видно, что первые 30 с ΔP резко уменьшается, затем снижение замедляется и после 200 с ΔP практически не меняется, что свидетельствует о завершении процесса десорбции водорода из НТГ и о начале выравнивания давления в модельном МГТН (τ_d составляло 390 с).

Временная зависимость температуры воды в стакане 6 показана на рис. 3. Видно, что охлаждение теплоносителя запаздывает по отношению к изменению давления водорода. Такое отставание закономерно, поскольку конструктивные элементы реторт обладают термическим сопротивлением.

Окончание процесса десорбции водорода из НТГ подтверждали расчетом теплового баланса.

Количество теплоты, подводимое к НТГ для поддержания десорбции (Q_p^{MG}), расходуется на охлаждение воды в стакане ($Q_{акк}^{cp}$), металлгидрида ($Q_{акк}^{MG}$) и реторты ($Q_{акк}^p$):

$$Q_p^{MG} \approx Q_{акк}^{cp} + Q_{акк}^{MG} + Q_{акк}^p. \quad (1)$$

Слагаемые в правой части уравнения (1) определяли по известным формулам вида $Q_i = c_i m_i \Delta T_i$, где c_i — теплоемкость участвующего в тепловом балансе тела, m_i — его масса и ΔT_i — изменение температуры. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Количество теплоты, подводимое к НТГ для поддержания десорбции (Q_p^{MG}), определяется удельным тепловым эффектом реакции (Q_p) и массой металлгидрида (m_{MG}):

$$Q_p^{MG} = Q_p m_{MG}. \quad (2)$$

Величину Q_p находили исходя из экспериментальных изотерм давление — состав для системы ИМС — водород [10, 12]:

$$Q_p = -\Delta H_{дес},$$

где $\Delta H_{дес}$ — изменение энтальпии при десорбции [15].

На рис. 4 представлены значения $\Delta H_{дес}$ в расчете на единицу массы НТГ для разных количеств водорода, участвующего в работе гидридной пары в интервале давлений 0,3 – 1,8 МПа и диапазоне температур 258 – 368 К.

Подставив в формулу (2) массу находящегося в установке НТГ, получим $Q_p^{MG} = -10,1$ кДж. Сумма величин в правой части балансового уравнения (1) составляет –9,97 кДж. Видно, что разница невелика (0,13 кДж). Принимая во внимание низкий коэффициент температуропроводности фарфорового стакана ($6,5 \cdot 10^{-7}$ м²/с), соизмеримый с аналогичным параметром для теплоизоляции ($2,35 \cdot 10^{-7}$ м²/с), такое расхождение можно объяснить неучтенными затратами тепловой энергии на охлаждение стакана и термометра, а также незначительными неизбежными тепловыми потерями.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны методика и конструк-

Таблица 2. Тепловой баланс низкотемпературного модуля установки

Компоненты модуля	Теплоемкость, кДж/(кг · К)	Масса, кг	Температура, К		Разность температур ($t_{кон} - t_{нач}$), К	Количество теплоты, кДж
			начальная ($t_{нач}$)	конечная ($t_{кон}$)		
Металлогидрид	0,45	0,08	292,4	258	–34,4	–1,24
Реторта	0,46	0,249	297	275	–22	–2,5
Вода	4,19	0,16	297	287,7	–9,3	–6,23
Σ						–9,97

ция лабораторной установки для изучения кинетики десорбции водорода при одновременной работе высоко- и низкотемпературного сорбентов в МГТН. Экспериментально определена продолжительность процесса десорбции и рассчитан его тепловой баланс. Методика и полученные результаты могут быть использованы при математическом моделировании динамики взаимодействия газа с ИМС, образующими металлгидридную пару, а также для определения оптимальных конструктивных параметров, обеспечивающих эффективную работу МГТН.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Соменков В. А., Шильштейн С. Ш.** Термодинамические и гистерезисные характеристики гидридов для тепловых насосов. — М.: Российский научный центр «Курчатовский институт», 1998. — 21 с.
2. **Ижванов Л. А., Соловей А. И.** Разработка гидридных тепловых насосов / Российский химический журнал. 2001. Т. XLV. № 5 – 6. С. 112 – 118.
3. **Yang F. S., Wang G. X., Zhang Z. X., Rudolph V.** Investigation on the influences of heat transfer enhancement measures in a thermally driven metal hydride heat pump / Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. N 18. P. 9725 – 9735.
4. **Muthukumar P., Satheesh A.** Analysis of crossed van't Hoff metal hydride based heat pump / Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. N 26. P. 11415 – 11420.
5. **Sharma V. K., Kumar E. A.** Thermodynamic analysis of novel multi stage multi effect metal hydride based thermodynamic system for simultaneous cooling, heat pumping and heat transformation / Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. N 1. P. 437 – 447.
6. **Mazzucco A., Voskuilen T., Waters E. et al.** Heat exchanger selection and design analyses for metal hydride heat pump systems / Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. N 7. P. 4198 – 4213.
7. **Dantzer P., Meunier F.** What materials to use in hydride chemical heat pumps? / Hydrogen Storage Materials / Ed. by R. G. Barnes. — Aedermanusdorf: Trans. Tech. Publ. Ltd., 1988. P. 1 – 17.
8. **Матвеева О. П., Патрикеев Ю. Б., Семячков Д. А.** Методический подход к выбору водородопоглощающих сплавов для металлгидридных тепловых насосов / Двойные технологии. 2008. № 4(45). С. 59 – 62.
9. **Фатеев Г. А., Силенков М. А., Ким К.-Дж.** Экспериментальное исследование распространения тепловых волн преобразования энергии в продуваемых пористых средах / Инженерно-физический журнал. 2000. Т. 73. № 5. С. 1093 – 1108.
10. Пат. 2256718 РФ, МПК C22C 28/00, F25B 30/00. Металлогидридная пара сплавов для теплового насоса / Матвеева О. П., Бузлов А. В., Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М.; заявитель и патентообладатель ФГУП «Гиредмет». — № 2004102119/02; заявл. 28.01.04; опубл. 20.07.05. Бюл. № 20.
11. **Левинский Ю. В., Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М.** Водород в металлах и интерметаллидах. Термодинамические, кинетические и технологические характеристики металл-водородных систем: справочник / Под ред. Ю. В. Левинского. — М.: Научный мир, 2017. — 546 с.
12. **Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М.** Применение редкоземельных металлов в современных технологиях водородной энергетики / В сб. «Гиредмет — год образования 1931» / Под ред. Ю. Н. Пархоменко. — М.: Гиредмет, 2007. С. 119 – 126.
13. **Diaz H., Percheron-Guégan A., Achard J. C. et al.** Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ compounds and their related hydrides / Int. J. Hydrogen Energy. 1979. Vol. 4. № 5. P. 445 – 454.
14. **Андреевский Р. А.** Материаловедение гидридов. — М.: Металлургия, 1986. — 128 с.
15. **Колачев В. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А.** Сплавы-накопители водорода: справ. изд. — М.: Металлургия, 1995. — 384 с.
16. **Антонова М. М., Морозова Р. А.** Препаративная химия гидридов: справочник. — Киев: Наукова думка, 1976. — 99 с.

REFERENCES

1. **Somenkov V. A., Shil'shtein S. Sh.** Thermodynamic and hysteretic characteristics of hydrides for heat pumps. — Moscow: Ross. nauch. tsentr "Kurchatovski institut", 1998. — 21 p. [in Russian].
2. **Izhvanov L. A., Solovei A. I.** Development of hydride heat pumps / Ross. Khim. Zh. 2001. Vol. XLV. N 5 – 6. P. 112 – 118 [in Russian].
3. **Yang F. S., Wang G. X., Zhang Z. X., Rudolph V.** Investigation on the influences of heat transfer enhancement measures in a thermally driven metal hydride heat pump / Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. N 18. P. 9725 – 9735.
4. **Muthukumar P., Satheesh A.** Analysis of crossed van't Hoff metal hydride based heat pump / Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. N 26. P. 11415 – 11420.
5. **Sharma V. K., Kumar E. A.** Thermodynamic analysis of novel multi stage multi effect metal hydride based thermodynamic system for simultaneous cooling, heat pumping and heat transformation / Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. N 1. P. 437 – 447.
6. **Mazzucco A., Voskuilen T., Waters E. et al.** Heat exchanger selection and design analyses for metal hydride heat pump systems / Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. N 7. P. 4198 – 4213.
7. **Dantzer P., Meunier F.** What materials to use in hydride chemical heat pumps? / Hydrogen Storage Materials / Ed. by R. G. Barnes. — Aedermanusdorf: Trans. Tech. Publ. Ltd., 1988. P. 1 – 17.
8. **Matveeva O. P., Patrikeev Yu. B., Semyachkov D. A.** Methodical approach to choice of hydrogen-absorbing alloys for metallic-hydride thermal pumps / Dvoynye Tekhnol. 2008. N 4(45). P. 59 – 62 [in Russian].
9. **Fateev G. A., Silenkov M. A., Kim K.-Dzh.** Experimental investigation of the propagation of heat waves of energy conversion in blown-through porous media / Inzh.-Fiz. Zh. 2000. Vol. 73. N 5. P. 1093 – 1108 [in Russian].
10. RF Pat. 2256718, IPC C22C 28/00, F25B 30/00. A pair of metal hydride alloys for heat pump / Matveeva O. P., Buzlov A. V., Patrikeev Yu. B., Filyand Yu. M.; applicant and owner FGUP "Giredmet". — N 2004102119/02; appl. 28.01.04; publ. 20.07.05. Bull. N 20 [in Russian].
11. **Levinskii Yu. V., Patrikeev Yu. B., Filyand Yu. M.** Hydrogen in metals and intermetallides. Thermodynamic, kinetic and technological characteristics of metal-hydrogen systems: handbook / Yu. V. Levinsky, ed. — Moscow: Nauchnyi mir, 2017. — 546 p. [in Russian].
12. **Patrikeev Yu. B., Filyand Yu. M.** Rare earth metals application in modern technologies of hydrogen energy / "Giredmet — year of constitution 1931" / Yu. N. Parhomenko, ed. — Moscow: Giredmet, 2007. P. 119 – 126 [in Russian].
13. **Diaz H., Percheron-Guégan A., Achard J. C. et al.** Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ compounds and their related hydrides / Int. J. Hydrogen Energy. 1979. Vol. 4. N 5. P. 445 – 454.
14. **Andrievskii R. A.** Materials science of hydrides. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 128 p. [in Russian].
15. **Kolachev V. A., Shalin R. E., Il'in A. A.** Hydrogen storage alloys: handbook. — Moscow: Metallurgiya, 1995. — 384 p. [in Russian].
16. **Antonova M. M., Morozova R. A.** Preparative chemistry of hydrides: handbook. — Kiev: Naukova dumka, 1976. — 99 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-32-35

УДК (UDC) 53.082.17

ИЗМЕРЕНИЕ ПЕТЕЛЬ ГИСТЕРЕЗИСА МИКРОПРОВОДОВ, ЗАФИКСИРОВАННЫХ В РАСТЯНУТОМ СОСТОЯНИИ, С ПОМОЩЬЮ ВИБРАЦИОННОЙ МАГНИТОМЕТРИИ

© Олег Игоревич Аксенов, Надежда Николаевна Орлова, Юрий Петрович Кабанов, Александр Семенович Аронин

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия; e-mail: oleg_aksenov@issp.ac.ru

Статья поступила 12 октября 2017 г.

Предложен способ измерения гистерезисных свойств аморфных микропроводов с помощью вибрационной магнитометрии при изменении внешних приложенных напряжений. В качестве исследуемых образцов использовали аморфные микропровода состава $\text{Fe}_{75}\text{B}_{13}\text{Si}_{10}\text{C}_2$ в стеклянной оболочке, полученные методом Улитовского – Тейлора. Образец фиксировали на специально изготовленной экспериментальной установке, позволяющей растягивать микропровод с помощью подвесных грузов. Микропровод в растянутом состоянии закрепляли с помощью клея. Приведены расчеты напряжений в металлической жиле образца, создаваемых при растяжении, и напряжений в области контакта микропровода и клея. Используя полученные результаты, провели оценку эффективности предлагаемого способа измерения. Установили, что при данном подходе наведенные напряжения в образце соответствуют приложенным при растяжении, наиболее оптимален цианакрилатный клей, прочностные характеристики которого достаточны для удержания напряжений заданного уровня.

Ключевые слова: микропровод; растяжение; вибрационная магнитометрия; коэрцитивная сила.

MEASUREMENTS OF HYSTERESIS LOOPS OF THE MICROWIRES FIXED IN STRETCHED STATE USING THE VIBRATION MAGNETOMETRY

© Oleg I. Aksenov, Nadezhda N. Orlova, Yuriy P. Kabanov, Alexander S. Aronin

Institute of Solid State Physics, RAS, Chernogolovka, Russia; e-mail: oleg_aksenov@issp.ac.ru

Submitted October 12, 2017.

We present a technique of measuring hysteresis loops of the amorphous microwires using a method of vibrating-sample magnetometry. Control magnetic measurements were carried out on samples of an amorphous microwire of $\text{Fe}_{75}\text{B}_{13}\text{Si}_{10}\text{C}_2$ composition in a glass shell obtained by the Ulitsky – Taylor method. The sample was fixed on a specially manufactured experimental setup which enables us to stretch the microwire by means of suspended loads. Fixation of the microwire in the stretched state was carried out by the glue. The stresses in the metal core of the microwire formed upon stretching with suspended loads, as well as the stresses in the contact area of the wire and glue are calculated. The developed method provides fixing of tensile stresses in wires even when the value of stresses may attain a few GPa.

Keywords: microwire; tension; vibration magnetometry; coercivity.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию аморфных и нанокристаллических микропроводов в стеклянной оболочке, что связано с их магнитными и высокочастотными свойствами (естественным ферромагнитным резонансом, бистабильным перемагничиванием, эффектом гигантского магнитного импеданса, малой коэрцитивной силой и др.) [1 – 13].

Аморфные микропровода характеризуются тем, что аморфная сердцевина находится в поле

упругих напряжений, образовавшихся при их получении из-за разности коэффициентов термического расширения стекла и сердцевин. Эти напряжения могут определять как специфику фазовых превращений [12 – 15], так и сложную композиционную магнитную (доменную) структуру, от которой зависят многие свойства материалов.

Существенный вклад в формирование магнитной структуры вносит магнитоупругая анизотропия.

тропия, определяемая характером распределения внутренних механических напряжений и магнитострикцией. Принято считать, что магнитная структура микропроводов состоит из доменов сердцевины (так называемый core), магнитный момент которых ориентирован вдоль оси провода, и поверхностных доменов, ориентация магнитного момента в которых зависит от знака магнитострикции (<0 — циркулярная ориентация; >0 — радиальная) [5, 9].

Известно, что диаметр микропроводов может меняться от десятков до единиц микрометров. Поэтому изучение магнитных свойств таких объектов при изменении их напряженного состояния — сложная задача, требующая особых методических решений.

Цель работы — разработка способа измерения петель гистерезиса микропроводов с помощью вибрационной магнитометрии при изменении внешних приложенных напряжений.

Исследовали образцы аморфного микропровода состава $\text{Fe}_{75}\text{B}_{13}\text{Si}_{10}\text{C}_2$ в стеклянной оболочке (диаметр металлической сердцевинки d — 17, общий диаметр D — 22,5 мкм), полученные методом Улитовского – Тейлора, с помощью вибрационного магнитометра (Model 155 Vibrating Sample Magnetometer).

Принцип действия вибрационного магнитометра основан на индукционном методе измерения магнитных моментов. При помещении исследуемого образца в однородное магнитное поле в нем возникает дипольный магнитный момент, пропорциональный произведению магнитной восприимчивости образца на напряженность поля. Если заставить образец синусоидально перемещаться, то можно с помощью соответственно расположенных неподвижных измерительных катушек получить электрический сигнал, частота которого равна частоте вибрации, а амплитуда пропорциональна магнитному моменту. При этом особенности размещения образца таковы, что на держателе магнитометра необходимо наличие механизмов растяжения.

На держателе прибора размещали образцы с фиксированным уровнем напряжений. Для этого провод на специально подготовленном экспериментальном устройстве (рис. 1) растягивали с помощью подвесных грузов. Под проводом располагали стеклотекстолитовую подложку длиной 15 мм. Фиксацию в напряженном состоянии на подложке осуществляли при помощи клея. Затем измеряли петли гистерезиса образцов (средняя длина исследуемых образцов — 12 мм). Для оценки изменения величины приложенных напряжений по петлям гистерезиса определяли коэрцитивную силу.

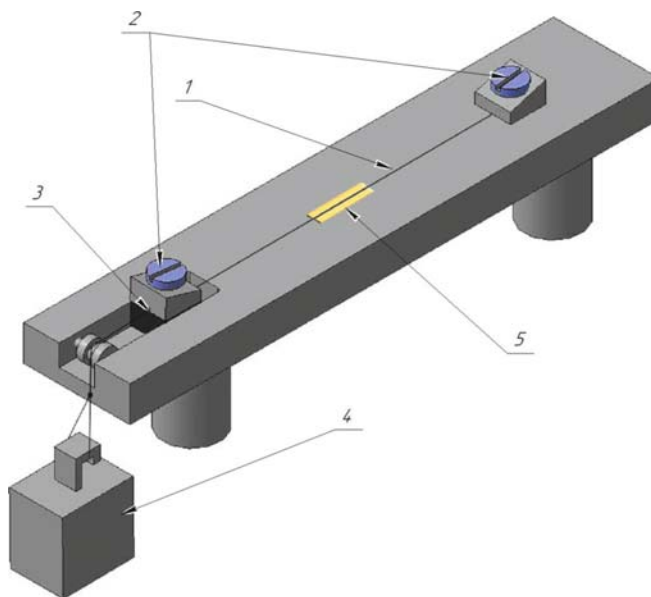


Рис. 1. Схема устройства для растяжения микропровода: 1 — микропровод; 2 — винтовые зажимы для фиксации; 3 — подвижная каретка с нитью; 4 — подвесной груз; 5 — стеклотекстолитовая подложка

Известно, что для аморфных материалов коэрцитивная сила H_c связана с уровнем внутренних напряжений соотношением:

$$H_c \sim \lambda_s \sigma / I_s, \quad (1)$$

где I_s — намагниченность насыщения; λ_s — константа магнитострикции материала; σ — величина напряжений. Видно, что увеличение приложенных напряжений должно приводить к росту коэрцитивной силы.

Коэрцитивную силу проводов измеряли при перемагничивании в полях порядка 50 мА/м, так как в магнитном поле такой напряженности происходит практически полное перемагничивание образца. Вместе с тем в исследуемом диапазоне H стеклотекстолит не вносит искажений в петли гистерезиса.

На рис. 2 представлены петли гистерезиса микропровода в исходном состоянии без подложки и стеклотекстолитовой подложки без размещенного на ней микропровода. Видно, что фон от подложки не меняет вид петли гистерезиса микропровода.

Расчет распределения внутренних напряжений в микропроводах в оболочке показал, что средняя величина разных компонент тензора напряжений может колебаться в пределах 250 – 600 МПа [16]. Наибольшей стабильностью обладает радиальная компонента, составляющая вдоль всего диаметра в среднем 300 МПа. В поверхностном слое провода, включающем и доменный слой, преобладают осевые сжимающие напряжения, достигающие 1,5 ГПа. Отметим, что подобные значения характерны именно для

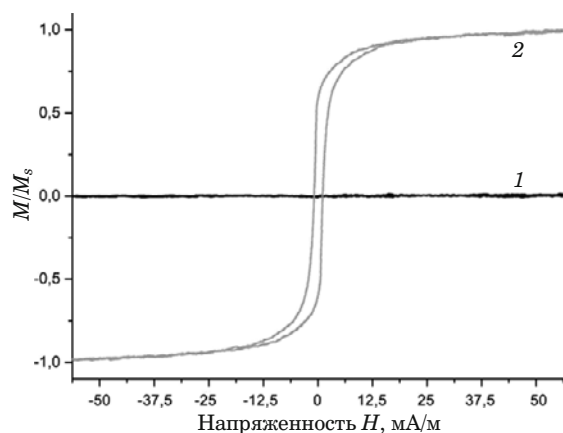


Рис. 2. Петля гистерезиса стеклотекстолитовой подложки (1) и исходного микропровода (2) (M и M_s — намагниченность и намагниченность насыщения)

приповерхностного слоя. При этом величина и направление осевых напряжений меняются от поверхности к центральной части провода. Следовательно, для наблюдения изменения внутренних напряжений в микропроводах необходимо приложение дополнительной внешней нагрузки.

Образец растягивали с помощью подвесных грузов (см. рис. 1). При этом учитывали, что величина приложенных напряжений определяется отношением силы тяжести подвесного груза к площади сечения микропровода и нагрузка воздействует не только на материал аморфной жилы, но и на стеклянную оболочку, которые имеют отличные друг от друга модули упругости.

Напряжения в металлической сердцевине оценивали с помощью следующего соотношения:

$$\sigma_a = \frac{P}{S_a + E_g S_g / E_a}, \quad (2)$$

где E_a , E_g и S_a , S_g — модули упругости и площади аморфной жилы и стекла соответственно; σ_a — напряжения в металлической сердцевине; P — вес подвесного груза [17].

Полагая, что модули упругости стекла и аморфной жилы составляют 60 и 150 ГПа [16, 18], нетрудно убедиться, что для изменения напряженного состояния провода на уровне существующих в нем внутренних напряжений достаточно использовать подвесные грузы массой от единиц до нескольких десятков граммов.

С помощью клея (различного состава и разных производителей) образец фиксировали на стеклотекстолитовой подложке при растяжении контрольным грузом массой 8 г (напряжение — около 200 МПа). Время выдержки (в среднем около 1–1,5 ч) в растянутом состоянии при засыхании клея в каждом конкретном случае превышало заявленное производителем время полного

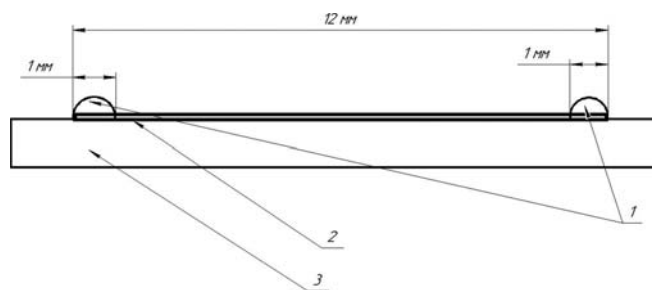


Рис. 3. Схема фиксации провода на подложке с помощью клея: 1 — капля клея; 2 — микропровод; 3 — стеклотекстолитовая подложка

затвердевания как минимум в пять раз. После полного затвердевания клея груз снимали и скальпелем обрезали нерастянутую часть провода (находящуюся вне участка между каплями клея). Затем измеряли петли гистерезиса на вибрационном магнитометре. Для образцов, фиксированных одним и тем же клеем, производили порядка пяти контрольных измерений коэрцитивной силы после растяжения. Предельное отклонение повторяемости результатов составило 1 мА/м, что исключало возможное влияние случайных эффектов, которые могли возникнуть при растяжении, затвердевании клея, снятии груза и обрезании части провода.

Получили следующие средние значения коэрцитивной силы H_c для образцов, зафиксированных с помощью различных типов клея (нагрузка при растяжении — 200 МПа), мА/м: исходный образец (без фиксации клеем) — 22,6; кремний-органическая смола — 23,8; клей «Секунда» (цианакрилат) — 29,5; клей «Супер Момент Гелевый» (цианакрилат) — 36,4. Видно, что последний обеспечивает наибольшее значение коэрцитивной силы и, следовательно, наилучшее удержание приложенных напряжений. Схема фиксации провода на подложке с помощью клея приведена на рис. 3.

Прочность на сдвиг клея «Супер Момент Гелевый» составляет около 20 МПа [19]. Площадь контакта можно оценить по формуле

$$S_{\text{контакта}} = (3/2)\pi Rl, \quad (3)$$

где R — диаметр провода со стеклом; l — длина области, покрытой каплей клея.

Если принять, что длина области провода, заклеенной каплей клея, равна 1 мм, то $S_{\text{контакта}} \approx 50 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$.

Величину напряжений в области контакта можно оценить как

$$\tau_{\text{контакта}} = mg/S_{\text{контакта}}, \quad (4)$$

где m — масса груза; g — ускорение свободного падения.

Полагая массу груза, равной 8 г, получим, что напряжения в области контакта $\tau_{\text{контакта}} \approx 1,5$ МПа. Это существенно меньше величины табличной прочности сдвига (20 МПа). Иными словами, клей «Супер Момент Гелевый» позволяет удерживать зафиксированный образец в том же напряженном состоянии, в каком он был при растяжении до заклеивания.

Таким образом, на основе проведенных исследований предложен способ измерения петель гистерезиса микропроводов с помощью вибрационной магнитометрии при изменении их напряженного состояния, зафиксированных с помощью органического клея. Расчеты показали: данный способ позволяет сохранять в проводах те же напряжения, что были приложены при их растяжении до заклеивания. При этом величина зафиксированных напряжений может достигать единиц гигапаскалей.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Vazquez M., Gomez-Polo C., Chen D.-X., Hernando A. Magnetic bistability of amorphous wires and sensor applications / *IEEE Transactions on Magnetics*. 1994. Vol. 30. P. 907 – 912.
2. Vazquez M., Zhukov A., Pirota K., Varga R., García K., Luna C., Provencio M., Navas D., Martínez J., Hernández-Vélez M. Temperature dependence of remagnetization process in bistable magnetic microwires / *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. Vol. 329. P. 123 – 130.
3. Zhukova V., Aliev A., Varga R., Aronin A., Abrosimova G., Kiselev A., Zhukov A. Magnetic properties and MCE in Heusler-type glass-coated microwires / *J. Supercond. Nov. Magn.* 2013. Vol. 26. P. 1415 – 1419.
4. Vazquez M., Andenote-Engelvin A.-L. Glass-coated amorphous ferromagnetic microwires at microwave frequencies / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. Vol. 321. P. 2066 – 2073.
5. Mohry K., Humphrey F., Kawashima K., Kimura K., Mizutani M. Large Barkhausen and Matteucci effects in FeCoSiB, FeCrSiB and FeNiSiB amorphous wires / *IEEE Transactions on Magnetics*. 1990. Vol. 26. P. 1789 – 1791.
6. Mohri K., Panina L. Magneto-impedance effect in amorphous wires / *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65. P. 1189 – 1991.
7. Beach R. S., Berkowitz A. E. Giant magnetic field dependent impedance of amorphous FeCoSiB wire / *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. P. 3652 – 3654.
8. Gonzalez J., Chen A., Blanco J., Zhukov A. Effect of applied mechanical stresses on the impedance response in amorphous microwires with vanishing magnetostriction / *Phys. Stat. Sol.* 2002. Vol. 189. P. 599 – 608.
9. Richter K., Kostyk Y., Varga R. Domain Wall Dynamics in Amorphous Microwires / *Acta Physica Polonica A*. 2008. Vol. 113. P. 7 – 10.
10. Kabanov Yu., Zhukov A., Zhukova V., Gonzalez J. Magnetic domain structure of microwires studied by using the magneto-optical indicator film method / *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. P. 142507.
11. Chiriac H., Ovari T.-A., Yamasaki J., Zhukov A. Domain structure of 'Thick' amorphous microwire with nearly zero magnetostriction / *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. Vol. 674. P. U. 7. 1 – U. 7. 6.
12. Orlova N. N., Aronin A. S., Bozhko S. I., Kabanov Yu. P., Gornakov V. S. Magnetic structure and magnetization process of the glass-coated Fe-based amorphous microwire / *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 111. P. 073906.
13. Orlova N. N., Gornakov V. S., Aronin A. S. Role of internal stresses in the formation of magnetic structure and magnetic properties of iron-based glass coated microwires / *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 121. P. 205108.
14. Abrosimova G., Aronin A., Kir'janov Yu., Matveev D., Zver'kova I., Molokanov V., Pan S., Slipenyuk A. The structure and mechanical properties of bulk Zr₅₀Ti_{16.5}Cu₁₄Ni_{18.5} metallic glass / *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. P. 3933 – 3939.
15. Abrosimova G., Aronin A., Matveev D., Pershina E. Nanocrystal formation, structure and magnetic properties of Fe-Si-B amorphous alloy after deformation / *Materials Letters*. 2013. Vol. 97. P. 15 – 17.
16. Chiriac H., Ovari T. A., Pop G. Internal stress distribution in glass-covered amorphous magnetic wires / *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52. P. 10104 – 10113.
17. Darkov A. V., Shapiro G. S. *Soprotivlenie materialov*. — Moscow: Vysshaya shkola, 1975. — 654 p. [in Russian].
18. Inoue A., Chen H. S., Krause J. T., Masumoto T., Hag-iwara M. Young's modulus of Fe-, Co-, Pd- and Pt-based amorphous wires produced by the in-rotating-water spinning method / *Journal of Material Science*. 1983. Vol. 18. P. 2743 – 2751.
19. <http://forprof.ru/catalog/sekundnye-cianoakrilatnye-klei-super-moment/sekundnyy-tsianoakrilatnyy-klei-super-moment-gel-3-g-na-edinichnom-blistere> (accessed 1.10.2017).

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-36-40

УДК (UDC) 543.6/678.028

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-12

© Владимир Васильевич Хрипушин¹, Надежда Яковлевна Мокшина¹,
Оксана Анатольевна Пахомова²

¹ Военно-воздушная академия имени Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, г. Воронеж, Россия; e-mail: hvivat@yandex.ru

² Елецкий государственный университет имени И. А. Бунина, г. Елец, Россия; e-mail: pakhomchik@mail.ru

Статья поступила 25 сентября 2017 г.

Представлены результаты исследования цифровых изображений материалов, используемых в порошковых 3D-принтерах. Изображения полимерных образцов получены в проходящем свете с использованием оптического микроскопа, снабженного цифровой окулярной камерой. Морфологический анализ выполняли с использованием программы ImageJ 1.45s. Статистический и корреляционный анализы первичного и вторичного порошков для послойного лазерного спекания на основе полиамида-12 проводили с помощью пакета Statistica 10. Установили, что агломерация крупных частиц (вторичный порошок) приводит к нарушению фракционного состава и теплообмена при лазерном спекании при печати. Изменение фракционного состава может менять условия теплообмена в зоне фокуса лазера и оказывать большое влияние на качество производимой продукции. Полученные данные по площади проекции частиц, их периметра и диаметра Ферета подчиняются нормальному закону распределения. В качестве аналитического сигнала и характеристики пригодности рабочей смеси использовали площадь проекции зерен порошка и значение критерия Пирсона больше минимального, соответствующего деградации смеси порошков с неприемлемой вероятностью производственного брака. Корреляционный анализ может применяться как экспресс-метод контроля качества смеси порошков для печати.

Ключевые слова: морфологический анализ; полиамид-12; критерий Пирсона; экспресс-анализ.

A METHOD FOR ASSESSING THE QUALITY OF POWDER MATERIALS FOR 3D PRINTING BASED ON POLYAMIDE-12

© Vladimir V. Khripushin¹, Nadejda Ya. Mokshina¹, Olga A. Pakhomova²

¹ N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin Air Force Academy, Voronezh, Russia; e-mail: hvivat@yandex.ru

² I. A. Bunin Yelets State University, Yelets, Russia; e-mail: pakhomchik@mail.ru

Submitted September 25, 2017.

Morphological parameters of digital images of the materials used in powder 3D-printers are studied. Digital images of polymer samples were obtained in transmitted light using an optical microscope equipped with a digital ocular camera. Morphological analysis of images is carried out using the program ImageJ 1.45s. Statistical and correlation analysis of primary and secondary powders for layer-by-layer laser sintering based on polyamide-12 was carried out using Statistica 10 software package. The fact of agglomeration of coarse particles in a secondary powder is established, which leads to a change in the fractional composition and is one of the reasons for violation of heat transfer upon laser sintering during printing. Violation of the fractional composition can greatly change conditions of heat exchange in the laser focus zone and affect the quality of the finished products. It is shown that data on the area of the projection of the particles, their perimeter and Feret's diameter obey the normal distribution law. The area of the projection of the powder grains is proposed to be used as an analytical signal, whereas the value of Pearson's criterion greater than the minimum and corresponding to the degradation of the powder mixture with an unacceptable probability of production rejects — as a criterion of the suitability of the working mixture. Analysis based on the calculation of the correlation coefficient takes no more than 30 min and can be recommended as a rapid procedure for controlling the quality of a mixture of powders for printing.

Keywords: morphological analysis; polyamide-12; Pearson's criterion; rapid analysis.

Концепция «цифровой фабрики», включающая сквозной безбумажный цикл «проектирование — прототипирование — производство», базируется, помимо прочего, на фаббер-технологии — послойном наращивании материала при изготовлении изделия [1].

Одна из наиболее востребованных технологий (3D-печать) — послойное лазерное спекание порошкообразного материала (Selective Laser Sintering — SLS) [2], позволяющее с высокой точностью создавать изделия почти любой степени сложности из широкого набора материалов — от пластмасс до металлов и сплавов.

К материалам для лазерного спекания предъявляют повышенные требования в плане теплофизических свойств, определяемых химической чистотой материалов и однородностью размеров порошковых частиц. Для изготовления изделий с некритичной механической прочностью, обладающих определенными электроизоляционными свойствами или эластичностью, а также на стадии прототипирования используют порошкообразные материалы на основе полимеров.

Цель работы — анализ материалов, используемых в порошковых 3D-принтерах, по морфологическим параметрам цифровых изображений и оценка качества рабочей смеси порошка для прогноза брака до печати.

После завершения цикла печати в рабочей камере SLS-принтеров всегда остается некоторое количество неиспользованного порошка, равное разности объемов камеры и напечатанного изделия. Неиспользованный порошок называется вторичным и рециркулируется в смеси с новым (первичным) в последующих циклах печати (рис. 1).

Исследовали порошки для 3D-принтеров на основе полиамида-12 (ПА-12) марки РА 2200 (структурная формула приведена на рис. 2) двух типов: не участвовавшие в печати (первичные) и прошедшие через принтер, но не использованные для построения 3D-модели (вторичные).

ПА-12 — гетероцепной линейный алифатический кристаллический полимер белого цвета со степенью кристалличности до 65 % и молекулярной массой 20 – 30 тыс., получаемый полимеризацией лактама аминокислоты додекановой кислоты в присутствии воды и кислых катализаторов [3].

Полиамид ПА-12, содержащий 1 – 1,5 % низкомолекулярных соединений [4], обладает высокой абразивной стойкостью, деформационной теплостойкостью и стабильностью электрических показателей в широком температурно-влажностном диапазоне. Изделия из ПА-12 и композиции на его основе работоспособны при температуре от –60 до 60 °С (кратковременно — при 120 °С). Водопоглощение, не превышающее 2,0 %, позво-

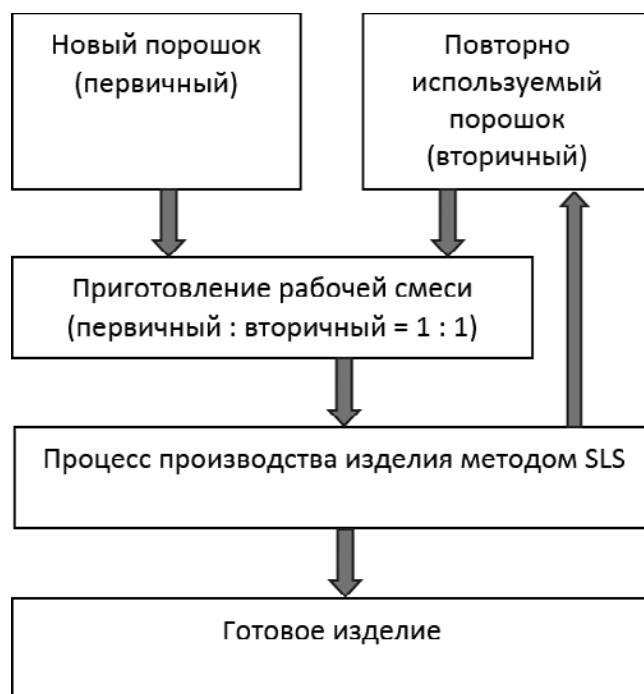


Рис. 1. Схема рециркуляции сырья

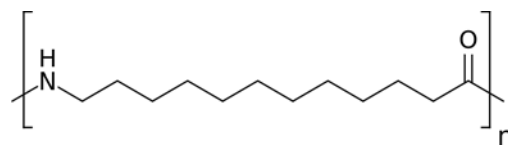


Рис. 2. Структура элементарного звена полиамида-12 (полидодеканамида)

ляет сохранять эксплуатационные показатели во влажной атмосфере [5].

Технические характеристики исследуемого материала: плотность — 0,85 г/см³; средний размер частиц — 56 мкм; диапазон размера частиц — 20 – 80 мкм; насыпная плотность при 20 °С — 0,70 г/см³; температура плавления — 182 °С; твердость по Шору — 88 ед.; предел прочности — 45 МПа. Механические и термические свойства деталей из ПА-12: модуль растяжения — 1700 МПа; предельная прочность на разрыв — 48, на изгиб — 58 МПа; твердость по Шору — 75 ед.; температура плавления — 172 – 180 °С; температура размягчения по Вика (В/50) — 163, (А/50) — 181 °С.

Практика производства изделий методом SLS показала, что свойства вторичного порошка с каждым циклом прохождения через камеру принтера деградируют, вероятность производственного брака растет. Одна из причин ухудшения физико-механических свойств полиамидных порошков — агломерация частиц [6].

Цифровые изображения полимерных образцов (две серии по 10 микрофотографий для

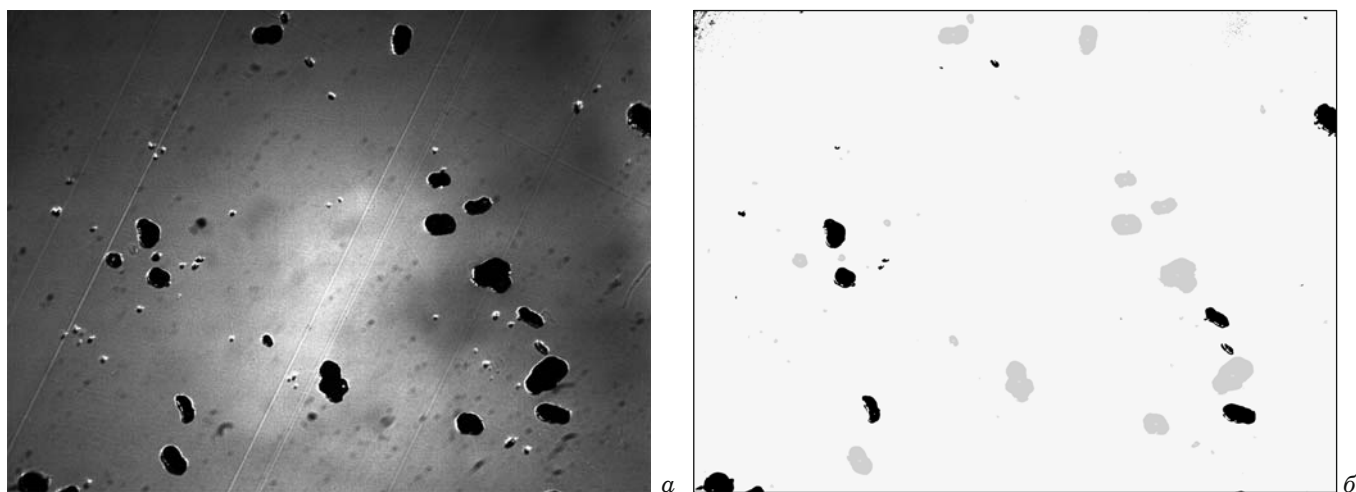


Рис. 3. Исходное (а) и обработанное (б) изображения частиц первичного порошка

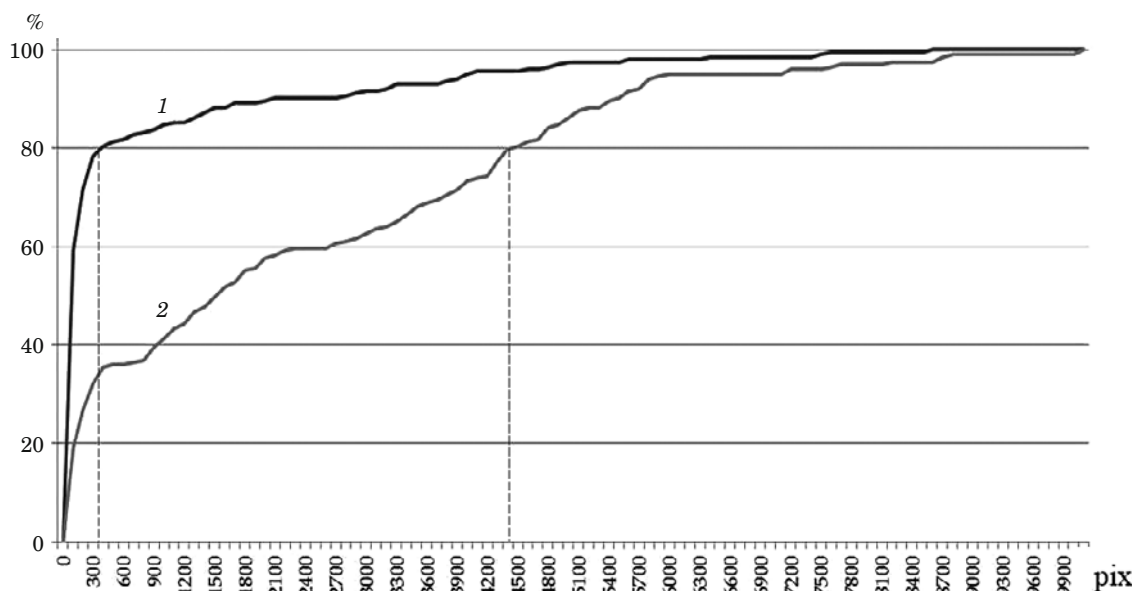


Рис. 4. Зависимость количества частиц от площади их проекции для первичного (1) и вторичного (2) порошков

первичного и вторичного порошков первого цикла смешивания) получали в проходящем свете с использованием оптического микроскопа CarlZeissJena ERGAVAL, снабженного цифровой окулярной камерой MYscore300M (оптическое увеличение — $\times 100$, среда — воздух, формат изображений — JPG (16 bit)). Порошок на обработанные аэрозольным антистатиком предметные стекла помещали разреженным слоем с минимальным контактом частиц друг с другом.

На рис. 3 приведен пример исходного и обработанного изображений первичного порошка (черным цветом показаны дефектные объекты).

Морфологический анализ — выделение графических объектов, определение их координат на плоскости изображения и геометрических характеристик — проводили на последнем этапе

работы с изображениями. Результаты обрабатывали с помощью программы Excel. Полученная выборка параметров включала данные для 911 частиц первичного и 311 частиц вторичного порошков.

На рис. 4 представлена зависимость количества частиц от площади их проекции (площадь выражена в пикселях, а соответствующее количество частиц — в процентах).

Оптимальный размер частиц первичного порошка, заявленный производителем, составляет 25 – 60 мкм ($1 \text{ pix} = 0,22 \text{ мкм}$), их доля — 80 %. Те же 80 % частиц вторичного порошка имеют размер 50 – 100 мкм (пунктирные линии на рис. 4). Таким образом, наблюдается заметное отличие в ходе кривых распределения: у вторично-

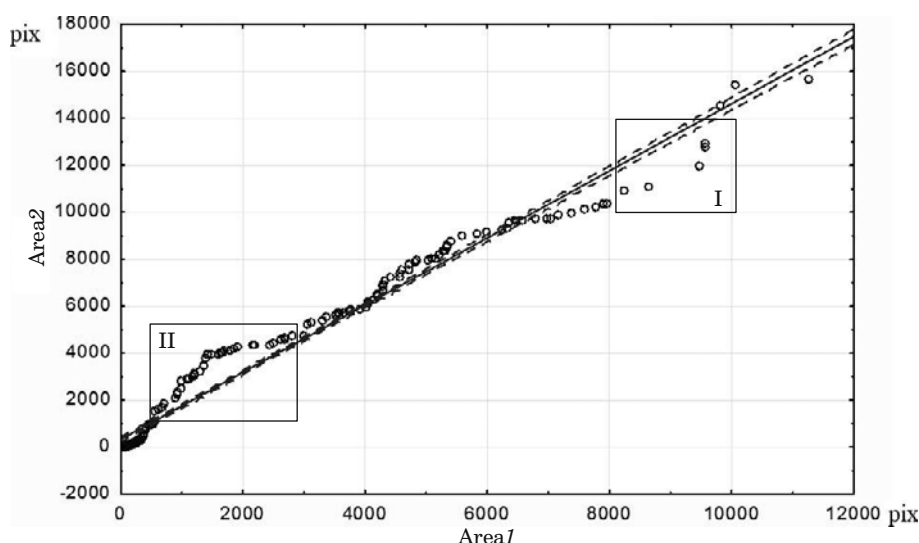


Рис. 5. Диаграмма рассеяния Area1 и Area2 от прямой линейной регрессии (I и II — области агломерации и уменьшения количества частиц)

го порошка появляется значительная доля частиц с большим, чем у первичного, размером.

Для таких морфологических параметров, как площадь (Area) и периметр (Perim) проекции зерна порошка, диаметр Ферета (Feret), равный максимальному габаритному размеру частицы, рассчитывали значения критерия χ^2 (таблица). Видно, что данные по площади проекции частиц подчиняются нормальному распределению, а значения периметра проекции и диаметра Ферета — экспоненциальному.

Для морфологических параметров первичного и вторичного порошков провели также корреляционный анализ с использованием критерия Пирсона r (уровень значимости $p < 0,05$): Area1/Area2 — 0,104242; Perim1/Perim2 — 0,885816; Feret1/Feret2 — 0,797378.

В качестве аналитического сигнала выбрали площадь частиц с минимальным значением коэффициента корреляции, поскольку существующая корреляционная связь в этом случае в наибольшей степени зависит от неявных стохастических факторов.

На рис. 5 представлена диаграмма рассеяния площадей проекций первичного (Area1) и вторичного (Area2) порошков от прямой линейной регрессии. Отклонение точек от прямой говорит об аномалии в распределении размера частиц. Так, область I (6500 – 9500 pix) отражает увеличение количества больших частиц (агломерацию), а приблизительно равная ей по площади область II (400 – 3500 pix) — пропорциональное уменьшение количества частиц основного фракционного состава.

Зафиксированное в ходе исследований изменение фракционного состава свидетельствует об

Значения критерия χ^2 (1 и 2 — первичный и вторичный порошки)

Морфологический параметр	Распределение	
	Нормальное	Экспоненциальное
Area1/Area2	2744,64/508,85	563,78/14,28
Perim1/Perim2	207,36/61,04	666,64/315,36
Feret1/Feret2	185,57/54,73	741,53/389,06

агломерации частиц, может менять условия теплообмена в зоне фокуса лазера и оказывать большее влияние на качество спекания, т.е. на качество производимой продукции [7].

Сопоставление качества изделия и рассчитанного коэффициента корреляции между морфологическими параметрами первичного и вторичного порошков (оптимально — площади проекции частиц) позволяет эмпирически определить граничное значение коэффициента, ниже которого вероятность брака не приемлема.

Таким образом, проведенные исследования показали, что коэффициент корреляции между выборками морфологических параметров может служить аналитическим критерием качества порошковой смеси для 3D-печати, а предложенную методику можно рекомендовать в качестве экспресс-контроля качества такой смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слюсар В. И. Фаббер-технологии. Новое средство трехмерного моделирования / Электроника: наука, технология, бизнес. 2003. № 5. С. 54 – 60.
2. Lipson H., Kuman M. Fabricated: The New World of 3D Printing. — Wiley, 2013. — 320 p.
3. ОСТ 6-06-425-92. Полиамид-12 и композиции на его основе. Технические условия. — 35 с.

4. **Нелсон У. Е.** Технология пластмасс на основе полиамидов / Пер. с англ. — М.: Химия, 1979. — 256 с.
5. **Николаев А. Ф.** Технология пластических масс. — Л.: Химия, 1997. — 368 с.
6. Пат. № WO2012053922 A1. Способ рекуперации порошков полимеров / Гаврилин С. А.; № PCT/RU2010/000610; заявл. 21.10.2010; опубл. 26.04.2012.
7. **Хрипушин В. В., Мокшина Н. Я., Борисова И. А.** Морфологический анализ порошков на основе полиамида-12, предназначенных для 3D-печати / V Республ. конф. по аналитической химии «Аналитика РБ-2017»: сб. тр. — Минск, 2017. С. 115 – 117.
2. **Lipson H., Kuman M.** Fabricated: The New World of 3D Printing. — Wiley, 2013. — 320 p.
3. OST 6-06-425-92. Polyamide-12 and compositions based on it. Technical conditions. — 35 p. [in Russian].
4. **Nelson W. E.** Plastic technology on the basis of polyamides. — Moscow: Khimiya, 1979. — 256 p. [Russian translation].
5. **Nikolaev A. F.** Technology of plastics. — Leningrad: Khimiya, 1997. — 368 p [in Russian].
6. Pat. N WO2012053922 A1. Method for recovering polymer powders / Gavrilin S. A.; N PCT/RU2010/000610; appl. 21.10.2010; publ. 26.04.2012 [in Russian].
7. **Khripushin V. V., Mokshina N. Ya., Borisova I. A.** The morphological analysis of the powders on the basis of polyamide-12 intended for 3D-print / V Resp. conf. “Analytics RB-2017”: coll. of works. — Minsk, 2017. P. 115 – 117 [in Russian].

REFERENCES

Обмен опытом

Exchange of Experience

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-41-44

УДК (UDC) 621.798.147

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИДЕОИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МАШИН
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРЕЩИН В МАТЕРИАЛАХ С МАЛОЙ
ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ****© Борис Яковлевич Мокрицкий¹, Татьяна Ивановна Усова¹, Татьяна Борисовна Ершова², Елена Борисовна Мокрицкая³**¹ Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, г. Комсомольск-на-Амуре, Россия; e-mail: boris@knastu.ru² Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск, Россия; e-mail: ershova@im.febras.net³ Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия; e-mail: mokritskayae@mail.ru*Статья поступила 18 октября 2017 г.*

Представлены результаты применения видеоизмерительных машин для обнаружения и измерения дефектов типа микротрещин в материалах (полимерах, кварцевых и органических стеклах) авиационного назначения, характеризующихся низкой отражательной способностью. Обнаружение микротрещин в таких материалах затруднено, но необходимо, так как наличие дефектов может послужить причиной аварии воздушного судна. Установлены пороговые (критические) значения дефектов, которые могут быть выявлены с помощью видеоизмерительных машин (например, минимальные длины обнаруживаемых трещин) и использованы в качестве параметра для бракования изделий. При проведении исследований использовали методику провоцирования дефектов на образцах материалов методом индентирования. Дефекты анализировали традиционными (ультразвук и др.) и вновь предложенными способами, эффективность которых повышали такими приемами, как контрастирование и др.

Ключевые слова: микротрещины; обнаружение; измерение.**RESULTS OF USING VIDEO MEASURING MACHINES
IN THE STUDY OF CRACKS IN THE MATERIALS HAVING A LOW REFLECTANCE****© Boris Ya. Mokritskii¹, Tatyana I. Usova¹,
Tatyana B. Ershova², Elena B. Mokritskaya³**¹ Komsomolsk-na-Amure State University, Komsomolsk-na-Amure, Russia; e-mail: boris@knastu.ru² Institute of Materials of Khabarovsk Scientific Centre, Far Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia; e-mail: ershova@im.febras.net³ Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia; e-mail: mokritskayae@mail.ru*Submitted October 18, 2017.*

The feasibility of using video measuring machines for detection and measurement of the defects such as microcracks in the materials (polymers, quartz and organic glasses) of aviation duty is considered. As the aforementioned materials are characterized by low reflectance detection of the microcracks in them is problematic but rather important task because the microcracks present can cause an accident or wandering defect. Threshold (critical) values of the defects which can be revealed by means of such machines of two different models are determined, e.g., the minimal length of the detectable cracks, which can be used as a parameter of the product rejection. Because of the prohibition of carrying out the studies on the real objects we used a technique of provoking defects by indentation. The results of using classical methods (ultrasound, etc.) and data on the defect detection by the developed procedure were compared. The informativeness of the developed methods was increased using the developed techniques, e.g., by contrasting of the microcracks.

Keywords: microcracks; detection; measurement.

В последнее время (особенно в машиностроении) применяют материалы с низкой отражательной способностью (полимерные, кварцевые и органические стекла и др.). При этом проблема обнаружения и измерения дефектов типа микротрещин в таких материалах стоит очень остро. Традиционное оборудование и технологии, используемые в научных исследованиях и на производстве (микроскопы, работающие по принципу отражения или пропускания светового потока, и др.), не гарантируют удовлетворительного результата [1].

Цель работы — исследование дефектов (микротрещин) в материалах, имеющих низкую отражательную способность, с помощью видеоизмерительных машин.

Исследовали образцы из таких материалов с низкой отражательной способностью, как ситалл, стекло, органическое стекло, полихлорвинил. Формирование дефектов осуществляли индентированием по методам Роквелла, Бринеля и Викерса. В качестве индентора использовали стандартный алмазный конус (при микроиндентировании — алмазную пирамидку) или металличе-

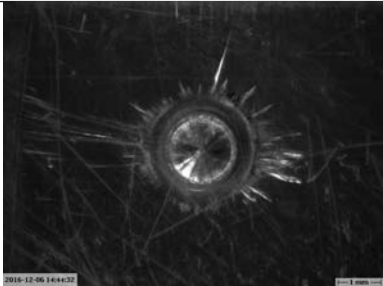
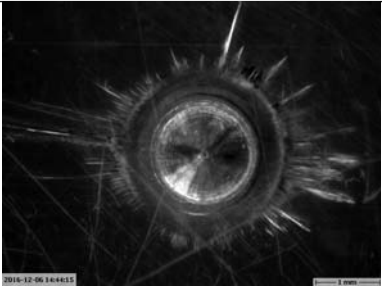
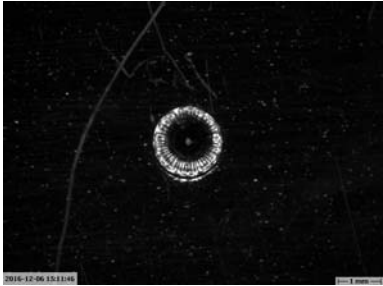
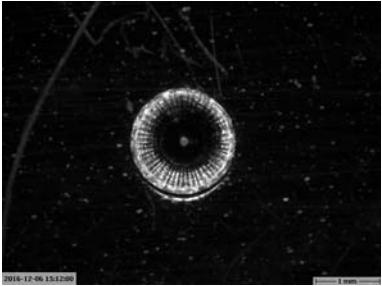
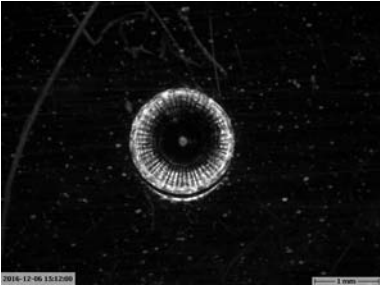
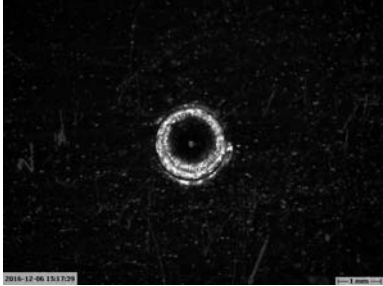
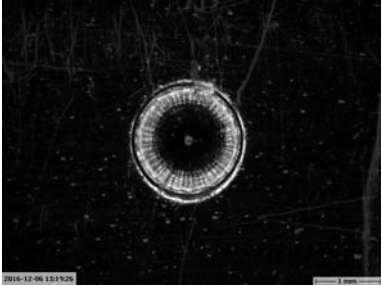
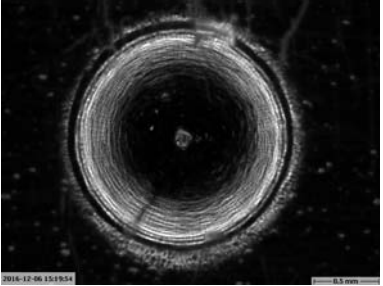
ский шарик. Уровень нагрузки определяли микротвердометром ПМТ-3 [2, 3].

В табл. 1 и на рис. 1 показаны результаты индентирования образцов полихлорвинила (марка ПХВ, метод Роквелла, индентор — стандартный алмазный конус, угол при вершине 136°) и стекла (индентор — металлический шарик).

Видно, что в случае полихлорвинила (см. табл. 1) нагрузка менее 588 Н не приводит к образованию микротрещин, которые можно обнаружить при увеличении $\times 24$; при нагрузке более 1500 Н образец разрушается. Вместе с тем характер дефекта существенным образом отличается от дефектов, полученных при индентировании стекла (см. рис. 1).

Дефекты измеряли с помощью видеоизмерительных машин моделей Micro-Vu Sol 161 (США) (рис. 2) и MarVision MM 320 (Германия) по ряду параметров: длине самой протяженной и наиболее короткой трещины; площади (при виде сверху) и максимальной глубине дефекта и др. При измерениях применяли методику простановки реперных точек (рис. 3).

Таблица 1. Фотографии дефектов при разных условиях нагружения

Нагрузка, Н	Оптическое увеличение		
	$\times 24$	$\times 36$	$\times 72$
1471			
980,6			
588,3			

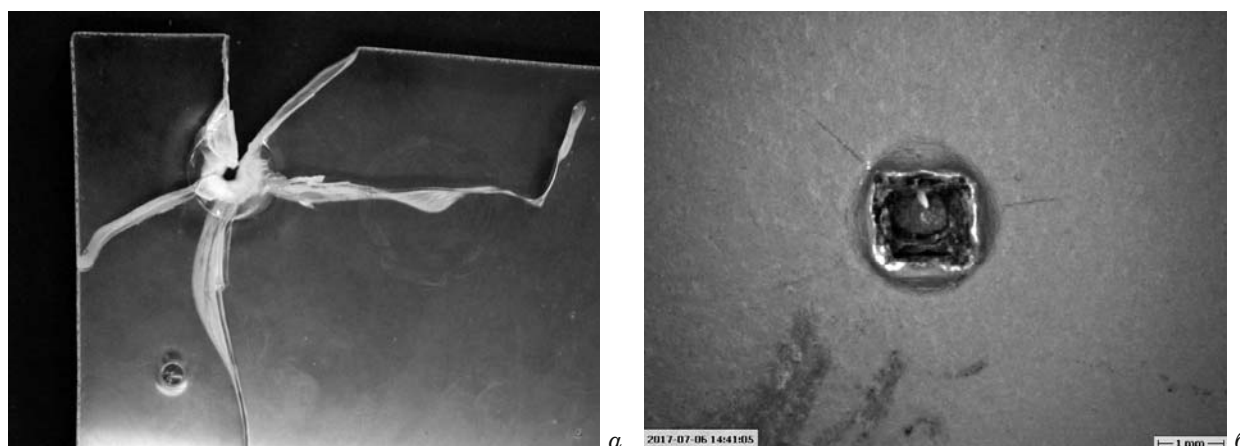


Рис. 1. Примеры дефектов в образцах стекла, применяемого для остекления кабины летательного аппарата (а) и в авиа-приборах (б)



Рис. 2. Видеоизмерительная машина модели Micro-Vu Sol 161 (а) и зона ее предметного стола (б)

Таблица 2. Результаты измерения отрезков по реперным точкам, мм

Отрезок	Видеоизмерительная машина	
	Micro-Vu Sol 161	MarVision MM 320
AB	4,19	4,10
CD	5,75	5,67
EF	3,01	3,07
GH	2,19	2,26

В табл. 2 приведены длины отрезков по реперным точкам (см. рис. 2), измеренные с помощью видеоизмерительных машин без какого-либо воздействия на дефект.

Видно, что результаты в целом сопоставимы (разница во втором знаке после запятой, что для машиностроительных изделий допустимо). С ростом длины трещины различия в результатах измерения возрастают. Минимальный размер микротрещины, обнаруживаемый машиной



Рис. 3. Пример дефекта с реперными точками (показаны буквами)

Micro-Vu Sol 161, составляет 0,01, а MarVision MM 320 — 0,015 мм.

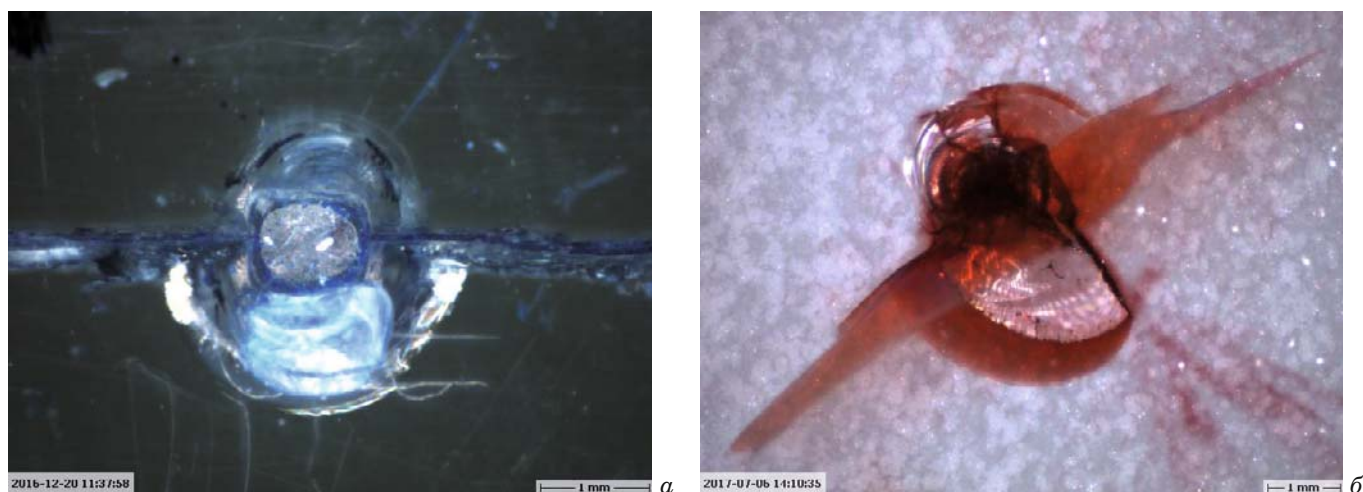


Рис. 4. Контрастирование дефекта с применением освещения ультрафиолетовым и белым (матовым) светом (а) и красной люминесцентной жидкости (б)

Возможности машин для обнаружения и измерения дефектов можно расширить, обеспечив, например, возможность поворота (проворота) образца по отношению к световому потоку. Это повышает отражательную способность стенок трещины. Если положение образца менять (поворачивать его по отношению к вертикальному световому потоку), то возрастает вероятность отражения светового потока от плоскости трещины и, соответственно, обнаружения дефекта.

Другой способ расширения возможностей видеоизмерительных машин — применение контрастирующего освещения (наиболее эффективно для прозрачных материалов) и контрастных жидкостей или газов. На рис. 4 приведены примеры контрастирования дефекта с помощью ультрафиолетового и белого освещения и красной люминесцентной жидкости.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в отличие от малоэффективных традиционных (ультразвуковых) способов обнаружения дефектов (микротрещин) в изделиях, выполненных из материалов с низкой отра-

жательной способностью, применение видеоизмерительных машин (мультисенсорных систем) возможно и эффективно. Размер определяемых с их помощью микротрещин составляет 0,01 – 0,015 мм. При этом возможности машин могут быть расширены, например, способом контрастирования дефекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев С. С., Морозов Е. М. Разрушение стекла. Изд. 2-е, испр. — М.: ЛКИ, 2008. — 149 с.
2. Фрактографические методы изучения процессов разрушения ситаллов / Химия и технология стекла и ситаллов: сб. науч. тр. / ГИС. — М., 1984. С. 80 – 87.
3. ГОСТ Р 54494–2011. Дефекты стекла и изделий из него. — М.: Стандартиформ, 2012.

REFERENCES

1. Solntsev S. S., Morozov E. M. Breakage of glass. 2nd Edition. — Moscow: LKI, 2008. — 149 p. [in Russian].
2. Fractographic method of studying fracture of ceramics / Chemistry and Technology of Glass and Ceramics: a collection of scientific papers / GIS. — Moscow, 1984. P. 80 – 87 [in Russian].
3. RF State Standard GOST R 54494–2011. Defects in glass and its articles. — Moscow: Standartinform, 2012 [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-45-54

УДК (UDC) 620.178.3:624.078.2

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ МЕТИЗОВ ИЗ СТАЛИ 30ХГСА¹© **Валентина Борисовна Григоренко, Лариса Владимировна Морозова**Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия;
e-mail: grigorenkovb@viam.ru*Статья поступила 4 августа 2017 г.*

Исследованы причины разрушения крепежных изделий из стали 30ХГСА. Установлено, что в случае разрушения болтов в пакете, соединяющем элементы шпангоута, повреждение болтов является следствием фреттинг-коррозии вследствие взаимного трения болтов и элементов обшивки, пояса и ленты. Фреттинг-коррозия развивается в местах повреждения кадмиевого покрытия болтов в процессе трения. Возникновению разрушения в поясе, обшивке и ленте способствует приработка поверхности отверстий, наличие на ней коррозионных повреждений (фреттинг-коррозия), от которых развивается межзеренное разрушение, наибольшее в обшивке и ленте. Причина разрушения — конструктивно-технологические факторы: наличие повышенных напряжений в исследуемом пакете, микроперемещения сопрягаемых деталей, нарушение кадмиевого покрытия, недостаточная противокоррозионная защита и воздействие внешней среды. Разрушение самоконтрящихся гаек из стали 30ХГСА с антикоррозионным кадмиевым покрытием, использованных при сборке вспомогательного газотурбинного двигателя, вызвано их значительным перегревом — воздействием расплавленного покрытия на поверхность нагруженных гаек и проникновением жидкого металла в основной материал по границам зерен. Применение кадмиевого покрытия для работы стальных деталей при температуре, превышающей (даже кратковременно) температуру плавления Cd ($T_{пл} = 320,9^\circ\text{C}$), в условиях контакта с напряженным металлом вследствие эффекта Ребиндера приводит к резкой потере прочности и преждевременному разрушению детали. Исследовали разрушение оцинкованных болтов из стали 30ХГСА в процессе проведения повторно-статических испытаний. Установлено, что зарождению усталостного многоочагового разрушения способствовало несколько факторов: наличие грубых рисок; пескоструйная обработка, проводимая перед цинкованием с применением крупных фракций песка, вмятины от которых способствовали преждевременному зарождению трещин; участки с наплывами, полученными при нанесении покрытия, с неплотным соединением слоя. Наличие в одном из болтов наряду с усталостными бороздками большого количества ямок свидетельствует о работе материала при высокой нагрузке. Исследования проводили методом оптической и растровой электронной микроскопии с применением рентгеноспектрального микроанализа.

Ключевые слова: конструкционная сталь; фрактография; сканирующая электронная микроскопия; рентгеноспектральный микроанализ; статическое и усталостное разрушение.

**FEATURES OF FRACTURE OF METAL ITEMS (HARDWARE) MADE
OF STEEL 30KhGSA**© **Valentina B. Grigorenko, Larisa V. Morozova**

All-Russian scientific research institute of aviation materials, Moscow, Russia; e-mail: grigorenkovb@viam.ru

Submitted August 4, 2017.

The reasons for destruction of fasteners made of steel 30KhGSA are analyzed. It is shown that in case of destruction of bolts in the package connecting frame elements, damage of bolts results from fretting corrosion, attributed to mutual friction between bolts and elements of skin, belt and tape. Fretting cor-

¹ Работа выполнена в рамках развития критической технологии № 21 «Технологии предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера» из перечня Критических технологий РФ, утвержденного указом Президента РФ от 07.06.2011 г. № 899.

rosion develops in the sites where cadmium coating of bolts is damaged upon friction. The occurrence of fracture in the belt, skin and tape is promoted by break-in scuffing of the openings and corrosion damages (fretting corrosion) triggering the intergranular fracture, most severe in the skin and tape. The reason for damage arises from structural and technological factors: increased stresses present in the package, micro-displacements of the mating parts, violation of the cadmium coating, insufficient corrosion protection and environmental impact. Destruction of self-locking nuts made of 30KhGSA steel with anti-corrosion cadmium coating used in the assembly of the auxiliary gas turbine engine is attributed to their significant overheating, i.e., the impact of molten coating on the surface of loaded nuts and the penetration of the liquid metal into the base material along the grain boundaries. The use of cadmium coatings in operation of steel parts at a temperature exceeding (even briefly) the melting temperature of Cd ($T_{\text{melt}} = 320.9^{\circ}\text{C}$), under conditions of contact with stressed metal due to the Rebinder effect, leads to a sharp loss of strength and premature failure of the part. Study of the destruction of galvanized bolts made of 30KhGGSA steel during the repeated-static testing revealed that several factors contribute to the onset of fatigue multiple site damage: presence of the rough risks; sandblasting, performed before galvanizing using large sand fractions, which contribute to the premature origin of cracks; areas with deposits formed upon coating with a loose adhesion of the layer. The presence of a large number of pits along with the fatigue grooves indicates to high load of the bolt material upon operation. The study was carried out using optical and scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.

Keywords: structural steel; fractography; scanning electronic microscopy; X-ray spectroscopic microanalysis; static and fatigue fracture.

Металлические крепежные изделия (метизы) входят в состав практически всех сложных механизмов или конструкций. Надежность крепежных соединений при эксплуатации зависит от качества как материалов, из которых изготовлены метизы, так и их установки, соответствия выбранного типа крепежа действующим нагрузкам. Анализ причин преждевременного выхода из строя крепежа показывает, что часть разрушений вызвана усталостными повреждениями, однако наблюдаются и случаи разрушения в результате статического разрушения или развития фреттинг-коррозии [1 – 2]. Эксплуатационные разрушения, казалось бы, простой детали, применяемой в авиационной технике, могут приводить к масштабным разрушениям или катастрофам.

Разработанная И. И. Сидориным и Г. В. Акимовым, трудившимися во Всесоюзном научно-исследовательском институте авиационных материалов, высокопрочная конструкционная сталь 30ХГСА, получившая название «хромансиль», до настоящего времени находит широкое применение как в авиационной промышленности, так и во множестве других отраслей [3 – 5]. Сталь обладает высокой прочностью, достаточной вязкостью, хорошей свариваемостью [6]. Ее применяют для ответственных сварных конструкций, различных улучшаемых деталей — валов, осей, зубчатых колес, фланцев, корпусов обшивки, лопаток компрессорных машин и крепежных деталей, работающих при знакопеременных нагрузках [7 – 9].

Проведенные ранее исследования эксплуатационных разрушений изделий из данной стали показывают, что их причиной могут быть как

дефекты самого материала (металлургические или вызванные нарушениями режимов термической обработки), так и нарушения технологии сборки и условий эксплуатации конструкций и механизмов.

Цель данной работы — комплексное исследование наиболее часто встречающихся причин эксплуатационных разрушений метизов из легированной улучшаемой стали 30ХГСА [10 – 16].

Химический состав стали 30ХГСА (ГОСТ 4543–71) следующий, % масс.: 0,28 – 0,34 C; 0,8 – 0,11 Mn; 0,8 – 0,11 Cr; 0,9 – 1,2 Si; $\leq 0,3$ Ni; $\leq 0,25$ S; $\leq 0,025$ P.

В горячем состоянии сталь хорошо деформируется, а в отожженном — обладает удовлетворительной штампуемостью. Окончательной термической обработкой стали 30ХГСА является улучшение — закалка с температуры 880 – 890 °C в масло и высокий отпуск на заданную прочность, сталь при этом приобретает структуру сорбита отпуска. Иногда сталь подвергают изотермической закалке на нижний бейнит в расплавах солей, что позволяет увеличить прочность и снизить чувствительность к надразам.

Металлографические и фрактографические исследования разрушившихся изделий выполняли методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на оптическом микроскопе Leica DMIRM и растровом электронном микроскопе JSM-6490LV, оснащенном системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Микротвердость определяли на микротвердомере DuraScan 80.

Причины, стимулирующие разрушение в пакете, соединяющем элементы шпангоута воздушного судна

Во время плановых ремонтов на ряде машин были выявлены трещины в поясе, обшивке и ленте, а также значительные повреждения поверхности болтов в пакете, соединяющем элементы шпангоута. Для установления причин, стимулирующих возникновение указанных дефектов, исследовали фрагменты, составляющие пакет:

1) изделие (№ 1) после 2000 полетов — 1 болт из стали 30ХГСА;

2) изделие (№ 2) после 3100 полетов — 18 болтов из этой же стали с левого и правого бортов;

3) изделие (№ 3) после 6100 полетов — болт из стали 30ХГСА от элемента пояса с правого борта — 1 шт.; пояс из прессованного профиля сплава Д16чТ с левого борта — 1 шт.; обшивка из листа сплава 1163АТВ с левого и правого бортов — 2 шт.; лента из листа сплава 1163АТВ с левого и правого бортов — 2 шт.

При проведении анализа изломов пояса установлено, что разрушение в отверстиях (рис. 1, стрелки 1) многоочаговое, носит усталостный характер. Очаги разрушения расположены как по кромке (рис. 1, стрелки 2, 3), так и по поверхности отверстий, ближе к наружной стороне пояса. На поверхности отверстий отмечены притертости и следы коррозионных поражений. Разрушение в отверстиях начинается преимущественно по кромкам, в очагах наблюдается межзеренное разрушение, от которого развивается усталостная трещина (рис. 2, а, стрелка).

Установлено, что разрушение в поясе связано с коррозионными повреждениями поверхности, образованием межзеренного излома в очагах, от которых трещина развивается по усталостному механизму.

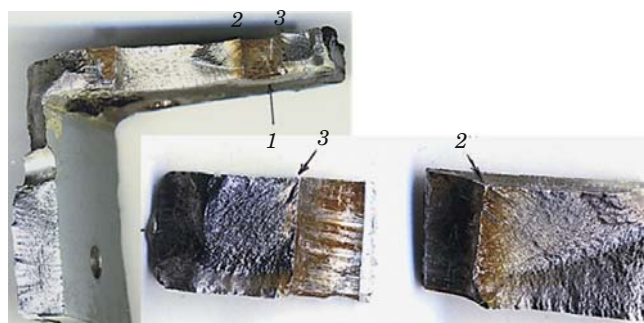


Рис. 1. Вид излома фрагмента разрушенного пояса: а — общий вид; б — разрушение от отверстия по стрелке 2

Анализировали также изломы обшивки с левого и правого бортов. Повреждения во фрагментах аналогичны; наблюдаются значительный растрав как поверхности, так и излома, коррозионные язвы. Очаги разрушения обнаружены на стенке отверстия в местах коррозионных повреждений.

В очаговых зонах с обеих сторон от отверстия отмечены участки межзеренного разрушения глубиной 0,04 – 0,14 мм, от которых развивается усталостная трещина. В начальной зоне усталостной трещины разрушение смешанное — по границам и телу зерен. Поверхность излома окислена, присутствуют продукты коррозии. Четкие усталостные бороздки выявлены лишь на расстоянии около 6 мм от очага.

При исследовании фрагментов ленты с обоих бортов установлено, что очаги разрушения связаны с коррозионными повреждениями. Поверхность изломов в очагах в основном забита, но имеются отдельные участки с межзеренным разрушением глубиной до 0,09 мм (рис. 3). В зоне развития трещины разрушение преимущественно межзеренное, на поверхности излома присутствуют продукты коррозии.

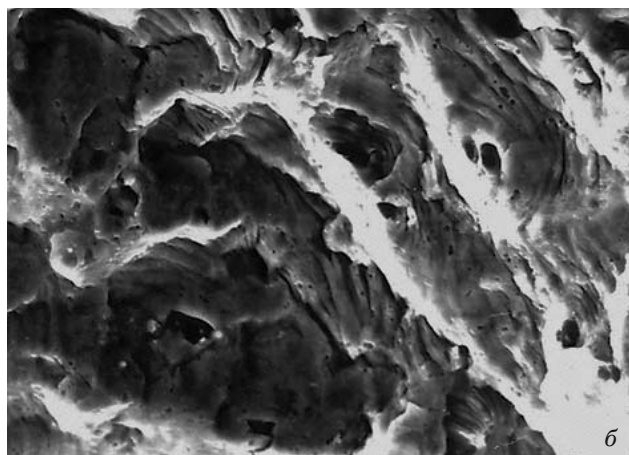
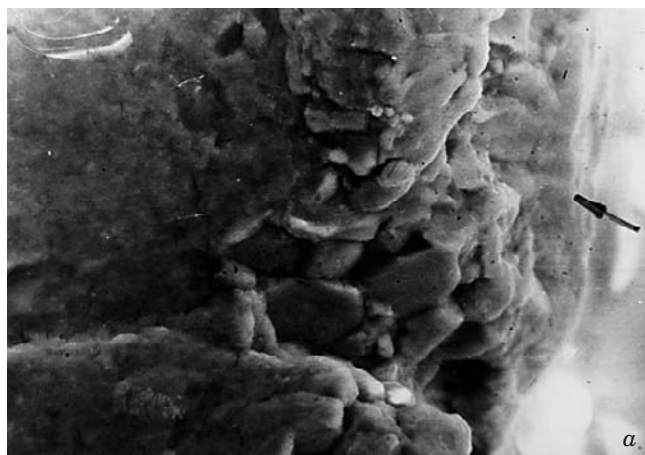


Рис. 2. Межзеренное разрушение в очаге излома разрушенного пояса, $\times 1500$ (а) и усталостные бороздки, $\times 1500$ (б)

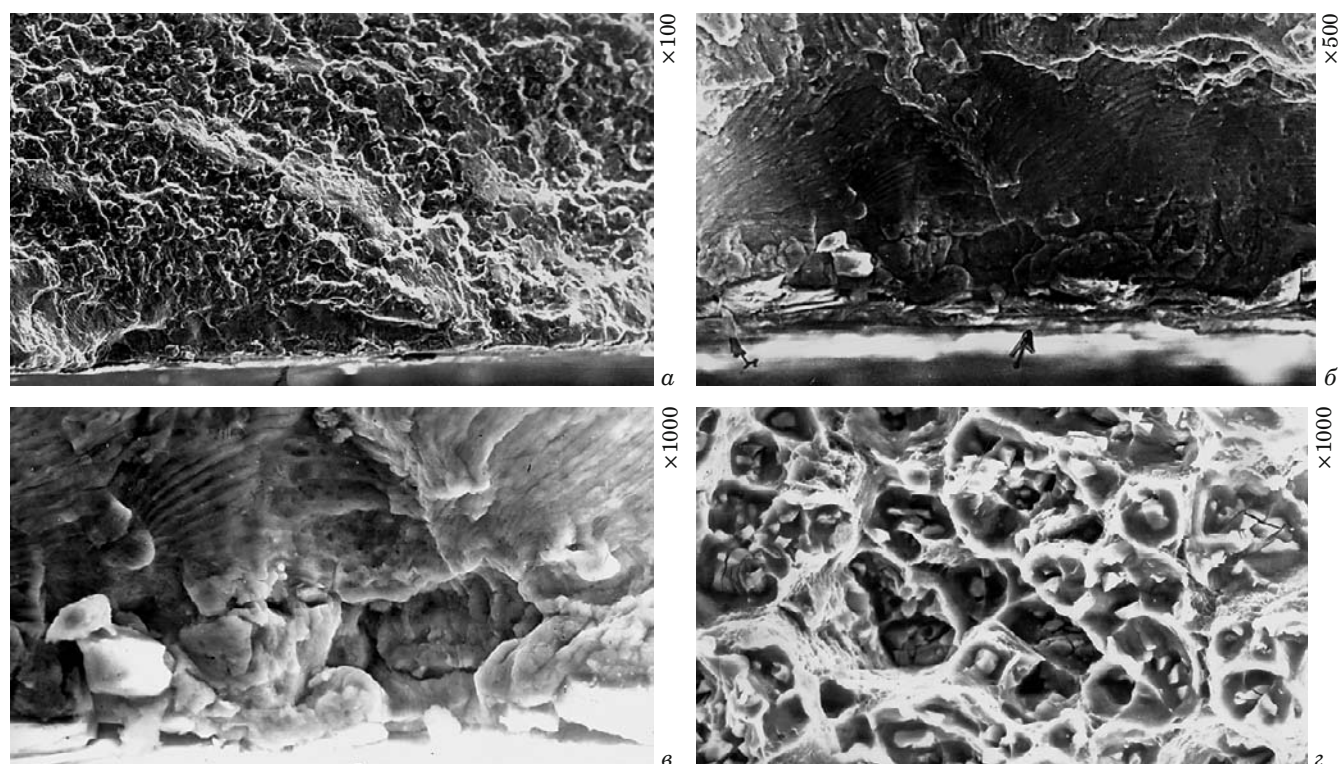


Рис. 3. Строение излома ленты с правого борта: очаговая зона (а, б) и мелкие усталостные бороздки (в), ямочный рельеф в доломе (з)

Таким образом, после анализа характера разрушений пояса, обшивки и ленты можно отметить следующее:

1) во всех случаях разрушение развивается от отверстий под болты;

2) на поверхности отверстий наблюдаются притертость, коррозионные язвы, оксиды железа и алюминия (по результатам РСМА);

3) наиболее повреждены фрагменты из обшивки и ленты; в исследованных фрагментах пояса очаги с межзерненным изломом имеют наименьшую глубину;

4) на поверхности изломов в области усталостного развития трещины наблюдаются сильное окисление и продукты коррозии, что может свидетельствовать о коррозионно-усталостном разрушении.

Проведен комплексный анализ состояния поверхности и изломов всех предоставленных на исследования болтов (рис. 4). Осмотр с помощью оптического микроскопа при увеличении $\times 40$ стальных болтов с кадмиевым покрытием позволил получить следующие результаты:

на головках болтов обнаружены продукты коррозии стали в местах нарушения лакокрасочного покрытия;

под головками болтов имеются остатки грунта, продукты коррозии стали; на участках с грунтом коррозия стали не обнаружена;

на цилиндрической части болтов выявлены повреждения покрытия в виде кольцевых линий, выработка покрытия и основного металла, что является следствием фреттинг-коррозии; местами покрытие отсутствует, имеются продукты коррозии стали, а также светлые металлические участки — предположительно алюминий, перенесенный с обшивки;

на резьбовой части болтов наблюдаются коррозионные повреждения материала разной степени интенсивности (от единичных поражений до глубоких поверхностных растратов).

При помощи растрового электронного микроскопа исследовали поверхность болтов с различной степенью повреждения. Можно отметить, что независимо от принадлежности к правому или левому борту поражение болтов имеет одинаковый характер (см. рис. 4). Наименее поврежден болт с изделия № 1, где на поверхности цилиндрической части сначала образуются притертости от контакта с обшивкой, поясом или лентой, в местах притертостей — коррозионные повреждения в виде язв.

По мере увеличения числа полетов (изделие № 2) увеличиваются площадь, занятая притертостью, и площадь коррозионных повреждений.

Наибольшая степень повреждения поверхности наблюдалась в болте от элемента пояса (изделие № 3), где видны кольцевые канавки в облас-



Рис. 4. Общий вид (а) и характерные повреждения (б – ж) поверхности болтов: б, в — трещина у резьбы; г, д — продукты коррозии в трещине; е — притертость; ж — растрав

ти притертости, представляющие собой зону коррозионного поражения.

По данным рентгеноспектрального микроанализа в зоне коррозионных повреждений кадмий отсутствует, иногда отмечается наличие алюминия. В процессе приработки кадмиевое покрытие удаляется, а в этих местах начинается развитие коррозионных язв.

Для металлографического исследования состояния поверхности вдоль оси болтов были изготовлены шлифы. Установлено, что глубина коррозионных поражений в болтах колеблется от 40 до 820 мкм. Ни от одной из коррозионных язв не было отмечено развития усталостной трещины.

Проведенный анализ характера разрушения обшивки, ленты и пояса, входящих в состав пакета, соединяющего элементы шпангоута, и повреждений соединительных болтов позволил сделать следующие выводы.

1. Повреждение болтов — следствие фреттинг-коррозии, возникающей из-за взаимного

трения болтов и элементов обшивки, пояса и ленты. Фреттинг-коррозия развивается в местах повреждения кадмиевого покрытия болтов в процессе трения. Глубина коррозионных поражений достигает в некоторых болтах 0,82 мм.

2. Развития трещин усталости от коррозионных повреждений болтов не наблюдается.

3. Разрушение в поясе, обшивке и ленте — коррозионно-усталостное. Возникновению разрушения способствует приработка поверхности отверстий, наличие на ней коррозионных повреждений (фреттинг-коррозия), от которых развивается межзеренное разрушение, наиболее развитое в обшивке и ленте (глубина до 0,14 мм). В поясе, более удаленном от внешней среды, глубина межзеренной зоны 0,03 мм. Усталостная трещина в обшивке и ленте также развивается при большем влиянии внешней среды.

4. Фактографический анализ изломов обшивки, ленты и пояса показал коррозионно-усталост-

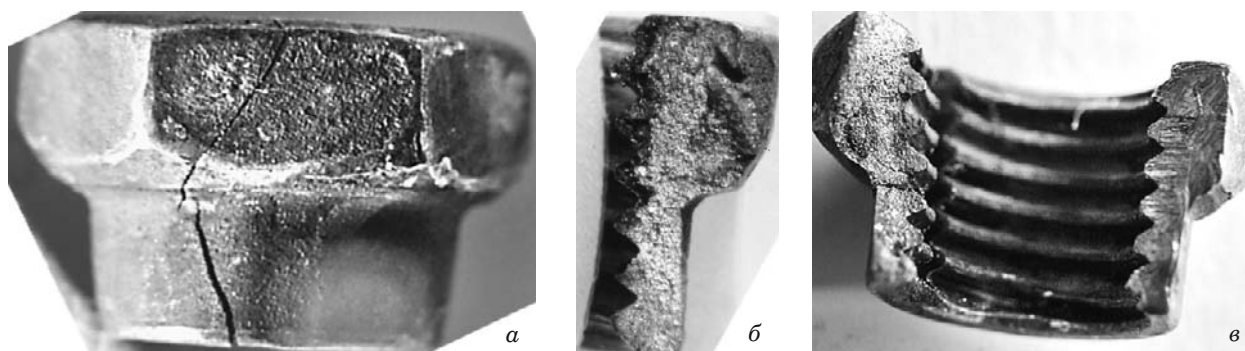


Рис. 5. Вид гайки с трещиной (а) и изломы разрушенных гаек (б, в) из стали 30ХГСА

ный характер разрушений при воздействии повышенных напряжений в данном узле.

5. Для поднятия работоспособности изделия в процессе эксплуатации необходимы более надежная защита от воздействия внешней среды и снижение риска возникновения фреттинг-коррозии.

На основании изложенного можно констатировать, что причиной разрушения явились конструктивно-технологические факторы: наличие повышенных напряжений в исследуемом пакете, микроперемещения сопрягаемых деталей, нарушение кадмиевого покрытия, недостаточная противокоррозионная защита и воздействие внешней среды.

Причины разрушения самоконтрающихся гаек из стали 30ХГСА

После сдаточных испытаний вспомогательного газотурбинного двигателя были обнаружены разрушенные самоконтращиеся шестигранные гайки диаметром ~ 5 мм в количестве 20 % от партии. Гайки изготовлены механической обработкой из стали 30ХГСА с термообработкой на прочность 100 ± 10 кг/мм². Резьбу выполняли до термической обработки. В качестве антикоррозионного покрытия применяли кадмий. При установке на изделие использовали герметик КЛТ-30 (в состав которого входит оксид цинка), головки гаек окрашивали эмалью КО-88 (в составе которой имеется алюминий). Исследовали три гайки: разрушенную гайку № 1 — два фрагмента с изломами, гайку № 2 с трещиной и гайку № 3 без дефектов.

При визуальном осмотре гаек выявлены: на поверхности головок и цилиндрической части — следы грубой механической обработки; на внутренней поверхности (на резьбе) — остатки установочного герметика; на гайке № 2 — две близко расположенные трещины, развившиеся по всей ее высоте, и скол эмали КО-88 на головке; на поверхности изломов — зоны с различными цвета-

ми побежалости от светлого до сине-фиолетового (рис. 5).

Фрактографическое исследование показало, что разрушение хрупкое, проходит по границам зерен (рис. 6). Спектрограммы, снятые с наружной поверхности гаек и с поверхности излома, подтвердили присутствие кадмия, причем его пики имеют большую интенсивность, чем в спектрограммах, полученных с внутренней поверхности и примыкающего к ней излома. В спектрограммах, снятых с эксплуатационных изломов, помимо кадмия наблюдается наличие цинка и алюминия. Разрушение развивалось в основном от наружной поверхности, иногда — от внутренней поверхности возле торцевой части, где наблюдалось натекание расплавленного кадмия.

При металлографическом исследовании микрошлифов, изготовленных по плоскости головки гайки, обнаружены трещины, выходящие на внутреннюю поверхность и распространяющиеся по границам зерен (рис. 7).

Обезуглероженного слоя на внутренней и наружной поверхности гаек не выявлено. Микроструктура стали — сорбит. Твердость составляет 285 – 330 HV, что соответствует прочности 1020 – 1100 МПа.

Для выяснения условий, при которых возможно появление кадмия на поверхности излома, проведен следующий опыт: кадмированные пластины из стали 30ХГСА нагревали в течение 15 мин до температур 280, 350 и 400 °С. Установлено, что при нагреве до 280 °С покрытие сохраняет целостность. После нагрева до 350 °С начинается глобулизация покрытия, а при 400 °С — полный его переход в каплевидное состояние. Кроме того, для выяснения связи между возникшими на поверхности разрушения гаек цветами побежалости и условиями их образования был проведен нагрев разрушенных образцов из стали 30ХГСА при указанных выше температурах. Последняя серия опытов позволила установить, что при температуре 400 °С излом окрашивается в

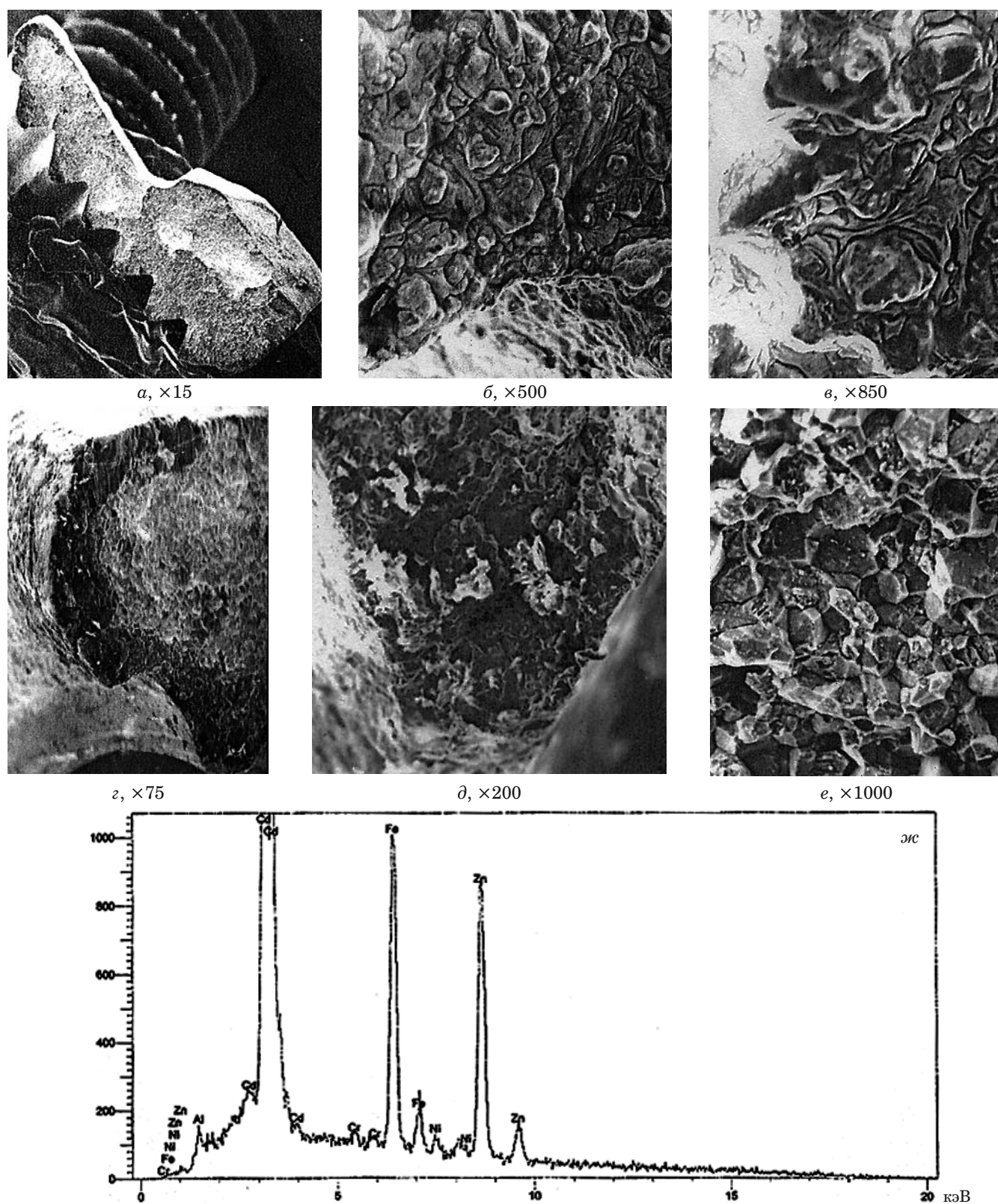


Рис. 6. Строение излома разрушенной гайки из стали 30ХГСА (а – е) и характерный вид спектра, полученного в области межзеренного разрушения в изломе гайки из стали 30ХГСА (ж): а — общий вид излома; б – д — следы окисления и нагетания защитного покрытия в изломе; е — межзеренное хрупкое разрушение

синий цвет, наблюдаемый на поверхности излома гаек.

Проведение исследований и связанных с ними экспериментов позволило установить при-

чины разрушения кадмированных гаек из стали 30ХГСА. Разрушение произошло в режиме воздействия расплавленного покрытия на поверхность нагруженных гаек и проникновения жид-



Рис. 7. Микроструктура гайки из стали 30XGSA, $\times 200$

кого металла в основной материал по границам зерен (эффект Ребиндера). Это свидетельствует о том, что температура, при которой произошло разрушение, превышала температуру плавления кадмия.

Применение кадмиевого покрытия для работы стальных деталей при температуре, превышающей (даже кратковременно) температуру плавления Cd ($T_{\text{пл}} = 320,9^\circ\text{C}$), в условиях контакта с напряженным металлом вследствие эффекта Ребиндера приводит к резкой потере прочности и преждевременному разрушению детали.

Характер разрушения болтов крепления верхней панели крыла с лонжероном воздушного судна

Исследовали болты диам. 6 мм из стали 30XGSA. Разрушение произошло при наработке 4430 программных полётов в процессе проведения повторно-статических испытаний (рис. 8).

При проведении фрактографического анализа установлено, что разрушение многоочаговое, усталостное. Двухстороннее развитие усталостных трещин свидетельствует о работе детали в условиях растяжения с изгибом (рис. 9).



Рис. 8. Общий вид разрушенных болтов

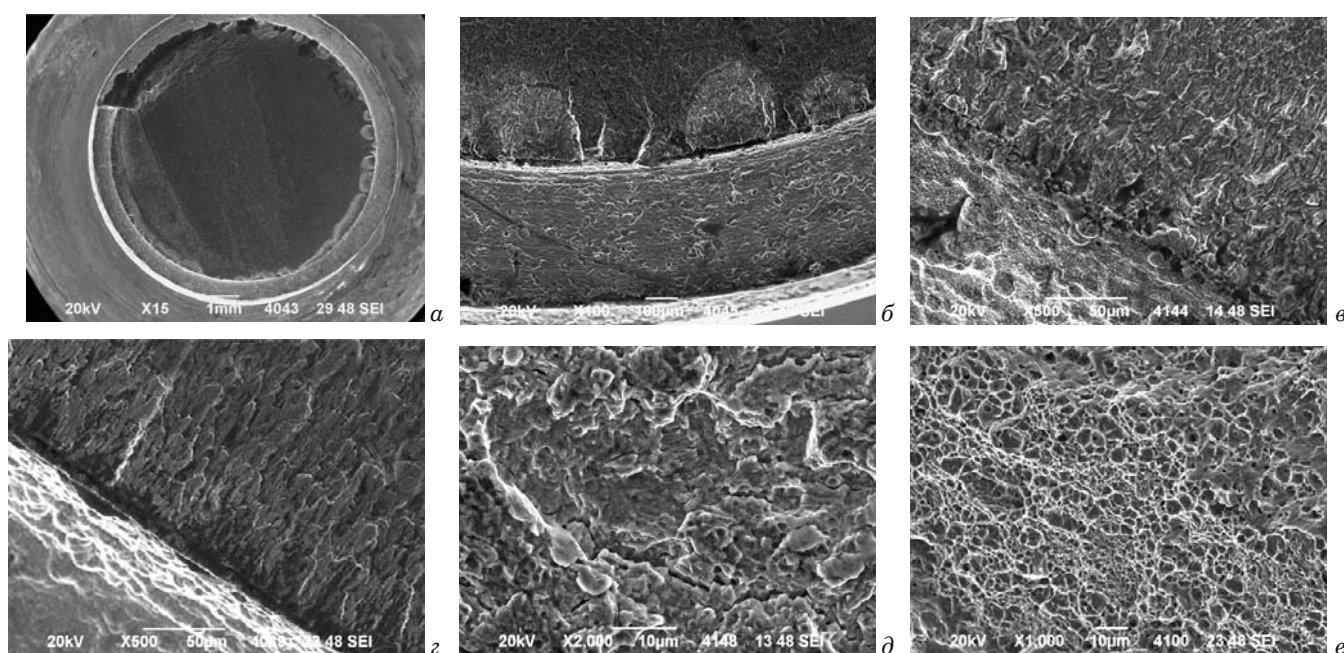


Рис. 9. Строение излома разрушенных болтов: а — общий вид излома; б — г — виды очаговых зон; д — усталостные бороздки; е — ямочный рельеф в доломе

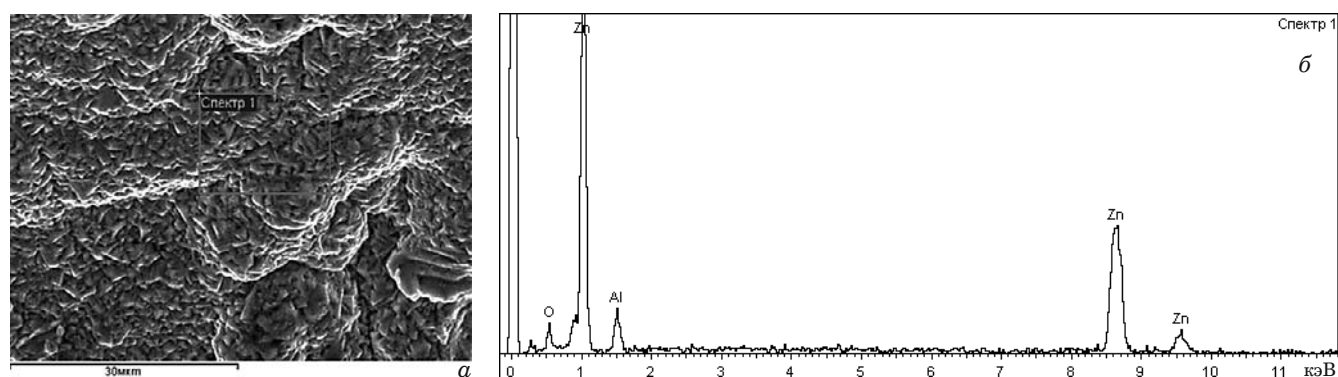


Рис. 10. Поверхность разрушенных болтов (а) и полученный в ее области РСМА спектр с пиками цинка (б)

Рентгеноспектральный микроанализ показал, что на поверхность болтов было нанесено цинковое покрытие (рис. 10). Микроструктуру болтов исследовали на поперечных шлифах. Микроструктура стали — сорбит. Следов пережога, перегрева не наблюдали. Болты из стали 30ХГСА термически обрабатывали на твердость (38 – 41) HRC, что соответствует уровню прочности 1200 – 1300 МПа.

Зарождению разрушения способствовал ряд факторов.

Поверхность болтов обрабатывали с образованием грубых рисок. Поскольку усталостное разрушение болтов с покрытием начинается, как правило, на границе раздела «покрытие – металл», качество обработки поверхности играет значительную роль для обеспечения надежности изделий при эксплуатации. При подготовке поверхности перед нанесением покрытия использовали фракцию песка с наличием крупных песчинок, вмятины от которых способствовали преждевременному зарождению трещин. При нанесении покрытия получены участки с наплывами, с неплотным соединением слоя. Многоочаговость, наличие в одном из болтов наряду с усталостными бороздками большого количества ямок свидетельствуют о работе материала при высокой нагрузке.

Проведенные исследования позволили выделить основные причины разрушения крепежных изделий из стали 30ХГСА во время эксплуатации. Большинство случаев разрушения связано с развитием усталостных трещин, образование которых может быть вызвано наличием на поверхности: риск от механической обработки; коррозионных язв; фреттинг-коррозии; ямок или внедренных частиц от пескоструйной обработки и т.д.

Статическое разрушение обусловлено превышением расчетной нагрузки или (как в случае разрушения гаек) температуры эксплуатации,

вызвавшей охрупчивание в паре сталь — кадмий (эффект Ребиндера).

Необходимо отметить и возможность разрушения сопряженных с крепежными изделиями деталей, обладающих более низкими прочностными свойствами, например, деталей пакета, соединяющего элементы шпангоута воздушного судна.

Для однозначного установления причин разрушения деталей необходимо проведение комплексного исследования различными методами самой детали и сопряженных с ней деталей.

Выражаем благодарность И. П. Жегиной и Н. Г. Покровской за большой вклад в проведенные исследования и опыт, переданный авторам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мубояджян С. А., Коннова В. И., Горлов Д. С., Александров Д. А. Исследование фреттингостойкости стали ЭП866Ш / Труды ВИАМ: Электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 7. Ст.01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 24.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-1-1.
2. Григоренко В. Б., Орлов М. Р., Морозова Л. В., Журавлева П. Л. Исследование статического разрушения болтов из стали 30ХГСА в условиях эксплуатации / Авиационные материалы и технологии. 2014. № S4. С. 125 – 135. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-125-135.
3. История авиационного материаловедения. ВИАМ — 80 лет: годы и люди / Под общ. ред. Е. Н. Каблова. — М.: ВИАМ, 2012. — 520 с.
4. Каблов Е. Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» / ИБ «Пермские авиационные двигатели». 2014. № S. С. 43 – 47.
5. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
6. Стали и сплавы. Марочник: Справ. изд. / В. Г. Сорокин и др. / Научн. ред. В. Г. Сорокин, М. А. Гервасьев. — М.: «Интермет Инжиниринг», 2001. — 608 с.
7. Kobayashi J., Ina D., Yoshikawa N., Sugimoto K. Effects of the addition of Cr, Mo and Ni on the microstructure and retained austenite characteristics of 0.2% C-Si-Mn-Nb ultrahighstrength TRIP-aided bainitic ferrite steels / ISIJ International. 2012. Vol. 52. N 10. P. 1894 – 1901.

8. **Самойлович Ю. А.** Повышение прочности железнодорожных рельсов путем изотермической закалки на нижний бейнит / *Металлург*. 2012. № 10. С. 70 – 76.
9. **Нестерова Е. В., Золоторевский Н. Ю., Титовец Ю. Ф., Хлусова Е. И.** Наследование разориентаций и модель формирования структуры бейнита в низкоуглеродистых сталях под влиянием деформации аустенита / *Вопросы материаловедения*. 2011. № 4(68). С. 17 – 26.
10. **Орлов М. Р., Оспенникова О. Г., Громов В. И.** Развитие механизмов водородной и бейнитной хрупкости конструкционной стали в процессе эксплуатации крупногабаритных конструкций / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 88 – 93.
11. **Чабина Е. Б., Алексеев А. А., Филонова Е. В., Лукина Е. А.** Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов / *Труды ВИАМ. Электрон. науч.-техн. журн.* 2013. № 5. Ст.06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 24.11.2016 г.).
12. **Орлов М. Р., Григоренко В. Б., Морозова Л. В., Наприенко С. А.** Исследование эксплуатационных разрушений подшипников методами оптической, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа / *Труды ВИАМ. Электрон. науч.-техн. журн.* 2016. № 1. Ст.09 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 24.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-0-1-62-79.
13. **Жегина И. П., Котельникова Л. В., Григоренко В. Б., Зими́на З. Н.** Особенности разрушения деформируемых никелевых сплавов и сталей / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 455 – 465.
14. **Орлов М. Р., Оспенникова О. Г., Громов В. И.** Замедленное разрушение стали 38ХНЗМА в процессе длительной эксплуатации / *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2011. Специальный выпуск «Перспективные конструкционные материалы и технологии». С. 5 – 10.
15. **Орлов М. Р.** Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов. Неразрушающий контроль / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 387 – 393.
16. **Турченков В. А., Баранов Д. Е., Гагарин М. В., Шishкин М. Д.** Методический подход к проведению экспертизы материалов / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 1. С. 47 – 53.
3. History of aviation materials science. VIAM — 80 years: years and people / Ed. E. N. Kablov. — Moscow: VIAM, 2012. — 520 p. [in Russian].
4. **Kablov E. N.** Materials and VIAM technologies for “Aircraft engine” / IB “Permskie aviatsionnye dvigately”. 2014. N S. P. 43 – 47 [in Russian].
5. **Kablov E. N.** Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on realization “The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030” / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1. P. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33 [in Russian].
6. Steel and alloys / V. G. Sorokin, etc.; Ed. V. G. Sorokin, M. A. Gervasyev. — Moscow: Intermet Engineering, 2001. — 608 p. [in Russian].
7. **Kobayashi J., Ina D., Yoshikawa N., Sugimoto K.** Effects of the addition of Cr, Mo and Ni on the microstructure and retained austenite characteristics of 0.2% C-Si-Mn-Nb ultrahigh-strength TRIP-aided bainitic ferrite steels / *ISIJ International*. 2012. Vol. 52. N 10. P. 1894 – 1901.
8. **Samoylovich Yu. A.** Increase of durability of railway rails by isothermal training on bottom bainite / *Metallurg*, 2012. N 10. P. 70 – 76 [in Russian].
9. **Nesterova E. V., Zolotarevsky N. Yu., Titovets Yu. F., Khlusova E. I.** Inheritance of razoriyentatsiya and model of formation of structure bainite in low-carbonaceous steels under the influence of austenite deformation / *Vopr. Materialoved.* 2011. N 4(68). P. 17 – 26 [in Russian].
10. **Orlov M. R., Ospennikova O. G., Gromov V. I.** Thunders of mechanisms of hydrogen and beyinitny fragility of constructional steel in use large-size designs / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N S. P. 88 – 93 [in Russian].
11. **Chabina E. B., Alekseev A. A., Filonova E. V., Lukina E. A.** Application of methods of analytical microscopy and the rentgenostrukturny analysis for research of a structural and phase condition of materials / *Trudy VIAM* 2013. N 5. Art. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed 24.11.2016) [in Russian].
12. **Orlov M. R., Grigorenko V. B., Morozova L. V., Naprienko S. A.** Research of operational destructions of bearings by methods of optical, raster electronic microscopy and X-ray microanalysis / *Trudy VIAM*. 2016. N 1. Art. 09 URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed 24.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-0-1-62-79 [in Russian].
13. **Zhegina I. P., Kotelnikova L. V., Grigorenko V. B., Zimina Z. N.** Features of destruction of deformable nickel alloys and staly / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N S. P. 455 – 465 [in Russian].
14. **Orlov M. R., Ospennikova O. G., Gromov V. I.** The slowed-down destruction of steel 38KhN3MA in the course of long operation / *Vestnik MGTU im. N. É. Bauman. Ser. Mashinost.* 2011. Special Issue. P. 5 – 10 [in Russian].
15. **Orlov M. R.** The Fundamental’s focused researches, qualification of materials. Nondestructive control / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. No. S. P. 387 – 393 [in Russian].
16. **Turchenkov V. A., Baranov D. E., Gagarin M. V., Shishkin M. D.** Methodical approach to carrying out examination of materials / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N 1. P. 47 – 53 [in Russian].

REFERENCES

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-55-59

УДК (UDC) 620.17:531.754:621.315

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА ЛИТОЙ ИЗОЛЯЦИИ ТОКОПРОВОДА¹

© Егор Владимирович Москвичев, Никита Викторович Еремин

ООО «Диджитал Майнд Девелопмент», г. Красноярск, Россия; Институт вычислительных технологий СО РАН, Красноярский филиал, г. Красноярск, Россия; e-mail: jugr@icm.krasn.ru

Статья поступила 21 ноября 2017 г.

В рамках научно-исследовательских работ по обеспечению прочности и безопасности токопроводов с литой изоляцией проведены экспериментальные исследования физико-механических свойств материала литой изоляции «заводского и «монтажного» типов. Изоляция «заводского» типа применяется при производстве секций трассы токопровода, а «монтажного» типа — для изоляции стыков секций при проведении монтажа трассы. Проведенный анализ эксплуатационных факторов позволил обосновать физические и механические свойства материала литой изоляции, наиболее влияющие на прочность токопровода. Исследования включали определение упругих характеристик и предела прочности методом статических механических испытаний плоских образцов на растяжение и трехточечный изгиб. Испытания проводили при пониженной, нулевой и повышенной температурах в соответствии с режимами эксплуатации токопровода. На образцах в виде стержней определяли значения коэффициента линейного теплового расширения материала для двух температурных диапазонов. Методом обмера и взвешивания находили значения плотности. Эксперименты проводили по методикам, представленным в государственных стандартах. По результатам экспериментов установлено влияние температуры на модуль упругости и предел прочности материала изоляции при изгибе. При этом предел прочности изоляции монтажного типа на 7 – 30 % выше, чем изоляции заводского типа. Это объясняется более мелкой и однородной структурой монтажной изоляции. В целом механические свойства, определенные в результате экспериментов, оказались значительно ниже декларируемых производителем токопровода. Это может приводить к переоценке прочности литой изоляции при контроле безопасности токопроводов с учетом декларируемых значений механических свойств. Полученные результаты предложено учитывать при проведении расчетов напряженно-деформированного состояния токопроводов с литой изоляцией при различных температурах эксплуатации.

Ключевые слова: токопровод; литая изоляция; механические свойства; испытания.

EXPERIMENTAL STUDIES OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CAST-RESIN INSULATION MATERIAL OF BUSBAR SYSTEM

© Egor V. Moskvichev, Nikita V. Eremin

“Digital Mind Development” Ltd., Krasnoyarsk, Russia; Institute of Computational Technologies SB RAS, Krasnoyarsk branch, Krasnoyarsk, Russia; e-mail: jugr@icm.krasn.ru

Submitted November 21, 2017.

Experimental studies of the physical and mechanical properties of “factory” and “field” types of cast-resin insulation material are carried out in the framework of scientific research regarding the reliability and safety assurance of cast-resin insulated busbar systems. Insulation of the “factory” type (FT) is used in manufacture of sections of the busbar system, whereas insulation of the “mounting” type (MT) is used to isolate the joints of sections during their installation. Analysis of the operational factors revealed a set of the physical and mechanical properties of cast-resin insulation material which affects most strongly the strength of the busbar system. The studies included determination of the elastic characteristics and ultimate strength by the method of static mechanical tests of flat specimens for tension and three point bending. The tests were performed at low, zero and high temperatures

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 16-48-243022.

according to operation modes of the busbar system. The coefficients of linear thermal expansion of the material for two temperature ranges were determined using rod specimens. The density of the material was measured by measuring size and weight of the specimens. All experiments were carried out using the methods listed in state standards. The results of the experiments showed a distinct effect of temperature on the Young's modulus and the ultimate strength of the insulation material in bending tests. The ultimate strength of the MT insulation is 7 – 30% higher compared to FT insulation due to the fine and more uniform structure of MT insulation. As a whole, the mechanical properties determined in the experiments are significantly lower than the mechanical properties declared by the manufacturer. This can lead to reassessment of the strength of cast-resin insulation during safety control of busbar systems considering the declared values of the mechanical properties. In this regard, the obtained results should to be taken into account in calculation of the stress-strain state of the busbar systems with cast-resin insulation at different operation temperatures.

Keywords: busbar system; cast-resin insulation; mechanical properties; testing.

Накопленный опыт эксплуатации токопроводов с литой изоляцией в условиях Сибири показал возможность возникновения аварийных ситуаций с образованием электрического пробоя и поражением людей [1]. При анализе причин аварии на одном из гидроэнергетических объектов были выявлены трещины в изоляции различных элементов трассы токопровода. Результаты научно-технической экспертизы показали, что разрушение изоляции возникает вследствие действия не регламентируемых механических нагрузок, обусловленных дефектами монтажа, недостаточным количеством компенсаторов температурных расширений на трассе токопровода и переменной температурой эксплуатации.

Данные результаты послужили основой для проведения работ по обеспечению прочности и безопасности токопроводов с литой изоляцией, работающих в регионах Сибири. В рамках этих работ был сформирован комплекс расчетно-экспериментальных исследований, которые заключались в анализе прочности, включающем конечно-элементное моделирование деформирования токопровода на основе экспериментальных данных о свойствах материала литой изоляции [2]. Таким образом, основная задача данной работы — определение физико-механических свойств материала изоляции с учетом диапазона эксплуатационных температур и факторов, приводящих к разрушению.

Анализ эксплуатационных факторов и разрушений, представленный в работе [3], показал, что на элементы токопровода воздействуют:

температуры в диапазоне от -60 до $+40$ °C, приводящие к температурным расширениям;

силовые нагрузки, возникающие как реакции на температурные деформации;

весовые нагрузки на опорные элементы токопровода.

С учетом данных воздействий для исследования прочности токопровода необходимо иметь значения упругих и прочностных свойств (модуля упругости, коэффициента Пуассона, предела

прочности) при различных температурах; коэффициента линейного теплового расширения; плотности.

При выборе методов испытаний конструкционного материала важно учесть особенности его структуры и обеспечить соответствие условий испытаний характеру нагружения в элементе конструкции. Рассматриваемый материал изоляции токопровода представляет собой эпоксидный компаунд марки B.I.M. (Beto Iso Mix), разработанный бельгийской компанией Eta-com и применяемый в токопроводах серии Betobar-r, которые соответствуют стандарту IEC 62271 (1 и 201). Получаемый методом литья и насыщенный особыми частицами инертных материалов компаунд имеет мелкозернистую структуру. Наличие эпоксидного связующего позволяет отнести его к классу не термореактивных пластмасс, а мелкозернистый наполнитель дает основание рассматривать компаунд как композитный материал. Таким образом, при анализе отечественных нормативных методов испытаний были выбраны следующие стандарты в качестве основы для исследования физико-механических свойств материала изоляции:

ГОСТ 25.604–82. «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах»;

ГОСТ 25.601–80. «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах»;

ГОСТ 15173–70. «Пластмассы. Метод определения среднего коэффициента линейного теплового расширения»;

ГОСТ 15139–69. «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)».



Рис. 1. Заготовки образцов заводского (а) и монтажного (б) материалов изоляции

Экспериментальные исследования проводили на материале изоляции «заводского» типа, применяемом при производстве готовых секций токопровода, и «монтажного» типа, используемом для изоляции стыков секций и произведенном на месте монтажа (рис. 1). Материал изоляции имеет ярко выраженную зернистую структуру, крупную для заводского типа и более мелкую и однородную — для монтажного. При этом монтажный материал изоляции содержит многочисленные поры сферической формы диаметром от 1 до 5 мм, которые предположительно являются воздушными пузырями, образовавшимися при заливке компаунда во время монтажа токопровода.

Заготовки образцов в необходимом для проведения испытаний количестве вырезали из фрагментов токопровода с помощью угловой шлифовальной машины, оснащенной диском с алмазным напылением. До требуемых размеров образцы доводили на камнерезном и гидроабразивном станках.

Механические свойства определяли на прямоугольных образцах для испытания на трехточечный изгиб (рис. 2, а) и образцах с вырезами для испытания на растяжение (рис. 2, б). Толщина образцов составляла 10 мм. Для каждого вида и температуры испытаний изготовлено по пять образцов заводского и монтажного материала изоляции, всего — 40 образцов.

Для оценки коэффициента линейного теплового расширения и измерения плотности изготавливали образцы в виде стержней квадратного поперечного сечения (рис. 2, в). Было изготовлено четыре набора по пять образцов для двух типов материала изоляции и двух интервалов температур, общее количество — 20 образцов.

Испытания на изгиб проводили согласно ГОСТ 25.604–82 при температурах $-60,0$ и $+40$ °С на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z100. Испытательная машина

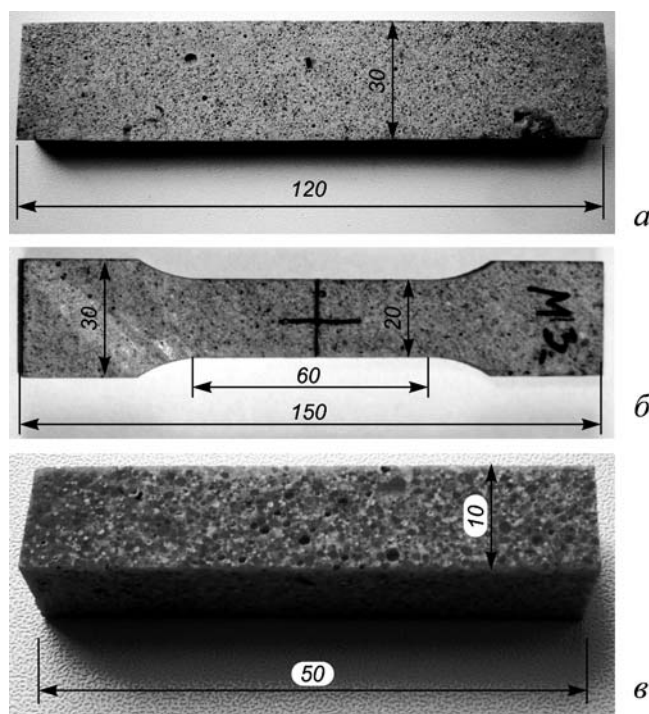


Рис. 2. Образцы для испытаний на трехточечный изгиб (а), растяжение (б) и определения коэффициента линейного теплового растяжения (в)

была оснащена термокриокамерой и приспособлением для трехточечного изгиба. Расстояние между опорами приспособления составляло 100 мм, диаметр опор и нагружающего пуансона — 10 мм. Перед испытаниями образцы выдерживали в термокриокамере до полного прогрева или охлаждения не менее 120 мин. Температуру образцов контролировали с помощью пирометра и термопары. Образцы нагружали со скоростью 1 мм/мин. В процессе испытаний фиксировали диаграмму нагрузка — прогиб (рис. 3, а), по результатам обработки которой определяли модуль упругости и предел прочности при изгибе.

Испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 25.601–80 при комнатной температуре $+23$ °С на универсальной испытательной машине Tinius Olsen 100ST, оснащенной клиновидными захватами и видеоэкстензометром. Образцы нагружали со скоростью 3 мм/мин. В процессе испытаний фиксировали напряжение, продольную и поперечную деформацию (рис. 3, б). По результатам испытаний определяли модуль упругости, коэффициент Пуассона и предел прочности при растяжении.

Обработку результатов испытаний на изгиб и растяжение проводили согласно соответствующим стандартам. Полученные средние значения механических характеристик при различных температурах представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения характеристик механических свойства материала литой изоляции

Характеристика	Температура, °С	Материал изоляции	
		заводской	монтажный
Модуль упругости при изгибе E^H , ГПа	–60	13,37	13,53
	0	12,04	11,75
	+40	10,87	10,18
Предел прочности при изгибе σ_b^H , МПа	–60	36,42	47,36
	0	31,87	35,94
	+40	30,46	32,47
Модуль упругости при растяжении E , ГПа	+23	14,39	13,98
Предел прочности при растяжении σ , МПа	+23	10,79	13,53
Коэффициент Пуассона при растяжении ν	+23	0,24	0,27

Таблица 2. Значения коэффициента линейного теплового расширения материала изоляции, °С^{–1}

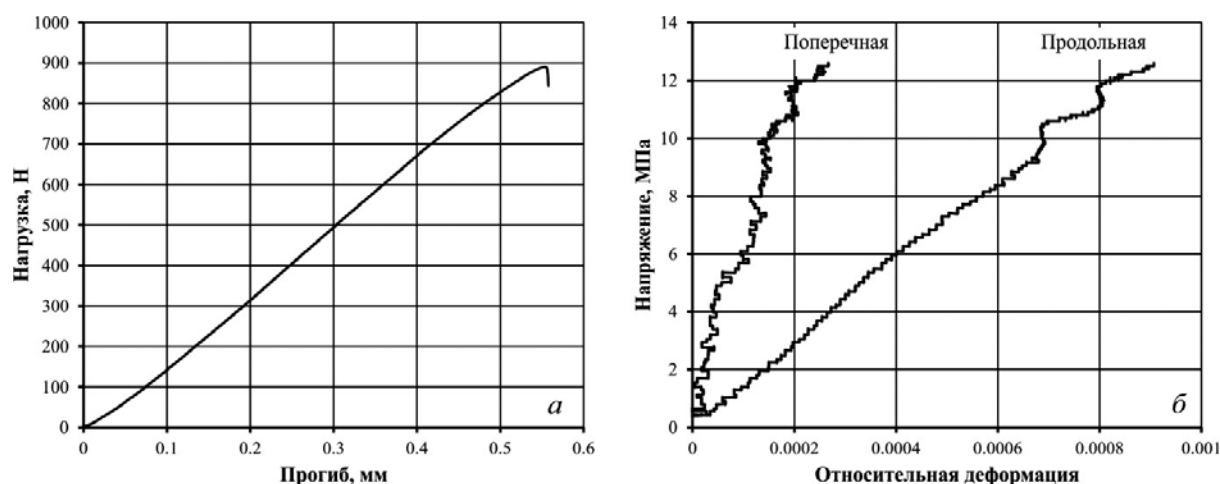
Материал изоляции	Температурный интервал, °С	
	От +23 до –60	От +23 до +40
Заводской	$20,26 \cdot 10^{-6}$	$16,25 \cdot 10^{-6}$
Монтажный	$19,59 \cdot 10^{-6}$	$20,10 \cdot 10^{-6}$

Для определения коэффициента линейного теплового расширения образцы в виде стержней испытывали согласно ГОСТ 15173–70 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z100 в термокриокамере при стационарном режиме. В процессе испытаний образец термостатировали и посредством контактного экстензометра фиксировали изменение длины. Испытания проводили в двух температурных интервалах — от +23 до –60 °С и от +23 до +40 °С. Температуру образцов контролировали с помощью пирометра и термопары. При обработке данных испытаний определяли средний коэффициент линейного теплового расширения α для двух ти-

пов материала изоляции и двух интервалов температур. Результаты представлены в табл. 2.

Плотность материала изоляции определяли при комнатной температуре на прямоугольных образцах методом обмера и взвешивания согласно ГОСТ 15139–69. Было исследовано 10 образцов — по пять для каждого типа материала. С помощью электронного штангенциркуля находили линейные размеры образцов, их объем вычисляли как произведение длины, ширины и высоты. Массу образцов определяли на электронных весах, результаты считали как среднее значение трех взвешиваний. Плотность материала рассчитывали как отношение массы образца к его объему. Среднее значение плотности заводского материала изоляции составило $1,8562 \text{ г/см}^3$, плотность монтажного материала изоляции — $1,8488 \text{ г/см}^3$.

По результатам экспериментов установлено значительное влияние температуры на модуль упругости и предел прочности материала изоляции при изгибе. С понижением температуры от +40 до –60 °С для заводского и монтажного мате-

**Рис. 3.** Диаграммы нагружения образцов на изгиб (а) и растяжение (б)

риала модуль упругости возрастает на 23 и 32 %, а прочность — на 19 и 46 % соответственно.

Сравнение характеристик материалов изоляции показывает, что их модуль упругости для обоих видов нагружения при различных температурах отличается незначительно — от 1 до 6 %, однако разница в пределе прочности достигает от 7 до 30 %. Причем у монтажного типа изоляции предел прочности выше, что можно объяснить более мелкой и однородной структурой материала.

По сравнению со значениями механических свойств, декларируемыми производителем токопровода [4], модуль упругости оказался ниже на 33 %, предел прочности на изгиб и растяжение — ниже на 21 % и на 35 % соответственно. Таким образом, при проведении расчетов прочности токопровода на основе данных производителя о свойствах материала изоляции возможно несоответствие расчетных напряжений и деформаций действующим в реальной конструкции.

Полученные экспериментальные значения характеристик механических свойств компаунда использованы при расчете напряженно-деформированного состояния токопровода при различных температурах эксплуатации. Для упрощения расчетных схем целесообразно заводской и монтажный материалы изоляции рассматривать как один материал с усредненными значениями характеристик, не исключая их зависимость от температуры. При этом на этапе оценки результатов по критерию прочности следует учитывать

(в зависимости от локализации максимальных напряжений в конструкции) значительную разницу в пределах прочности двух типов материала изоляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постановление Кежемского районного суда Красноярского края от 10 июня 2014 г. № 5-30/2014 по делу об административном правонарушении [Электронный ресурс]. <http://sudact.ru/regular/doc/ziCqBkm8X3os> (дата обращения: 24.10.2017).
2. Москвичев Е. В., Доронин С. В. Информационное обеспечение анализа механической прочности токопроводов с литой изоляцией / Вычислительные технологии. 2017. Т. 22. № 1. С. 48 – 54.
3. Москвичев Е. В., Филиппова Ю. Ф., Еремин Н. В. Задачи исследования механической прочности и условий разрушения токопроводов с литой изоляцией / Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 10. № 1. С. 17 – 23.
4. Каталог Betobar-r RUS [Электронный ресурс]: Токопроводы с литой полимерной изоляцией. <http://www.mesch.ru/images/katalog-betobar.pdf> (дата обращения: 24.10.2017).

REFERENCES

1. Decree of the Kezhemsky District Court of the Krasnoyarsk Kray of June 10, 2014 No. 5-30/2014 on the case of an administrative violation. URL: <http://sudact.ru/regular/doc/ziCqBkm8X3os> (accessed 24.10.2017) [in Russian].
2. Moskvichev E. V., Doronin S. V. Information support of mechanical strength analysis of cast-resin insulated busbar systems / Vychisl. Tekhnol. 2017. Vol. 22. N 1. P. 48 – 54 [in Russian].
3. Moskvichev E. V., Filippova Yu. F., Eremin N. V. Research tasks of mechanical strength and fracture of cast-resin insulated busbar systems / Zh. Sib. Fed. Univ. Ser. Tekhn. Tekhnol. 2017. Vol. 10. N 1. P. 17 – 23 [in Russian].
4. Catalog Betobar-r RUS: Molded polymer insulated conductors. <http://www.mesch.ru/images/katalog-betobar.pdf> (accessed 24.10.2017).

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-60-62

УДК (UDC) 620.178

Памяти Степана Якимовича Яремы

О МАТЕМАТИЧЕСКОМ ОБОБЩЕНИИ ФОРМУЛЫ С. Я. ЯРЕМЫ

© Виктор Михайлович Маркочев

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия; e-mail: VMMark@yandex.ru

Статья поступила 14 мая 2017 г.

Цель работы — математическое обобщение формулы С. Я. Яремы, предложенной для аппроксимации экспериментальной диаграммы усталостного разрушения, и исследование ее дополнительных возможностей. Анализ выполнен на основе оператора для плавного перехода от одной математической функции к другой. Показано, что формула С. Я. Яремы является частным случаем этого математического оператора, когда гладкий дифференцируемый переход осуществляется с одного постоянного уровня размаха коэффициента интенсивности напряжений на другой постоянный уровень. Получены математические выражения, которые можно интерпретировать как интегральную вероятность и плотность вероятности случайного значения скорости усталостной трещины. Они позволили дать статистическую трактовку диаграммы усталостного разрушения. На этой основе предложена методика оценки остаточного ресурса детали конструкции, в которой обнаружена усталостная трещина.

Ключевые слова: диаграмма усталостного разрушения; скорость усталостной трещины; размах коэффициента интенсивности напряжений; интегральная функция вероятностей; функция перехода состояний системы; живучесть.

In memory of Stepan Yakimovich Yarema

ON THE MATHEMATICAL GENERALIZATION OF S. Ya Yarema FORMULA

© Viktor M. Markochev

National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia; e-mail: VMMark@yandex.ru

Submitted May 14, 2017.

The goal of the article is a mathematical generalization of S. Ya Yarema formula derived for approximation of the experimental diagrams of the fatigue fracture and subsequent analysis of the capabilities of the formula. The analysis is performed on the basis of the operator for smooth transition from one mathematical function to another. Formula of S. Ya Yarema is shown to be a special case of this mathematical operator when a smooth differentiable transition occurs from one constant level of the amplitude of stress intensity factor to another constant level. The obtained mathematical expressions can be interpreted as the cumulative probability and the probability density of random values of the fatigue crack rate. This allowed us to give a statistical interpretation of the fatigue fracture diagrams. On this basis we developed a methodology for estimation of the residual resource of a structural part containing a fatigue crack.

Keywords: diagram of fatigue fracture; fatigue crack rate; the magnitude of the stress intensity factor; integral function of probability; function of system state transition; liveness.

Для математического описания (аппроксимации) экспериментальной диаграммы усталостного разрушения (ДУР) конструкционных материалов С. Я. Ярема предложил следующую формулу [1]:

$$v(K_{\max}) = v_0 \left(\frac{K_{\max} - K_{th}}{K_{fc} - K_{\max}} \right)^q, \quad (1)$$

где v — скорость роста усталостной трещины в выбранных единицах длины за один цикл нагружения; $K_{\max}$ — текущее максимальное значение цикла изменения коэффициента интенсивности напряжений (КИН); K_{th} — пороговое значение

цикла изменения КИН, ниже которого не происходит рост трещины; K_{fc} — критическое максимальное значение цикла КИН, по достижении которого происходит долом образца (элемента конструкции) за один цикл нагружения; v_0 — скорость роста трещины при $K_{\max} = K_0 = (K_{th} + K_{fc})/2$; q — показатель степени, характеризующий среднюю скорость усталостного разрушения. Скорость распространения трещины в конкретном конструкционном материале контролируется значением $K_{\max}$, параметры v_0 , K_{th} , K_{fc} и q — постоянные материала, характеризующие

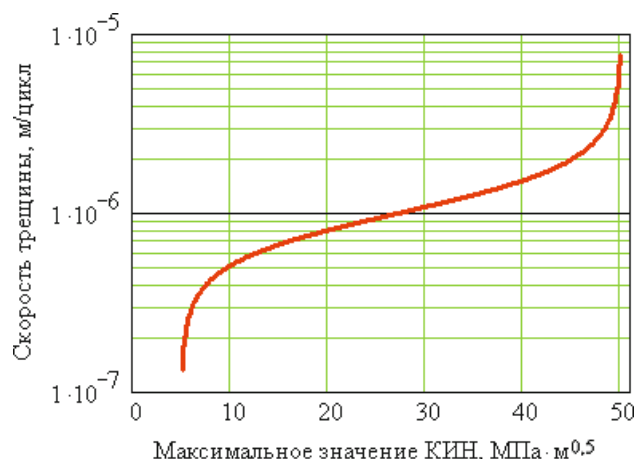


Рис. 1. Зависимость скорости роста усталостной трещины от максимального значения КИН

его сопротивление росту усталостных трещин. Варианты формулы (1) подробно рассмотрены в [2].

Диаграммы разрушения твердых тел [3], в том числе и ДУР, описывают переход тела от целостного состояния к фрагментированному посредством развития и распространения трещин. Цель данной статьи — математический анализ и обобщение формулы С. Я. Яремы.

Приняв $v_0 = 10^{-6}$ м/цикл, $K_{th} = 5$ МПа · м^{0,5}, $K_{fc} = 50$ МПа · м^{0,5} и $q = 0,33$, построим график формулы (1) в полулогарифмических координатах (рис. 1).

Обратим внимание на то, что функция, обратная формуле С. Я. Яремы (1), т.е. зависимость K_{max} от v , записывается как

$$K_{max}(v) = \frac{K_{th} + K_{fc}(v/v_0)^{1/q}}{1 + (v/v_0)^{1/q}}. \quad (2)$$

Ранее нами показано [4], что оператор

$$y(x) = \frac{y_1(x) + y_2(x)(x/x_0)^n}{1 + (x/x_0)^n} \quad (3)$$

описывает плавный дифференцируемый переход от функции $y_1(x)$ к функции $y_2(x)$ в окрестности значения $x = x_0$, а показатель степени n контролирует скорость перехода от одной функции к другой. Например, если

$$y_1(x) = \sqrt{x}, \quad (4)$$

$$y_2(x) = 1/x, \quad (5)$$

$x_0 = 2$, $n = 10$, то переход от функции (4) к функции (5) произойдет в соответствии с функцией (3), как показано на рис. 2.

При сопоставлении функций (3) и (2) видно, что функция (2) является частным случаем функции (3) при

$$y_1(x) = K_{th}, \quad y_2(x) = K_{fc}, \quad n = 1/q, \quad x = v, \quad x_0 = v_0.$$

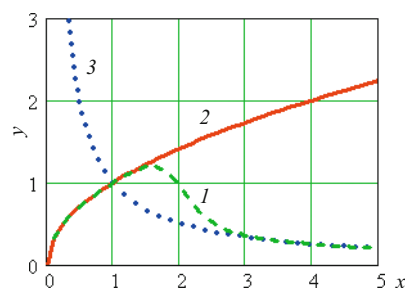


Рис. 2. Функция перехода $y(x)$ от функции $y_1(x)$ к функции $y_2(x)$: 1, 2 и 3 — функции $y(x)$, $y_1(x)$ и $y_2(x)$ соответственно

Функция С. Я. Яремы (2) определяет также переход с одного постоянного уровня КИН $= K_{th}$ на другой постоянный уровень КИН $= K_{fc}$. Этот переход обусловлен ростом усталостной трещины (рис. 3). При таком подходе измеренная величина — скорость роста усталостной трещины ставится в соответствие с некоторой вычисляемой величиной — КИН, зависящей от длины трещины и номинального напряжения, действующего в направлении, перпендикулярном росту трещины.

В работе [5] показано, что функция (3) при $y_1(x) = 0$ и $y_2(x) = 1$, принимающая вид

$$F(x) = \frac{(x/x_0)^n}{1 + (x/x_0)^n}, \quad (6)$$

представляет собой своеобразную интегральную функцию $F(x)$ вероятности случайной величины x , а ее производная по x — плотность вероятности случайной величины x

$$p(x) = \frac{\frac{n}{x_0} \left(\frac{x}{x_0}\right)^{n-1}}{\left[1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^n\right]^2}. \quad (7)$$

Функцию (2) можно привести к виду (6). Для этого из этой функции вычтем K_{th} и разделим полученную разность на разность $K_{fc} - K_{th}$:

$$F_1(v) = \frac{K_{max}(v) - K_{th}}{K_{fc} - K_{th}} = \frac{(v/v_0)^{1/q}}{1 + (v/v_0)^{1/q}}. \quad (8)$$

Аналог функции (7) $p(x)$ получаем дифференцированием функции (8) по v :

$$p_1(v) = \frac{\frac{1/q}{v_0} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{1/q-1}}{\left[1 + \left(\frac{v}{v_0}\right)^{1/q}\right]^2}. \quad (9)$$

Выражения (8) и (9) можно интерпретировать как интегральную вероятность и плотность веро-

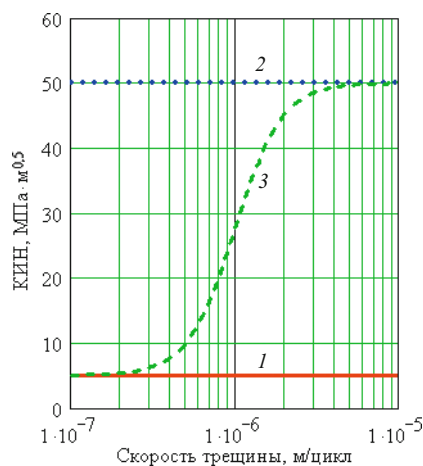


Рис. 3. Иллюстрация перехода (3) с уровня K_{th} (1) на уровень K_{fc} (2), контролируемого скоростью роста усталостной трещины

ятности случайной величины v . Их графики приведены на рис. 4. Ордината графика $p_1(v)$ уменьшена в 10^6 раз.

Вопрос о возможной статистической трактовке формул (8), (9) и рис. 4 применительно к процессам усталостного распространения трещин требует изучения и остается в настоящее время во многом открытым. Можно лишь допустить, что случайное событие состоит в обнаружении усталостной трещины в некотором элементе конструкции, материал которого подчиняется известной и инвариантной ДУР (см. уравнение (1) и рис. 1). Тогда, экспериментально определив скорость роста v обнаруженной трещины, можно оценить доли использованной R_1 и остаточной R_2 живучести (ресурса) элемента конструкции при наличии трещины с применением формулы (8):

$$R_1(v) = F_1(v), \quad (10)$$

$$R_2(v) = 1 - F_1(v). \quad (11)$$

Например, для $v = 5 \cdot 10^{-7}$ м/цикл по формулам (10) и (11) получаем соответственно $R_1 = 0,109$ и $R_2 = 0,891$.

Если затраченный ресурс r_1 по живучести известен, то можно приближенно пропорционально оценить физический остаточный ресурс

$$r_2 = r_1 \frac{R_2(v)}{R_1(v)}. \quad (12)$$

В заключение отметим, что для оценки относительных долей ресурса не требуется знания КИН для элемента конструкции, если справедлива гипотеза об инвариантности ДУР. Для оценки физического ресурса в единицах времени или в числах циклов нагружения необходимо интегри-

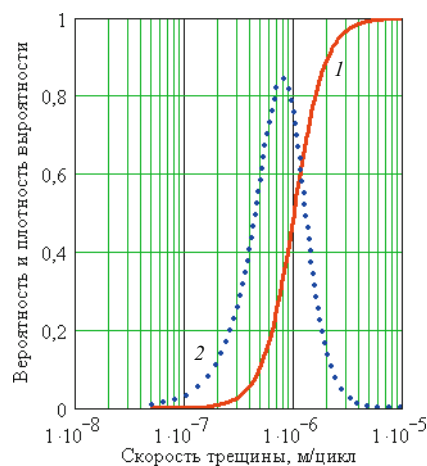


Рис. 4. Интегральная вероятность $F_1(v)$ (1) и плотность вероятности $p_1(v) \cdot 10^{-6}$ (2) скорости усталостной трещины

рование уравнения (1), записанного применительно к рассматриваемому элементу конструкции. Но это возможно лишь при известном решении для КИН для элемента конструкции с трещиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярема С. Я., Микитишин С. И. Аналитическое описание диаграммы усталостного разрушения материалов / Физико-химическая механика материалов. 1975. № 6. С. 47 – 54.
2. Романив О. Н., Ярема С. Я., Никифорчин Г. Н., Махутов Н. А., Стадник М. М. Механика разрушения и прочность материалов: Справочное пособие. Т. 4. Усталостная и циклическая трещиностойкость. — Киев: Наукова думка, 1990. — 680 с.
3. Дроздовский Б. А., Маркочев В. М., Фридман Я. Б. Диаграммы разрушения твердых тел / Доклады АН СССР. Техническая физика. 1967. № 4. С. 807 – 810.
4. Александрова О. В., Маркочев В. М. Математическое описание диаграмм деформирования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 4. С. 49 – 52.
5. Маркочев В. М., Александрова О. В. Дробно-степенная функция для описания распределения вероятностей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 11. С. 71 – 73.

REFERENCES

1. Yarema S. Ya., Mikitishin S. I. Analytical description of the diagram of fatigue fracture of materials / Fiz.-Khim. Mekh. Mater. 1975. N 6. P. 47 – 54 [in Russian].
2. Romaniv O. N., Yarema S. Ya., Nykiforchin G. N., Makhutov N. A., Stadnik M. M. Fracture mechanics and strength of materials: Spravochnoe posobie. Vol. 4. Fatigue and cyclic crack resistance. — Kiev: Naukova dumka, 1990. — 680 p. [in Russian].
3. Drozdovskii B. A., Markochev V. M., Fridman Ya. B. Diagrams of fracture of solids / Dokl. AN SSSR. Tekhn. Fiz. 1967. N 4. P. 807 – 810 [in Russian].
4. Aleksandrova O. V., Markochev V. M. The mathematical description of the deformation diagrams / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2003. Vol. 69. N 4. P. 49 – 52 [in Russian].
5. Markochev V. M., Aleksandrova O. V. Fractional-power function to describe the probability distribution / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 11. P. 71 – 73 [in Russian].

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-63-73

УДК (UDC) 519.28

МНОГООБРАЗИЕ МОДЕЛЕЙ РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА (обобщающая статья)

© Александр Иванович Орлов

Институт высоких статистических технологий и эконометрики Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана; e-mail: prof-orlov@mail.ru

Статья поступила 13 декабря 2017 г.

Научные результаты работ необходимо упорядочивать. Важное значение имеют единое понимание терминов, знание фактов и тенденций развития. Статья посвящена обсуждению этих вопросов на примере «модели регрессионного анализа (восстановления зависимостей)» в целях формирования единой методологической базы для обсуждения различных частных вопросов в этой области. Рассмотрены четыре метода восстановления зависимости. Выделены модели метода наименьших квадратов с детерминированной независимой переменной. Согласно новой парадигме прикладной статистики следует считать распределение отклонений (погрешностей, невязок) произвольным, с одним ограничением — для получения предельных распределений оценок параметров и зависимости целесообразно предположить выполнение условий центральной предельной теоремы. Другой основной тип вероятностно-статистических моделей метода наименьших квадратов основан на выборке случайных векторов. Зависимость является непараметрической и распределение двумерного вектора — произвольным. Об оценке дисперсии независимой переменной можно говорить только в модели на основе выборки случайных векторов, о коэффициенте детерминации как критерии качества модели — только в случае выборки случайных векторов. Исследованы вопросы сглаживания временных рядов. Рассмотрены методы восстановления зависимостей в пространствах общей природы. Показано, что предельное распределение естественной оценки размерности модели является геометрическим, а построение информативного подмножества признаков наталкивается на эффект «вздувания коэффициентов корреляции». Обсуждаются различные подходы к регрессионному анализу интервальных данных, констатируется уход в прошлое подхода так называемого конфлюэнтного анализа. Многообразие моделей регрессионного анализа приводит к выводу, что не существует единой «стандартной модели». Критический разбор устоявшихся взглядов необходим для квалифицированного развития и применения математических методов исследования, в частности, для перехода на современную парадигму прикладной статистики.

Ключевые слова: математическая статистика; новая парадигма прикладной статистики; регрессионный анализ; метод наименьших квадратов; непараметрическая статистика; нечисловая статистика; оценка размерности модели; статистика интервальных данных.

DIVERSITY OF THE MODELS FOR REGRESSION ANALYSIS (generalizing article)

© Alexandr I. Orlov

Institute of high statistical technologies and econometrics of Bauman Moscow State Technical University; Moscow Institute of Physics and Technology; Moscow, Russia; e-mail: prof-orlov@mail.ru

Submitted December 13, 2017.

Streamlining the results of scientific research entails the necessity of the uniform understanding of terminology, accumulation of facts and insight of the development trend. We consider those issues on the example of “regression analysis model (recovery of the dependencies)” to form a unified methodological base for discussing various particular issues in this field. Four methods are considered. The models of the method of least squares with deterministic independent variable are singled out. Accord-

ing to the new paradigm of applied statistics, the distribution of deviations (errors, discrepancies) should be considered arbitrary, with one restriction, to obtain the limiting distributions of the estimates of parameters and dependencies, it is expedient to assume the fulfillment of conditions of the central limit theorem. The second basic type of probabilistic-statistical models of the method of least squares is based on a sample of random vectors. The dependence is nonparametric and distribution of the two-dimensional vector is arbitrary. Estimate of the variance of the independent variable can be considered only in a model based on a sample of random vectors, as well as the coefficient of determination as a criterion for the quality of the model. The issues of smoothing time series are discussed. Methods of reconstructing dependencies in spaces of general nature are considered. It is shown that the limiting distribution of the natural estimate of the dimensionality of the model is geometric, and construction of the informative subset of features comes across the effect of "inflation of the correlation coefficients." Different approaches to the regression analysis of interval data are discussed: the approach of confluent analysis becomes a thing of the past. An analysis of the variety of models of regression analysis leads to the conclusion that there is no single "standard model." Critical analysis of the hardened beliefs is necessary for competent development and application of mathematical methods of research, in particular, for transition to a modern paradigm of applied statistics.

Keywords: mathematical statistics; new paradigm of applied statistics; regression analysis; least-squares methods; nonparametric statistics; non-numerical statistics; estimation of the dimensionality of the model; statistics of interval data.

За столетия разработки математических методов исследования накоплен огромный массив научных результатов. Так, еще 30 лет назад мы оценивали [1] число статей и книг в этой области как 10^6 , в том числе актуальных для современных исследователей — как 10^5 . Сколькими статьями и книгами может овладеть один человек? Большинство — 10^3 , отдельные наиболее продвинутые лица — 10^4 , что на один-два порядка меньше, чем объем накопленных научных результатов.

Следовательно, необходимы работы по упорядочению накопленных научных результатов. Для успешной работы важно единообразное понимание терминов, знание фактов и тенденций развития. Обсудим эти вопросы на примере «модели регрессионного анализа (восстановления зависимостей)» в целях формирования единой методологической базы для обсуждения различных частных вопросов этой области.

Четыре метода восстановления зависимости

В простейшем случае имеется одна независимая t и одна зависимая x количественные переменные. Требуется указать (как говорят, восстановить) функцию, описывающую зависимость x от t .

В простейшем случае принимают, что эта зависимость — линейная: $x(t) = at + b$. Исходные данные — набор n двумерных векторов. Предполагается, что имеются отклонения от линейности, т.е. $x_i = at_i + b + e_i$, где e_i , $i = 1, 2, \dots, n$, — погрешности (отклонения, невязки). Необходимо оценить неизвестные параметры a и b .

Как известно, оценить их можно разными способами. Так, графический метод состоит в следующем. Точки (t_i, x_i) , $i = 1, 2, \dots, n$, наносят

на плоскость и проводят с помощью линейки прямую линию, наилучшим образом приближающую эти точки (можно использовать миллиметровую бумагу или опцию «Корреляционное поле» в программном продукте для работы с электронными таблицами Excel). Недостатки — субъективизм и невозможность точного оценивания зависимости и ее параметров.

Чаще используют расчетные методы. Основная идея состоит в том, чтобы минимизировать одновременно все отклонения $x_i - at_i - b$. Реализовать эту идею можно различными способами. В методе наименьших модулей минимизируют по a и b функцию

$$g(a, b) = \sum_{i=1}^n |x_i - at_i - b|.$$

В методе минимакса в качестве показателя суммарного отклонения вместо суммы модулей минимизируют максимальное отклонение

$$h(a, b) = \max_{1 \leq i \leq n} |x_i - at_i - b|.$$

В 1794 г. К. Гаусс разработал метод наименьших квадратов, основанный на минимизации

$$f(a, b) = \sum_{i=1}^n (x_i - at_i - b)^2.$$

Метод наименьших квадратов выглядит менее естественным, чем метод наименьших модулей и метод минимакса. Действительно, почему квадрат, а не другая степень? Однако используют и применяют именно метод наименьших квадратов. Почему в конкурентной борьбе победил именно этот метод? По нашему мнению, дело в том, что оценки параметров a и b метода наименьших квадратов, полученные в результате

минимизации $f(a, b)$, задаются элементарными формулами (см., например, [2]), в то время как оценки параметров для двух других методов могут быть найдены лишь с помощью численных алгоритмов [3]. Для минимизации $f(a, b)$ можно использовать частные производные этой функции по параметрам a и b , в то время как $g(a, b)$ и $h(a, b)$ не дифференцируемы из-за наличия в них модуля. Наличие точных формул не только облегчает вычисление оценок метода наименьших квадратов, но и позволяет глубоко изучить свойства этих оценок.

В проведенных рассуждениях не было никаких вероятностно-статистических моделей. Действительно, метод наименьших квадратов и другие ранее упомянутые методы можно рассматривать в рамках теории приближений. Однако если целесообразно перенести выводы с набора точек (t_i, x_i) , $i = 1, 2, \dots, n$, на более широкую совокупность, то необходимо ввести вероятностно-статистические модели, нацеленные на переход от выборки к генеральной совокупности.

Рассмотрим два основных типа вероятностно-статистических моделей. Имеется масса литературных источников, посвященных моделям регрессионного анализа (восстановления зависимостей), поэтому даем ссылки лишь на те публикации, которые необходимы по ходу изложения.

Модели с детерминированной независимой переменной

Широко применяются модели с детерминированной независимой количественной переменной t . Для зависимой количественной переменной x случайность вводится с помощью равенств $x_i = at_i + b + e_i$, в правой части которых стоят случайные погрешности (отклонения, невязки) $e_1, e_2, \dots, e_n$. Отличительная черта этого типа моделей состоит в том, что независимая переменная является детерминированной, а зависимая — случайной.

В базовой модели случайные величины $e_1, e_2, \dots, e_n$ предполагаются независимыми и одинаково распределенными. Каково их общее распределение? В устаревших литературных источниках часто принимают, что их распределение является нормальным (гауссовским). Однако хорошо известно, что практически все распределения реальных данных не являются нормальными [2, 4]. Поэтому согласно новой парадигме прикладной статистики [5] следует считать распределение случайных величин $e_1, e_2, \dots, e_n$ произвольным, с одним ограничением — для получения предельных распределений оценок параметров и зависимости целесообразно предположить выполнение

условий центральной предельной теоремы, точнее — условия Линдеберга [6].

Согласно [7] модель восстановления зависимости с независимыми одинаково распределенными случайными погрешностями, имеющими распределения произвольного вида, называется непараметрической. Именно ее следует использовать на практике, поскольку параметрическая модель регрессионного анализа, особенно с нормальными ошибками, не соответствует реальности. Здесь под параметрической моделью понимают модель, в которой распределения погрешностей принадлежат тому или иному параметрическому семейству — подсемейству четырехпараметрического семейства К. Пирсона [8]. Если в описании алгоритма регрессионного анализа используют распределения Стюдента или Фишера, то необходимо констатировать, что распределения погрешностей предполагаются нормальными, следовательно, алгоритм не соответствует новой парадигме прикладной статистики.

Отметим, что при непараметрической модели погрешностей сама зависимость является параметрической. Как показано в дальнейшем, имеются много вариантов постановки задач непараметрической регрессии.

Простейшая модель обобщается в двух направлениях — переход от линейной модели к более общему виду зависимости и отказ от независимости и одинаковости распределенности погрешностей. Параметрическая зависимость должна быть линейной по параметрам. Например, типовой является зависимость

$$x_i = a_1 f_1(t_i) + a_2 f_2(t_i) + \dots + a_m f_m(t_i) + e_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

где функции $f_1(t), f_2(t), \dots, f_m(t)$ заданы, а параметры $a_1, a_2, \dots, a_m$ подлежат оценке методом наименьших квадратов. В частном случае, когда $f_k(t) = t^{k-1}$, $k = 1, 2, \dots, m$, зависимость (1) описывается многочленом. Если же зависимость не является линейной по параметрам, то минимизацию в методе наименьших квадратов можно провести лишь численно, а теоретическое изучение свойств оценок встречает сложности.

Переход от одной независимой переменной к нескольким не представляет методологических сложностей.

Много постановок порождает отказ от независимости и одинаковости распределенности погрешностей. Например, дисперсии независимых погрешностей могут зависеть от независимой переменной t , например линейно. Возникающие в такой постановке проблемы рассмотрены в [9]. Отказ от независимости приводит к более слож-

ным моделям, поскольку зависимость можно моделировать многими способами. Наиболее простой является модель, в которой все пары погрешностей имеют одинаковые коэффициенты корреляции. В рассматриваемой области необходимы новые исследования.

Модели анализа случайных векторов

Второй тип вероятностно-статистических моделей основан на выборке случайных векторов. В таких моделях исходные данные в простейшем случае — двумерные случайные векторы $(x_i(\omega), y_i(\omega))$, $i = 1, 2, \dots, n$, определенные на одном и том же вероятностном пространстве. В базовой модели все эти случайные векторы независимы и одинаково распределены с вектором $(x(\omega), y(\omega))$. В качестве оцениваемой зависимости рассматривают условное математическое ожидание $y(\omega)$ при условии заданного значения $x(\omega)$.

Пусть случайный вектор $(x(\omega), y(\omega))$ имеет плотность $p(x, y)$. Как известно из теории вероятностей, плотность условного распределения $y(\omega)$ при условии $x(\omega) = x_0$ имеет вид

$$p(y|x) = p(y|x(\omega) = x_0) = \frac{p(x, y)}{\int_{-\infty}^{+\infty} p(x, y) dy}.$$

Условное математическое ожидание, т.е. регрессионную зависимость y от x , можно записать как

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} yp(y|x) dy = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} yp(x, y) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} p(x, y) dy}.$$

Таким образом, для нахождения оценок регрессионной зависимости достаточно найти оценки совместной плотности распределения вероятности $p_n(x, y)$ такие, что

$$p_n(x, y) \rightarrow p(x, y)$$

при $n \rightarrow \infty$. Тогда непараметрическая оценка регрессионной зависимости

$$f_n(x) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} yp_n(x, y) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} p_n(x, y) dy}$$

при $n \rightarrow \infty$ является состоятельной оценкой регрессии как условного математического ожидания, т.е.

$$f_n(x) \rightarrow f(x).$$

Общий подход к построению непараметрических оценок плотности распределения вероятностей в пространствах различной природы развит в ряде публикаций (см., например, [2]), последней из которых является статья [10].

Таким образом, если выборка $(x_i(\omega), y_i(\omega))$, $i = 1, 2, \dots, n$, состоит из случайных векторов, то базовая модель восстановления зависимости является двойной непараметрической, т.е. зависимость — непараметрическая и распределение двумерного вектора — произвольное. Как уже отмечалось, принимать гипотезу многомерной нормальности нет оснований. В некоторых случаях полезны параметрические модели зависимости, например,

$$y = b_1\phi_1(x) + b_2\phi_2(x) + \dots + b_m\phi_m(x) + e_y, \quad (2)$$

где функции $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_m(x)$ заданы, а параметры $b_1, b_2, \dots, b_m$ подлежат оценке методом наименьших квадратов. В отличие от (1), в правой части (2) все слагаемые — случайные величины.

Итак, две основные модели основаны на детерминированной независимой переменной и выборке случайных векторов соответственно. Хотя расчетные алгоритмы метода наименьших квадратов во многом совпадают, но интерпретации результатов расчетов могут различаться. Так, об оценке дисперсии независимой переменной можно говорить только в модели на основе выборки случайных векторов, равно как и о коэффициенте детерминации — как критерии качества модели. В случае модели на основе детерминированной независимой переменной попытки применять коэффициент детерминации в качестве критерия качества модели могут привести к грубым ошибкам.

Сглаживание временных рядов

С формальной точки зрения временные ряды являются частным случаем моделей с детерминированной независимой переменной, в качестве которой рассматривается время t . При этом для зависимой переменной $X(t)$ часто рассматривают аддитивную модель

$$X(t) = T(t) + P(t) + R(t), \quad (3)$$

где $T(t)$ — тренд, задающий центральную тенденцию; $P(t)$ — периодическая составляющая; $R(t)$ — случайная составляющая. Иногда рас-

смаатривают мультипликативную модель $X(t) = T(t)P(t)R(t)$, однако она не имеет самостоятельного значения, поскольку после логарифмирования переходит в модель (3) для логарифмов включенных в модель составляющих.

Для модели (3) рассматривают различные варианты непараметрики. Например, тренд $T(t)$ может задаваться линейной функцией, а периодическая составляющая $P(t)$ — быть произвольной. Методы непараметрического оценивания периодической составляющей для такой модели разработаны в [11].

От независимости отклонений приходится отказываться при движении от дискретного времени к непрерывному. В пределе отклонения моделируются случайным процессом с непрерывными траекториями. Так поступают при моделировании динамики курсов акций и валют. Математическая теория оценивания в случае непрерывных случайных процессов существенно отличается от таковой в случае выборок погрешностей.

Методы восстановления зависимостей в пространствах общей природы

Обсудим модели регрессионного анализа в общем виде. Сначала рассмотрим параметрические постановки задач регрессионного анализа (восстановления зависимостей) в пространствах произвольной природы, затем — непараметрические, после чего перейдем к оцениванию нечисловых параметров в классической ситуации, когда отклик и факторы принимают числовые значения.

Задача аппроксимации зависимости (параметрической регрессии). Пусть X и Y — некоторые пространства. Пусть имеются статистические данные — n пар (x_k, y_k) , где $x_k \in X$, $y_k \in Y$, $k = 1, 2, \dots, n$. Задано параметрическое пространство Θ произвольной природы и семейство функций $g(x, \theta): X \times \Theta \rightarrow Y$. Требуется подобрать параметр $\theta \in \Theta$ так, чтобы $g(x_k, \theta)$ наилучшим образом приближали y_k , $k = 1, 2, \dots, n$. Пусть f_k — последовательность показателей различия в Y . При сделанных предположениях параметр θ естественно оценивать путем решения экстремальной задачи:

$$\theta_n = \arg \min_{\theta \in \Theta} \sum_{k=1}^n f_k(g(x_k, \theta), y_k). \quad (4)$$

Часто, но не всегда, все f_k совпадают. В классической постановке, когда $X = R^k$, $Y = R^1$, функции f_k различны при неравноточных наблюдениях, например, когда число опытов меняется от одной точки x проведения опытов к другой.

Если $f_k(y_1, y_2) = f(y_1, y_2) = (y_1 - y_2)^2$, то получаем общую постановку метода наименьших квадратов:

$$\theta_n = \arg \min_{\theta \in \Theta} \sum_{k=1}^n (g(x_k, \theta) - y_k)^2.$$

В рамках детерминированного анализа данных остается единственный теоретический вопрос — о существовании θ_n . Если все участвующие в формулировке задачи (4) функции непрерывны, а минимум берется по бикомпакту, то θ_n существует. Есть и иные условия существования θ_n [12].

При появлении нового наблюдения x в соответствии с методологией восстановления зависимости рекомендуется выбирать оценку соответствующего y по правилу

$$y^* = g(x, \theta_n).$$

Обосновать такую рекомендацию в рамках детерминированного анализа данных невозможно. Это можно сделать только в вероятностной теории, равно как и изучить асимптотическое поведение θ_n , доказать состоятельность этой оценки.

Как и в классическом случае, вероятностную теорию целесообразно строить для трех различных постановок.

1. Переменная x — детерминированная (например, время), переменная y — случайная, ее распределение зависит от x .

2. Совокупность (x_k, y_k) , $k = 1, 2, \dots, n$, — выборка из распределения случайного элемента со значениями в $X \times Y$.

3. Имеется детерминированный набор пар (x_{k0}, y_{k0}) , $k = 1, 2, \dots, n$, результат наблюдения (x_k, y_k) является случайным элементом, распределение которого зависит от (x_{k0}, y_{k0}) . Это постановка так называемого конфлюэнтного анализа.

Во всех трех случаях

$$f_n(\omega, \theta) = \sum_{k=1}^n f_k(g(x_k, \theta), y_k),$$

однако случайность входит в правую часть по-разному в зависимости от постановки, с которой связано и определение предельной функции $f(\theta)$.

Проще всего выглядит $f(\theta)$ в случае второй постановки при $f_k \equiv f$:

$$f(\theta) = Mf(g(x_1, \theta), y).$$

В случае первой постановки

$$f(\theta) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n Mf_k(g(x_k, \theta), y_k(\omega))$$

в предположении существования указанного предела. Ситуация усложняется для третьей постановки:

$$f(\theta) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n Mf_k(g(x_k(\omega), \theta), y_k(\omega)).$$

Во всех трех случаях на основе общих результатов о поведении решений экстремальных статистических задач можно изучить асимптотику оценок θ_n методами нечисловой статистики [12]. При выполнении соответствующих внутриматематических условий регулярности оценки оказываются состоятельными, т.е. удается восстановить зависимость.

Аппроксимация и регрессия. Соотношение (4) дает решение задачи аппроксимации. Поясним, как эта задача соотносится с нахождением регрессии. Согласно [12] для случайного вектора (ξ, η) со значениями в $X \times Y$ регрессией η на ξ относительно меры близости f естественно назвать решение задачи

$$Mf(g(\xi), \eta) \rightarrow \min_g \quad (5)$$

где $f: Y \times Y \rightarrow R^1$, $g: X \rightarrow Y$, минимум берется по множеству всех измеримых функций.

Можно исходить и из формально другого определения. Для каждого $x \in X$ рассмотрим случайную величину $\eta(x)$, распределение которой является условным распределением η при условии $\xi = x$. В соответствии с определением математического ожидания в пространстве общей природы назовем условным математическим ожиданием решение экстремальной задачи

$$M(\eta | \xi = x) = \arg \min Mf(y, \eta(x)), y \in Y.$$

Оказывается, при обычных предположениях измеримости решение задачи (5) совпадает с $M(\eta | \xi = x)$. (Внутриматематические уточнения типа «равенство имеет место почти всюду» здесь опущены.)

Если заранее известно, что условное математическое ожидание $M(\eta | \xi = x)$ принадлежит некоторому параметрическому семейству $g(x, \theta)$, то задача нахождения регрессии сводится к оцениванию параметра θ в соответствии с рассмотренной выше второй постановкой вероятностной теории параметрической регрессии.

Если же нет оснований считать, что регрессия принадлежит некоторому параметрическому семейству, можно использовать непараметриче-

ские оценки регрессии. Их строят с помощью непараметрических оценок плотности [2, 10].

Непараметрические методы восстановления зависимости. Пусть v_1 — мера в X , v_2 — мера в Y , а их прямое произведение $v = v_1 \times v_2$ — мера в $X \times Y$. Пусть $g(x, y)$ — плотность случайного элемента (ξ, η) по мере v . Тогда условная плотность $g(y|x)$ распределения η при условии $\xi = x$ имеет вид

$$g(y|x) = \frac{g(x, y)}{\int_Y g(x, y) v_2(dy)} \quad (6)$$

(в предположении, что интеграл в знаменателе отличен от 0). Следовательно,

$$Mf(y, \eta(x)) = \int_Y f(y, a) g(a|x) v_2(da),$$

а потому

$$\begin{aligned} M(\eta | \xi = x) &= \arg \min_{y \in Y} Mf(y, \eta(x)) = \\ &= \arg \min_{y \in Y} \int_Y f(y, a) g(a|x) v_2(da). \end{aligned}$$

Заменяя в формуле (6) $g(x, y)$ непараметрической оценкой плотности $g_n(x, y)$, получаем оценку условной плотности

$$g_n(y|x) = \frac{g_n(x, y)}{\int_Y g_n(x, y) v_2(dy)}. \quad (7)$$

Если $g_n(x, y)$ — состоятельная оценка $g(x, y)$, то числитель (7) сходится к числителю (6). Сходимость знаменателя (7) к знаменателю (6) обосновывается с помощью предельной теории статистик интегрального типа [12]. В итоге получаем утверждение о состоятельности непараметрической оценки (7) условной плотности (6).

Непараметрическая оценка регрессии

$$M_n(\eta | \xi = x) = \arg \min_{y \in Y} \int_Y f(y, a) g_n(a|x) v_2(da).$$

Состоятельность этой оценки следует из приведенных выше общих результатов об асимптотическом поведении решений экстремальных статистических задач.

Оценивание объектов нечисловой природы в классических постановках регрессионного анализа

Нечисловая статистика тесно связана с классическими областями прикладной статистики. Ряд трудностей в классических постановках удастся понять и разрешить лишь с помощью общих результатов прикладной статистики. В част-

ности, это касается оценивания параметров, когда параметр имеет нечисловую природу.

Рассмотрим типовую прикладную постановку задачи восстановления регрессионной зависимости, линейной по параметрам. Исходные данные имеют вид $(x_i, y_i) \in R^2, i = 1, 2, \dots, n$. Цель состоит в том, чтобы с достаточной точностью описать y как многочлен (полином) от x , т.е. модель имеет вид

$$y_i = \sum_{k=0}^m a_k x_i^k + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (8)$$

где m — неизвестная степень полинома; $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$ — неизвестные коэффициенты многочлена; $\varepsilon_i, i = 1, 2, \dots, n$, — погрешности, которые для простоты примем независимыми и имеющими одно и то же нормальное распределение с нулевым математическим ожиданием и дисперсией σ^2 .

В прикладной статистике часто используют следующую технологию анализа данных. Сначала пытаются применить модель (8) для линейной функции ($m = 1$), при неудаче (неадекватности модели) переходят к многочлену второго порядка ($m = 2$), если снова неудача, то берут модель (8) с $m = 3$ и т.д. Адекватность модели обычно проверяют по F -критерию Фишера, основанному на предположении нормальности погрешностей.

Обсудим свойства этой процедуры. Если степень полинома задана ($m = m_0$), то его коэффициенты оценивают методом наименьших квадратов, свойства этих оценок хорошо известны. Однако в рассматриваемой постановке m тоже является неизвестным параметром и подлежит оценке. Таким образом, требуется оценить объект $(m, a_0, a_1, a_2, \dots, a_m)$, множество значений которого можно описать как $R^1 \cup R^2 \cup R^3 \cup \dots$. Это — объект нечисловой природы, обычные методы оценивания для него неприменимы. Разработанные к настоящему времени методы оценивания степени полинома носят в основном эвристический характер (см., например, гл. 12 монографии [13]). Рассмотрим некоторые из них.

Замечание. Здесь наглядно проявляется одна из причин живучести вероятностно-статистических моделей на основе нормального распределения. Такие модели, как правило, неадекватны реальной ситуации, о чем сказано выше. Однако с математической точки зрения они позволяют глубже проникнуть в суть изучаемого явления. Поэтому такие модели полезны для первоначального анализа ситуации. В ходе дальнейших исследований необходимо снять нереалистическое предположение нормальности и перейти к непараметрическим моделям.

Оценивание степени полинома. Полезно рассмотреть основной показатель качества регрессионной модели (8). Одни и те же данные можно обрабатывать различными способами. На первый взгляд, показателем отклонений данных от модели может служить остаточная сумма квадратов SS . Чем этот показатель меньше, тем приближение лучше, значит, и модель лучше описывает реальные данные. Однако это рассуждение годится только для моделей с одинаковым числом параметров. Ведь если добавляется новый параметр, по которому можно минимизировать, то и минимум, как правило, оказывается меньше.

В качестве основного показателя качества регрессионной модели используют следующую оценку остаточной дисперсии:

$$\hat{\sigma}^2(m) = \frac{SS}{n - m - 1}.$$

Таким образом, вводят корректировку на число параметров, оцениваемых по наблюдаемым данным. Корректировка состоит в уменьшении знаменателя на указанное число. В модели (8) это число равно $(m + 1)$. В случае задачи восстановления линейной функции одной переменной оценка остаточной дисперсии

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{S}{n - 2},$$

поскольку число оцениваемых параметров $m + 1 = 2$.

Еще раз — почему при подборе вида модели знаменатель дроби, оценивающей остаточную дисперсию, приходится корректировать по числу параметров? Если этого не делать, то придется заключить, что всегда многочлен второй степени лучше соответствует данным, чем линейная функция, многочлен третьей степени лучше приближает исходные данные, чем многочлен второй степени, и т.д. В конце концов доходим до многочлена степени $(n - 1)$ с n коэффициентами, который проходит через все заданные точки. Но его прогностические возможности, скорее всего, существенно меньше, чем даже у линейной функции. Излишнее усложнение статистических моделей вредно.

Типовое поведение скорректированной оценки остаточной дисперсии

$$v(m) = \sigma^2(m)$$

в случае расширяющейся системы моделей (т.е. при возрастании натурального параметра m) выглядит так. Сначала наблюдаем заметное убывание. Затем оценка остаточной дисперсии ко-

леблется около некоторой константы (дисперсии погрешности).

Поясним ситуацию на примере модели восстановления зависимости, выраженной многочленом:

$$x(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots + a_m t^m.$$

Пусть эта модель справедлива при $m = m_0$. При $m < m_0$ в скорректированной оценке остаточной дисперсии учитываются не только погрешности измерений, но и соответствующие (старшие) члены многочлена (предполагаем, что коэффициенты при них отличны от 0). При $m \geq m_0$ имеем

$$\lim_{n \rightarrow \infty} v(m) = \sigma^2.$$

Следовательно, скорректированная оценка остаточной дисперсии будет колебаться около указанного предела. Поэтому представляется естественным, что в качестве оценки неизвестной статистики степени многочлена (полинома) можно использовать первый локальный минимум скорректированной оценки остаточной дисперсии, т.е.

$$m^* = \min\{m: v(m-1) > v(m), \\ v(m) \leq v(m+1)\}.$$

В работе [14] найдено предельное распределение этой оценки степени многочлена.

Теорема. При справедливости некоторых условий регулярности

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(m^* < m_0) = 0, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} P(m^* = m_0 + u) = \lambda(1 - \lambda)^u, \\ u = 0, 1, 2, \dots,$$

где

$$\lambda = \Phi(1) - \Phi(-1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-1}^1 \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx \approx 0,68268.$$

Таким образом, предельное распределение оценки m^* степени многочлена (полинома) является геометрическим. Это означает, в частности, что оценка не является состоятельной. При этом вероятность получить меньшее значение, чем истинное, ничтожно мала. Далее имеем:

$$P(m^* = m_0) \rightarrow 0,68268,$$

$$P(m^* = m_0 + 1) \rightarrow \\ \rightarrow 0,68268(1 - 0,68268) = 0,21663,$$

$$P(m^* = m_0 + 2) \rightarrow \\ \rightarrow 0,68268(1 - 0,68268)^2 = 0,068744,$$

$$P(m^* = m_0 + 3) \rightarrow 0,68268(1 - \\ - 0,68268)^3 = 0,021814\dots$$

Разработаны и иные методы оценивания неизвестной степени многочлена, например, путем многократного применения процедуры проверки адекватности регрессионной зависимости с помощью критерия Фишера. Предельное поведение таких оценок — такое же, как в приведенной выше теореме, только значение параметра λ иное. Для степени многочлена давно предложены состоятельные оценки [15]. Для этого достаточно уровень значимости (при проверке адекватности регрессионной зависимости с помощью критерия Фишера) сделать убывающим при росте объема выборки.

Построение информативного подмножества признаков. В более общем случае многомерной линейной регрессии данные имеют вид $(y_i, \mathbf{X}_i)$, $i = 1, 2, \dots, n$, где $\mathbf{X}_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iN}) \in R^N$ — вектор предикторов (факторов, объясняющих переменных), а модель такова:

$$y_i = \sum_{j \in K} a_j x_{ij} + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (9)$$

где K — некоторое подмножество множества $\{1, 2, \dots, n\}$; ε_i — те же, что и в модели (8); a_j — неизвестные коэффициенты при предикторах с номерами из K . Множество K называют информативным подмножеством признаков, поскольку согласно формуле (9) остальные признаки можно отбросить без потери информации. Проблема состоит в том, что при анализе реальных данных неизвестно, какие признаки входят в K , а какие — нет. Ясна важность оценивания информативного подмножества признаков.

Модель (8) сводится к модели (9), если

$$x_{i1} = 1, \quad x_{i2} = x_i, \quad x_{i3} = x_i^2, \quad x_{i4} = x_i^3, \dots, \quad x_{ij} = x_i^{j-1}, \dots$$

В модели (8) имеется естественный порядок ввода предикторов в рассмотрение — в соответствии с возрастанием степени многочлена, а в модели (9) такого порядка нет, поэтому здесь приходится рассматривать произвольное подмножество множества предикторов. Есть только частичный порядок — чем мощность подмножества меньше, тем лучше. Модель (9) особенно актуальна в технических исследованиях (см. многочисленные примеры в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов»). Она применяется в задачах управления качеством продукции и других технико-экономических исследованиях, в медицине, экономике, маркетинге и социологии, когда из большого числа факторов, предположительно влияющих на изучаемую переменную, надо отобрать по возможности наименьшее число значи-

мых факторов и с их помощью сконструировать прогнозирующую формулу (9).

Задача оценивания модели (9) разбивается на две последовательные задачи: оценивание множества K — подмножества множества всех предикторов, а затем — неизвестных параметров a_j . Методы решения второй задачи хорошо известны и подробно изучены (обычно используют метод наименьших квадратов). Гораздо хуже обстоит дело с оцениванием объекта нечисловой природы K . Существующие методы — в основном эвристические — зачастую не являются даже состоятельными. Даже само понятие состоятельности в данном случае требует специального определения.

Определение. Пусть K_0 — истинное подмножество предикторов, т.е. подмножество, для которого справедлива модель (9), а подмножество предикторов K_n — его оценка. Оценка K_n называется состоятельной, если

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \text{Card}(K_n \Delta K_0) = 0,$$

где Δ — символ симметрической разности множеств; $\text{Card}(K)$ означает число элементов множества K , а предел понимается в смысле сходимости по вероятности.

Задача оценивания в моделях регрессии, таким образом, разбивается на две — оценивание структуры модели и оценивание параметров при заданной структуре. В модели (8) структура описывается неотрицательным целым числом m , в модели (9) — множеством K . Структура — объект нечисловой природы. Задача ее оценивания сложна, в то время как задача оценивания численных параметров при заданной структуре хорошо изучена, разработаны эффективные (в смысле прикладной математической статистики) методы.

Такова же ситуация и в других методах многомерного статистического анализа — в факторном анализе (включая метод главных компонент) и в многомерном шкалировании, в иных оптимизационных постановках проблем прикладного многомерного статистического анализа.

Множество K и параметры a_j линейной зависимости можно оценивать путем решения задачи оптимизации

$$\sum_{i=1}^n \left(y_i - \sum_{j \in K} a_j x_{ij} \right)^2 \rightarrow \min, \quad (10)$$

в которой минимум берется по K , a_j , $j \in K$. Математическая природа множества, по которому проводится минимизация, весьма сложна. Это и объясняет тот факт, что к настоящему времени разработано много эвристических методов оценива-

ния информативного множества параметров K , свойства которых плохо изучены. На основе общих результатов нечисловой статистики об асимптотическом поведении решений экстремальных статистических задач удалось показать, что оценки, полученные путем решения задачи (7), являются состоятельными [16].

Эффект «вздувания коэффициентов корреляции». В настоящее время весьма популярны методы поиска «наиболее информативного множества признаков» в регрессионном и дискриминантном анализе. Соответствующие алгоритмы, как правило, основаны на переборе большого числа наборов признаков. Как правило, при этом игнорируют эффект «вздувания коэффициентов корреляции». Это явление обнаружил А. Н. Колмогоров в 1933 г. [17]. Предположим, что имеется много наборов предикторов (факторов, признаков). Для каждого из них строится наилучшее приближение отклика с помощью линейной функции от предикторов. Показателем качества приближения служит коэффициент корреляции между откликом и наилучшей линейной функцией от предикторов (в настоящее время чаще используют его квадрат, называемый коэффициентом детерминации). Эффект «вздувания» коэффициента корреляции состоит в том, что при увеличении числа проанализированных наборов предикторов заметно растет максимальный из соответствующих коэффициентов корреляции — показателей качества приближения. Создается впечатление, что тот набор предикторов, на котором достигается рассматриваемый максимум, дает хорошее приближение для отклика. Однако это впечатление развеивается при попытке использовать соответствующую зависимость для прогноза — по новым данным коэффициент корреляции между откликом и ранее найденной линейной функцией от предикторов оказывается значительно меньшим.

Как отмечено в [16], актуальность работы А. Н. Колмогорова [17] в настоящее время существенно повысилась. Эффект «вздувания» коэффициента корреляции является одним из проявлений неклассического поведения статистических характеристик в ситуации, когда одна и та же статистическая процедура осуществляется многократно, например, при множественных проверках статистических гипотез [18].

Регрессионный анализ интервальных данных

Иногда рассматривают модели, в которых как входная, так и выходная переменные имеют погрешности, определяемые значениями этих переменных. В простейшем случае вместо «истин-

ных» данных (t_i, x_i) , $i = 1, 2, \dots, n$, наблюдают данные с погрешностями (q_i, y_i) , $i = 1, 2, \dots, n$, где $q_i = t_i + \varepsilon_i$, $y_i = x_i + \delta_i$. Здесь ε_i и δ_i — погрешности измерений (наблюдений, регистрации, опытов, анализов). Требуется восстановить зависимость между «истинными» переменными t и x .

К решению этой задачи есть несколько подходов. Если заданы ограничения на значения погрешностей, наложенных на случайные величины, то плодотворен подход статистики интервальных данных [19]. Восстановлению линейной зависимости в соответствии с подходом статистики интервальных данных посвящена статья [20], подробному изложению статистики интервальных данных — развернутые главы в монографиях [2, 12, 21, 22].

Подход А. П. Воцинина, Н. В Скибицкого и их сподвижников исходит непосредственно из анализа интервальных данных, без использования вероятностно-статистических моделей. Этот подход отражен, например, в работах [23 – 28].

Уходит в прошлое подход так называемого конфлюэнтного анализа, согласно которому погрешности измерений ε_i и δ_i имеют нормальные распределения. Поскольку, как уже отмечалось, распределения практически всех реальных величин не являются нормальными, конфлюэнтный анализ не адекватен реальным ситуациям и потому не имеет практических перспектив. Точно так же распределения Стьюдента и Фишера не адекватны реальности и могут иметь лишь теоретическое значение. Вместе с тем отметим, что, например, неизвестен непараметрический аналог критерия Фишера, предназначенного для проверки адекватности регрессионной модели (например, для проверки адекватности линейной модели, когда альтернативой является квадратическая).

Таким образом, анализ многообразия моделей регрессионного анализа приводит к выводу, что не существует единой «стандартной модели». В каждом конкретном случае необходимо описывать используемую модель и обосновывать ее.

Исследования в рассматриваемой области прикладной статистики ведутся активно, но много задач все еще требует решения. Некоторые такие задачи отмечены выше. Например, разработанные в XX в. модели и методы, основанные на предположении нормальности, требуют осмысления и доработки (как теоретической, так и алгоритмической) с позиций непараметрической статистики.

Из сказанного следует, что определение понятия «регрессионный анализ» и его содержание целесообразно обсудить подробно на страницах нашего журнала. Критический разбор устоявшихся взглядов необходим для квалифициро-

ванного развития и применения математических методов исследования, в частности, для перехода на современную парадигму прикладной статистики [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов А. И. Первый Всемирный конгресс Общества математической статистики и теории вероятностей им. Бернулли / Заводская лаборатория. 1987. Т. 53. № 3. С. 90 – 91.
2. Орлов А. И. Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 671 с.
3. Тырсин А. Н., Максимов К. Е. Оценивание линейных регрессионных уравнений с помощью метода наименьших модулей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 7. С. 65 – 71.
4. Орлов А. И. Часто ли распределение результатов наблюдений является нормальным? / Заводская лаборатория. 1991. Т. 57. № 7. С. 64 – 66.
5. Орлов А. И. Новая парадигма прикладной статистики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. I. С. 87 – 93.
6. Гнеденко Б. В. Курс теории вероятностей. Изд. 8-е, испр. и доп. — М.: Едиториал УРСС, 2005. — 448 с.
7. Орлов А. И. Структура непараметрической статистики (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 62 – 72.
8. Королук В. С., Портенко Н. И., Скороход А. В., Турбин А. Ф. Справочник по теории вероятностей и математической статистике. — М.: Наука, 1985. — 640 с.
9. Копаев Б. В. В методе наименьших квадратов надо заметить абсолютные отклонения относительными / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 7. С. 76 – 76.
10. Орлов А. И. Асимптотика оценок плотности распределения вероятностей / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2017. № 131. С. 845 – 873.
11. Орлов А. И. Непараметрический метод наименьших квадратов с периодической составляющей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 65 – 75.
12. Орлов А. И. Организационно-экономическое моделирование: учебник. В 3-х ч. Ч. 1. Нечисловая статистика. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009. — 542 с.
13. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. — М.: Мир, 1980. — 456 с.
14. Орлов А. И. Асимптотика некоторых оценок размерности модели в регрессии / Прикладная статистика. Ученые записки по статистике. Т. 45. — М.: Наука, 1983. С. 260 – 265.
15. Орлов А. И. Об оценивании регрессионного полинома / Заводская лаборатория. 1994. Т. 60. № 5. С. 43 – 47.
16. Орлов А. И. Методы поиска наиболее информативных множеств признаков в регрессионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1995. Т. 61. № 1. С. 56 – 58.
17. Колмогоров А. Н. К вопросу о пригодности найденных статистическим путем формул прогноза / Журнал геофизики. 1933. Т. 3. С. 78 – 82.
18. Орлов А. И. Проблема множественных проверок статистических гипотез / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 5. С. 51 – 54.
19. Орлов А. И. Статистика интервальных данных (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 3. С. 61 – 69.
20. Гуськова Е. А., Орлов А. И. Интервальная линейная парная регрессия (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 3. С. 57 – 63.
21. Орлов А. И. Теория принятия решений. — М.: Экзамен, 2006. — 576 с.
22. Орлов А. И., Луценко Е. В. Системная нечеткая интервальная математика. — Краснодар: КубГАУ, 2014. — 600 с.
23. Воцинин А. П. Метод анализа данных с интервальными ошибками в задачах проверки гипотез и оценивания пара-

- метров неявных линейно параметризованных функций / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 3. С. 51 – 64.
24. **Воцинин А. П.** Интервальный анализ данных: развитие и перспективы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 1. С. 118 – 125.
 25. **Воцинин А. П., Скибицкий Н. В.** Интервальный подход к выражению неопределенности измерений и калибровке цифровых измерительных систем / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 11. С. 68 – 71.
 26. **Скибицкий Н. В., Севальнев Н. В.** Интервальные модели в задачах оптимального управления с дифференциальными связями / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 11. С. 73 – 80.
 27. **Скибицкий Н. В.** Применение статистического подхода к построению прямых и обратных характеристик объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 11. С. 67 – 75.
 28. **Скибицкий Н. В.** Построение прямых и обратных статических характеристик объектов по интервальным данным / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 1. С. 87 – 93.
 11. **Orlov A. I.** Nonparametric method of least squares with periodic component / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 1. P. 65 – 75 [in Russian].
 12. **Orlov A. I.** Organizational-economic modeling: Textbook. Part 1. Nonnumeric statistics. — Moscow: Izd. MGTU im. N. É. Bauman, 2009. — 542 p. [in Russian].
 13. **Seber G. A. F.** Linear regression analysis. — New York – London – Sydney – Toronto: John Wiley and Sons, 1977. — 456 p.
 14. **Orlov A. I.** Asymptotics of some estimates of the dimensionality of the model in regression / *Applied statistics. Scientific notes on statistics.* Vol. 45. — Moscow: Nauka, 1983. P. 260 – 265 [in Russian].
 15. **Orlov A. I.** Regression polynomial estimation / *Zavod. Lab.* 1994. Vol. 60. N 5. P. 43 – 47 [in Russian].
 16. **Orlov A. I.** Methods for finding the most informative sets of characteristics in regression analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1995. Vol. 61. N 1. P. 56 – 58 [in Russian].
 17. **Kolmogorov A. N.** To the question of the suitability of the predicted formulas found statistically / *Zh. Geofiz.* 1933. Vol. 3. P. 78 – 82 [in Russian].
 18. **Orlov A. I.** The problem of multiple tests of statistical hypotheses / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1996. Vol. 62. N 5. P. 51 – 54 [in Russian].
 19. **Orlov A. I.** Statistics of interval data (generalizing article) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 3. P. 61 – 69 [in Russian].
 20. **Gus'kova E. A., Orlov A. I.** Interval linear pair regression (generalizing article) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2005. Vol. 71. N 3. P. 57 – 63 [in Russian].
 21. **Orlov A. I.** Decision theory. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 576 p. [in Russian].
 22. **Orlov A. I., Lutsenko E. V.** System fuzzy interval mathematics. — Krasnodar: KubGAU, 2014. — 600 p. [in Russian].
 23. **Voshchinin A. P.** Method of data analysis with interval errors in problems of hypothesis testing and estimation of parameters of implicit linearly parametrized functions / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2000. Vol. 66. N 3. P. 51 – 64 [in Russian].
 24. **Voshchinin A. P.** Interval analysis of data: development and prospects / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2002. Vol. 68. N 1. P. 118 – 125 [in Russian].
 25. **Voshchinin A. P., Skibitskii N. V.** Interval approach to the expression of measurement uncertainty and calibration of digital measuring systems / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 11. P. 68 – 71 [in Russian].
 26. **Skibitskii N. V., Seval'nev N. V.** Interval models in optimal control problems with differential constraints / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 11. P. 73 – 80 [in Russian].
 27. **Skibitskii N. V.** The application of the statistical approach to the construction of forward and backward characteristics of objects / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 11. P. 67 – 75 [in Russian].
 28. **Skibitskii N. V.** Constructing forward and reverse static characteristics of objects by interval data / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part 1. P. 87 – 93 [in Russian].
 1. **Orlov A. I.** The First World Congress of the Bernoulli Society for Mathematical Statistics and Probability Theory / *Zavod. Lab.* 1987. Vol. 53. N 3. P. 90 – 91 [in Russian].
 2. **Orlov A. I.** Applied statistics. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 671 p. [in Russian].
 3. **Tyrsin A. N., Maksimov K. E.** Estimation of the linear regression equations using the least-modules method / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 7. P. 65 – 71 [in Russian].
 4. **Orlov A. I.** How often the distribution of the results of observations is normal? / *Zavod. Lab.* 1991. Vol. 57. N 7. P. 64 – 66 [in Russian].
 5. **Orlov A. I.** The new paradigm of Applied Statistics / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part I. P. 87 – 93 [in Russian].
 6. **Gnedenko B. V.** Course of the of Probability Theory. — Moscow: Editorial URSS, 2005. — 448 p. [in Russian].
 7. **Orlov A. I.** Structure of nonparametric statistics (generalizing paper) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 7. P. 62 – 72 [in Russian].
 8. **Korolyuk V. S., Portenko N. I., Skorokhod A. V., Turbin A. F.** Handbook on Probability Theory and Mathematical Statistics. — Moscow: Nauka, 1985. — 640 p. [in Russian].
 9. **Kopaev B. V.** In the method of least squares, it is necessary to replace the absolute deviations with relative / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 7. P. 76 – 76 [in Russian].
 10. **Orlov A. I.** Asymptotics of estimates of the probability distribution density / *Politem. Set. Élekt. Nauch. Zh. Kuban. Gos. Agrar. Univ.* 2017. N 131. P. 845 – 873 [in Russian].

REFERENCES

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-74-80

УДК (UDC) 519.26

ПРИНЯТИЕ РЕШЕНИЙ ПРИ РАСЧЕТЕ СТАТИСТИЧЕСКИ ОБОСНОВАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭТАПЕ АНАЛИЗА ВЫБРОСОВ

© **Наталья Геннадиевна Лисаченко¹, Алексей Геннадьевич Попов¹,
Александр Митрофанович Думанский^{1,2}**

¹ АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия;
e-mail: lisachenkong@technologiya.ru; ag-popov@yandex.ru

² Институт машиноведения им. А. А. Благоднарова РАН, Москва, Россия; e-mail: dumansky@imash.ru

Статья поступила 10 ноября 2017 г.

Рассмотрены критерии для проведения экспертных оценок на этапе анализа выбросов в процедуре расчета базисов прочностных характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ). Вычисленные на основе статистики величины А- и В-базиса являются нижними границами 95 %-го доверительного интервала первого и десятого процентилей распределения характеристики соответственно. В базисах отражены не только взаимосвязи средних значений и величин разброса, но и параметры выборки, на основе которой они были рассчитаны, такие как размер выборки, вид аппроксимирующего распределения, степень однородности данных. На этапах проверки гипотез в оригинальном алгоритме расчета базисов, кроме статистических тестов, предусмотрено проведение экспертной оценки, а также предложен ряд критериев для каждого из этапов. Показана целесообразность применения дополнительных критериев, способствующих принятию обоснованных решений, позволяющих повысить надежность конструкций из ПКМ. Подробно рассмотрен пример использования процедуры принятия решений при анализе выбросов для результатов испытаний образцов углепластика на прочность межслоевого сдвига, полученных при входном контроле препрега HexPly, где максимальное значение прочности одного из пяти образцов одной из семи партий препрега оказалось статистическим выбросом для объединенной совокупности данных. Приведены рекомендации по экспертному оцениванию трех основных и четырех дополнительных критериев. Наряду с исследованием однородности данных и вида аппроксимирующего распределения процедура анализа выбросов успешно используется на этапе разведочного анализа данных, а также при контроле качества процесса изготовления и испытания материалов.

Ключевые слова: экспертная оценка; принятие решений; полимерные композиционные материалы; анализ выбросов; А- и В-базис.

DECISION-MAKING IN CALCULATION OF THE STATISTICALLY VALID PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS AT THE STAGE OF OUTLIER ANALYSIS

© **Natalia G. Lisachenko¹, Aleksei G. Popov¹, Aleksandr M. Dumanskii^{1,2}**

¹ A. G. Romashin ORPE Technologiya, Obninsk, Russia; e-mail: lisachenkong@technologiaya.ru; ag-popov@yandex.ru

² Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;
e-mail: dumansky@imash.ru

Submitted November 10, 2017.

Criteria for conducting expert estimates at the stage of outlier identification in the procedure of A- and B-basis calculation of the strength characteristics of the polymeric composite materials (PCM) are considered. Statistically-valid A- and B-basis values are lower bounds of 95%-confidence interval of the first and tenth percentile of the characteristic distribution, respectively. Basis values reflect not only the interrelation of mean and variance, but also parameters of the sample they were calculated from: sample size, probability distribution type, compatibility of data. At the steps of testing the hypotheses carrying out expert assessment is provided of in an original algorithm of bases calculation, and a number of criteria for each of steps is also offered. Practicability of application of the additional criteria promoting making the reasonable decisions allowing to increase reliability of designs from PCM is shown. An example of use of the procedure of decision-making is in detail reviewed in the analysis of results of interlaminar shear strength testing received at incoming inspection of HexPly prepreg; the maximum

shear strength value of one from five specimens of one from seven batches of a prepreg was statistical outlier for the pooling data set. Recommendations about expert estimation of three basic and four additional criteria are provided. Along with a research of compatibility of data and approximating distribution type, the procedure of outlier analysis is successfully used at a stage of the exploratory data analysis, and also at quality control of material fabrication and testing process.

Keywords: expert estimate; decision-making; polymer composite materials; outlier; A- and B-basis

Российский свод требований для обеспечения безопасности полетов — Авиационные правила (АП) [1] — регламентирует статистическое представление прочностных характеристик материалов, во многом определяющее безопасность и надежность воздушного судна. Согласно АП расчетные характеристики материалов должны определяться на основе статистики, обеспечивая прочность с вероятностью 99 или 90 % с 95 %-ным доверительным интервалом в зависимости от роли конкретного элемента в конструкции. Фактически требуемые значения представляют собой нижнюю границу 95 %-го доверительного интервала первого и 10-го процентилей распределения, т.е. тех значений, выше которых находятся 99 и 90 % всех значений прочности соответственно. Данные характеристики известны как «допустимые уровни А и В» [2] или «базисы А и В» [3]. Подробный алгоритм их расчета приведен в СМН-17 [4].

Использование в прочностных расчетах значений базисов вместо средних значений характеристик позволяет достичь требуемой надежности без использования коэффициентов безопасности. Детерминированные коэффициенты безопасности для изделий из композиционных материалов достаточно высоки, поскольку учитывают их повышенную по сравнению с металлами и сплавами неоднородность свойств и большой разброс значений. Статистико-вероятностный подход позволяет обойтись без повышенных коэффициентов для материалов высокого качества, имеющих хорошую повторяемость свойств и низкий разброс их значений, что может существенно снизить массу воздушного судна.

Расчет значений базисов включает в себя такие статистические процедуры, как анализ выбросов, анализ однородности данных и вида распределения. Полностью автоматизировать его не представляется возможным, так как на каждом этапе проверки статистической гипотезы окончательное решение принимается на основании экспертной оценки. Для каждого из этапов в [4] предлагается рассмотреть ряд вопросов в теории принятия решений, называемых «критериями». Они носят рекомендательный характер, кроме того, в них не конкретизируются виды прочностных характеристик, условия проведения испытаний и особенности испытываемых материалов.

Опыт расчета базисов прочностных характеристик ПКМ показал необходимость расширения набора рассматриваемых критериев и формулировки практических рекомендаций по работе с каждым из них.

Процедура расчета значений базисов

Статистически обоснованные характеристики — результат представления свойств материала в виде случайной переменной, т.е. величины, меняющейся от образца к образцу по заранее неизвестному закону. Статистически обоснованным значением В-базиса является статистика, вычисленная на основании случайной выборки значений характеристики, которая с 95 %-й вероятностью не превышает десятого процентиля искомого распределения, т.е. является нижней границей 95 %-го доверительного интервала десятого процентиля. Значение А-базиса — нижняя граница 95 %-го доверительного интервала первого процентиля (рис. 1).

Схема процедуры расчета базисов приведена на рис. 2. Входные данные представляют собой результаты измерения изучаемой характеристики для нескольких партий. На первом этапе результаты испытаний образцов каждой партии проверяются на наличие статистических выбросов. Далее для определения возможности объединения данных различных партий в одну совокупность проверяется значимость различий между группами данных. В случае структурированных (неоднородных) данных расчет базисов проводится с помощью дисперсионного анализа, неструктурированные (однородные) данные объединяются в одну совокупность. Для объединенных данных проводится повторная проверка на выбросы на этот раз объединенной совокупности. Далее следует проверка гипотез о виде распределения. По наблюдаемому уровню значимости статистических критериев согласия выбирается подходящий вид распределения. Распределение прочности может быть нормальным, логнормальным или двухпараметрическим распределением Вейбулла [4]. Процедура расчета базисов зависит от выбранного вида распределения. В случае когда вид распределения остался неопределенным, базисы рассчитываются непараметрически.

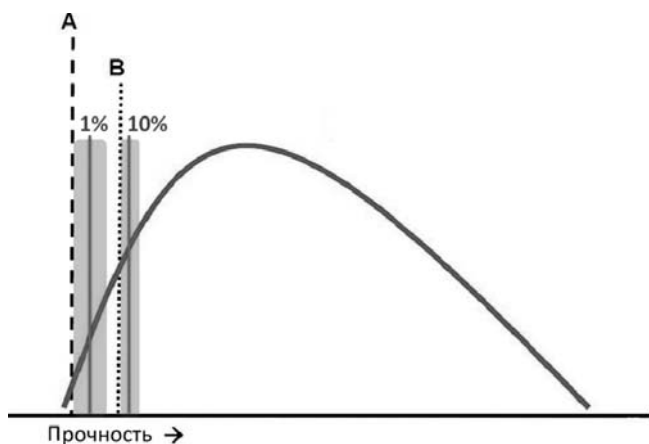


Рис. 1. Допустимые уровни А и В (базисы) для прочностной характеристики материала

Выбросы

Выбросами являются резко выделяющиеся результаты наблюдений, которые идентифицируются с помощью статистических тестов или визуально по диаграмме рассеяния. Выбросами могут оказаться ошибочные значения, причиной которых является несоблюдение условий проведения испытаний, дефект образца или ошибки при регистрации результатов.

В алгоритме расчета базисов для определения статистических выбросов используется критерий максимальных нормированных отклонений, известный также как критерий Граббса, статистика которого

$$MNR = \max_i \frac{|x_i - \bar{x}|}{s}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

где $x_1, x_2, \dots, x_n$ — значения в выборке объема n ; $\bar{x}$ и s — выборочные среднее и стандартное отклонение соответственно. Критические значения:

$$C_{n,\alpha} = \frac{n-1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{t^2}{n-2+t^2}}, \quad (2)$$

где $t - [(1 - \alpha)/n]$ — квантили t -распределения с $(n - 2)$ степенями свободы, а α — выбранный уровень значимости.

Если вычисленное по результатам испытаний значение статистики MNR не превышает критического, то набор данных не содержит статистических выбросов. Некоторые точечные значения, не являющиеся статистическими выбросами, могут оказаться выбросами по визуальной оценке. Статистические выбросы и выбросы по визуальной оценке рассматриваются в целях принятия решения об их исключении или сохранении. Выбросы, для которых найдена причина отклонения, следует по возможности скорректировать (при ошибке в регистрации результата, ошибке в вычислениях) или исключить (при обнаружении дефекта образца, несоответствии условий проведения испытаний техническим требованиям и т.п.) и дальнейшие расчеты проводить без них.

Значения выбросов, причины которых не были обнаружены, в общем случае рекомендуется сохранить. Рассмотрение выброса в целях исключения имеет смысл, если его влияние на результат расчета базисов оказывается значимым (иначе выброс сохраняют без дальнейшего рассмотрения).



Рис. 2. Схема процедуры расчета значений базисов (требования к количеству образцов указаны для определения В-базиса)

На этапах проверки гипотез о выбросах, однородности данных и виде распределения для выбора одной из альтернатив используются статистические тесты. Если вычисленная статистика не превышает критического значения, нулевая гипотеза принимается. Обычно критические значения определены на нескольких уровнях значимости. Часть используемых в алгоритме статистических тестов позволяет рассчитать наблюдаемый уровень значимости, который непосредственно сравнивается с критическим.

Важной особенностью алгоритма расчета базисов является требование проведения экспертной оценки на каждом этапе проверки гипотез. В ходе экспертной оценки может быть принято решение, не совпадающее с результатом статистического теста, например, принять за выброс не отклоняемое тестом значение или посчитать выборку однородной, в то время как статистика показывает, что отличия между партиями значимы.

В [4] приведены следующие рекомендации по процессу «суждения».

1. Если выброс, обнаруженный в одной из партий, оказывается в диапазоне невыбросов других партий, его следует сохранить.

2. Когда возможно провести повторные испытания на образцах той же панели, получают результаты, которые могут заменить или дополнить данные, содержащие выброс.

3. Выброс, являющийся максимальным значением и находящийся за известными и/или теоретически рассчитанными характеристиками материала, имеет смысл отбросить.

Наблюдаются ситуации, когда ни одна из трех приведенных рекомендаций не позволяет принять решение. Например, выброс был обнаружен в объединенной совокупности (а не в отдельной партии), при этом результаты повторных испытаний недоступны и выброс не является максимальным значением. В таком случае результат суждения окажется абсолютно субъективным. В данной работе предложены еще четыре рекомендации, которые по усмотрению экспертов можно использовать как дополнительные (в случае неопределенности), так и наравне с первыми тремя, поскольку накопленный опыт обработки результатов испытаний доказал их значимость и информативность. Перечислим их.

4. Низкий разброс значений партии или объединенной совокупности с учетом выброса является аргументом в пользу его сохранения, так как результат статистического теста может быть объяснен скученностью остальных значений.

5. Поскольку статистический критерий *MNR* не позволяет вычислить наблюдаемый уровень значимости, следует проверить выброс на других (пониженных и повышенных) уровнях значимости, тем самым оценив степень его критичности.

6. Целесообразен анализ влияния выброса на однородность данных и вид распределения. Если с учетом выброса совокупность данных получается существенно однороднее и/или наблюдаемый уровень значимости аппроксимирующего распределения существенно выше, чем без выброса, то имеет смысл его сохранить.

К настоящему времени достаточно убедительно показано, что непараметрические методы, в том числе и методы идентификации выбросов, имеют не меньшую мощность, чем параметрические, но при этом являются более обоснованными, так как не исходят из предположения, что распределение результатов испытаний относится к определенному виду [5]. Кроме того, параметрические методы отбраковки резко выделяющихся наблюдений крайне неустойчивы к отклонению от нормальности [6].

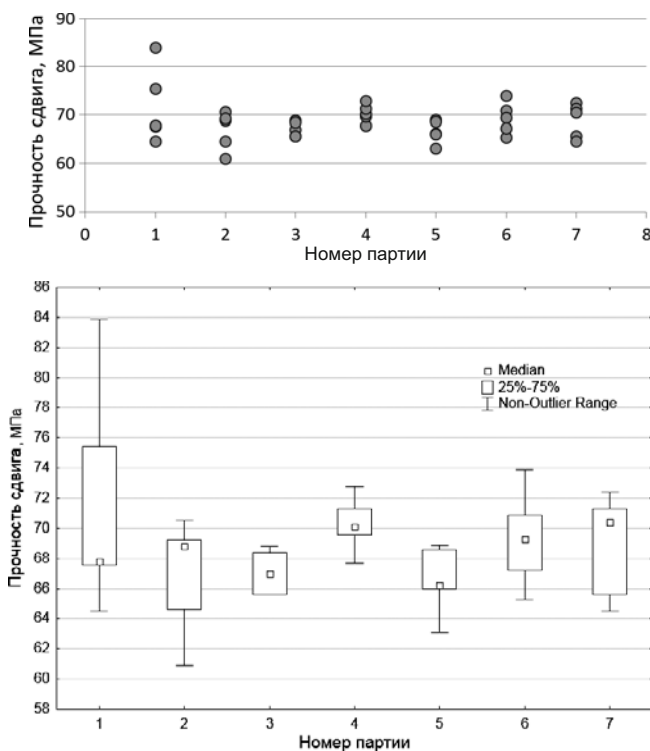


Рис. 3. Диаграмма рассеяния и диаграмма «ящики-усы» для визуальной оценки выброса

Таким образом, непараметрические тесты, устойчивые к отклонениям от нормального распределения, могут подтвердить или опровергнуть результаты теста *MNR* и/или визуальной оценки.

Ниже приведен анализ результатов испытаний образцов на прочность при межслоевом сдвиге при 120 °C (согласно EN 2563:1997), полученных при входном контроле препрега HexPly на основе однонаправленной углеродной ленты, пропитанной эпоксидным связующим. В табл. 1 приведены результаты испытаний семи партий препрега по пять образцов в каждой.

Максимальное значение прочности образцов первой партии 83,9 МПа является статистическим выбросом в объединенной совокупности данных ($MNR = 3,73 > 2,98 = C_{35, 0,05}$), не являясь при этом статистическим выбросом внутри первой партии ($MNR = 1,54 < 1,72 = C_{5, 0,05}$). Значения В-базиса с учетом и без учета выброса составляют 61,6 и 62,7 МПа соответственно. Можно заметить, что при исключении из расчетов максимального наблюдения значение базиса (в отличие от среднего) повысилось, что объясняется значимым уменьшением коэффициента вариации.

Для визуальной оценки выброса удобно использовать диаграмму рассеяния и/или диаграмму «ящики-усы» (рис. 3). Для оценки степени

разброса значений одну из диаграмм желательно построить в координатах, начинающихся с нуля.

Рассмотрим заключения, полученные при проведении экспертной оценки:

1. Расчет статистики MNR показывает, что величина 83,9 МПа является статистическим выбросом для трех партий из семи (см. табл. 1, партии 3, 4, 5).

2. Проведение повторных испытаний оказалось невозможным.

3. В последних пяти поставках в результатах испытаний не встречалось ни одного значения выше 80 МПа.

4. Коэффициент вариации объединенной совокупности данных составляет 6 %.

5. Анализируемое значение является выбросом в объединенной совокупности и на пониженном уровне значимости 0,01 ($MNR = 3,73 > 3,32 = C_{35, 0,01}$).

6. Выброс не оказывает значимого влияния на однородность данных, но существенно влияет на пригодность аппроксимирующих распределений: наблюдаемые уровни значимости для всех распределений без выброса существенно выше, чем с выбросом (табл. 2).

Использовали непараметрический MAD -тест для выборок небольшого размера, основанный на вычислении медианы абсолютных отклонений. Тестовая статистика

$$MAD = \frac{|x_B - m(x_i)|}{m(|x_i - m(x_i)|)}, \quad (3)$$

где x_B — проверяемое значение; $m(x_i)$ — медиана исходных данных; знаменатель — медиана абсолютных отклонений. В MAD -тесте выбросом считается значение, для которого тестовая статистика превышает число пять. Для рассматриваемой совокупности величин $MAD = 6,4 > 5$.

Процедура принятия решений

Расчет базисов проводится как для материалов, прочностные свойства которых известны

или могут быть рассчитаны, так и для материалов, испытываемых впервые. Вес и приоритет каждого из критериев устанавливается экспертом или группой экспертов для каждого материала и вида испытаний на начальной стадии процесса принятия решения — обычно до начала проведения испытаний. На заключительной стадии решение о каждом конкретном случае принимает один человек, в теории экспертных оценок называемый «лицом, принимающим решение» — ЛПР [7].

Эксперты (или эксперт) должны иметь информацию о материале, такую как последовательность укладки слоев, виды испытаний, условия проведения испытаний, а также информацию о предыдущем опыте испытаний данного или схожего с ним материала (средние и максимальные значения, характерная величина разброса, показатели стабильности характеристик). Для каждой из проблем (выбросы, однородность, вид распределения) эксперты выделяют ключевые критерии и разрабатывают шкалы, в которых ЛПР предстоит оценить каждый из критериев.

Поскольку совокупность возможных вариантов решения проблемы представляет собой две альтернативы — «да» или «нет», шкалу выбирают так, чтобы мнение в пользу альтернативы «да» оценивалось положительным числом, а «нет» — отрицательным. При превышении некоторыми «приоритетными» критериями оценки выше или ниже «критической» остальные критерии могут не рассматриваться. Приоритетные критерии и их критические значения также устанавливают эксперты.

От решения экспертов зависит, насколько субъективным будет результат работы ЛПР. Есть возможность максимально минимизировать субъективность (вместо ЛПР окончательное решение будет вычислено компьютерным приложением), однако опыт работы с алгоритмом показывает, что такой подход желательно использовать только для характеристик материала, которые уже были получены ранее в достаточном объеме (на-

Таблица 1. Результаты входного контроля препрега HexPly

Результаты испытаний	Номер партии						
	1	2	3	4	5	6	7
Точечные значения прочности образцов в партии, МПа	83,9	68,8	68,8	67,7	66,2	65,3	72,4
	67,6	64,6	67,0	69,6	66,0	70,9	65,6
	67,8	70,5	65,6	70,1	63,1	69,3	71,3
	75,4	69,2	68,4	71,3	68,9	67,2	70,4
	64,5	60,9	65,6	72,8	68,6	73,9	64,5
Среднее значение, МПа	71,8	66,8	67,1	70,3	66,6	69,3	68,8
Коэффициент вариации, %	10,9	5,9	2,2	2,7	3,5	4,8	5,2

пример, результаты периодического входного контроля), при условии, что мнения экспертов по каждому из критериев оказываются согласованными [7].

Итак, в процессе экспертного оценивания процедуры анализа выбросов экспертам необходимо рассмотреть следующие вопросы:

- 1) межпартийный анализ;
- 2) повторные испытания;
- 3) завышенный результат;
- 4) низкий разброс значений;
- 5) уровень значимости критерия *MNR*;
- 6) однородность и нормальность данных;
- 7) результаты непараметрических тестов.

Проверка условия, является ли выброс в одной из партий статистическим выбросом для других партий, а также для всей совокупности, запрограммирована и легко осуществима ЛПР; эксперты предварительно решают, как будет учитываться этот критерий. В случае доступности повторных испытаний следует решить, как именно учитывать их результаты. Следует определить, какое значение можно считать результатом, превышающим возможные показатели материала, либо посчитать, что оно неизвестно. Эксперты могут исключить данный критерий из рассмотрения, как и любой другой. Опираясь на знания о материале и исследуемой характеристике, следует установить, какой разброс значений считается низким. Данному критерию можно назначить приоритет: если наблюдается вариация ниже определенного значения, статистический выброс не удаляется. Программа, используемая ЛПР, рассчитывает критические значения критерия *MNR* на повышенных и пониженных уровнях значимости (0,10, 0,025 и 0,01), кроме основного 0,05. Это позволяет указать интервал, в котором лежит наблюдаемый уровень значимости критерия *MNR*. В шестом вопросе предстоит решить, как оценивать влияние выброса на однородность данных и вид распределения. В заключение следует назначить вес каждому из критериев.

ЛПР оценивает каждый из критериев по предложенной экспертами шкале и рассчитывает интегральный показатель качества как сумму произведений оценок на веса. Если результат окажется отрицательным, значение считается выбросом, который удаляется из дальнейших расчетов.

Приведем результат экспертного решения по процедуре анализа выбросов для испытаний на межслоевой сдвиг при повышенной температуре высокопрочного препрега HexPly. В ходе обсуждения приоритетными были выбраны следующие критерии:

критическим значением вариации на основании опыта аналогичных испытаний принято значение 4 %, т.е. вариация ниже 4 % как внутри одной партии, так и в объединенной совокупности позволяет сохранить выброс без рассмотрения других критериев;

если сохранение или удаление выброса приводит к существенному с точки зрения ЛПР улучшению картины однородности и/или нормальности данных, данное решение признано критическим и остальные критерии могут не рассматриваться.

Для выброса, наблюдающегося внутри одной из партий, предложено к интегральному показателю прибавлять один балл за каждую партию, для которой данное значение не является статистическим выбросом, и вычитать из него по одному баллу за оставшиеся партии. Когда доступны результаты повторных испытаний, добавление или замена ими первичных испытаний происходит по усмотрению ЛПР. В том случае когда значение прочности превышает 80 МПа, вычитается один балл, 85 МПа — три балла. Если значение коэффициента вариации не превышает 5 %, прибавляется два балла. Для выброса по визуальной оценке, являющегося статистическим выбросом на уровне значимости 10 %, вычитается один балл. Для статистического выброса на уровне значимости 5 % вычитается один балл, если значение оказывается выбросом на уровне значимости 2,5 %, и два балла для уровня значимости 1 %. Значимость влияния на однородность данных и степень согласия с нормальным распределением определяет ЛПР по шкале от -3 до +3, где отрицательные значения соответствуют ситуации, когда после удаления выброса данные становятся однороднее и/или нормальнее, а положительные — обратной ситуации. По результатам непараметрического теста к интегральному показателю прибавляется величина, равная разности критического значения 5 и округленной до целого величины статистики *MAD*, вычисленной по формуле (3). Принято решение, что все критерии имеют одинаковый вес.

Для анализа данных из табл. 1 процедура принятия решения может оказаться короткой,

Таблица 2. Анализ уровня значимости аппроксимирующих распределений

Проверяемый вид распределения	Наблюдаемый уровень значимости критерия Андерсона – Дарлинга	
	с выбросом	без выброса
Нормальное	0,07	0,79
Вейбулла	0,000	0,26
Логнормальное	0,18	0,79

Таблица 3. Пример расчета интегрального показателя

Номер критерия	1	2	3	4	5	6	7	Итого
Баллы	+1	—	–1	0	–2	–3	–1	–6

если ЛПР посчитает, что результаты, представленные в табл. 2, позволяют удалить выброс согласно приоритетному заключению 6. Возможный расчет интегрального показателя на основе приведенных выше критериев и экспертных решений представлен в табл. 3. По результатам данного расчета выброс следует удалить из рассмотрения. Видно, что один из первых трех критериев, предложенных авторами алгоритма, оказался недоступен (результаты повторных испытаний), а два других в сумме дают ноль, т.е. неопределенность. Применение же дополнительных рекомендаций (с 4 по 7) позволило достичь обоснованного решения.

Таким образом, предложенные в работе критерии позволяют с высокой степенью достоверности обосновать принятое решение. Может показаться, что использование большего количества критериев усложняет работу экспертов, но следует иметь в виду, что всесторонний анализ выбросов способствует лучшему пониманию их природы, в то время как основная цель процедуры экспертного оценивания — с большей достоверностью определить, был ли выброс результатом свойственных материалу разбросов значений или ошибкой, причину которой не удалось обнаружить.

Предложенные процедуры анализа выбросов, а также анализа однородности данных и видов распределений могут быть использованы на этапе разведочного анализа данных, который в обязательном порядке предшествует применению современных методов прикладной статистики, и при контроле качества процесса изготовления и испытания материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авиационные правила. Ч. 25. Нормы летной годности самолетов транспортной категории. — М.: Авиаиздат, 2009. — 267 с.

2. Композиционные материалы. Т. 8. Ч. 2. / Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока / Анализ и проектирование конструкций (редактор тома К. Чамис). — М.: Машиностроение, 1978. — 264 с.
3. DOT/FAA/AR-03/19. Final Report. "Material Qualification and Equivalency for Polymer Matrix Composite Material System: Updated Procedure" Office of Aviation Research, Washington, D.C. 20591, U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration, September, 2003.
4. Composite Materials Handbook – 17 (CMH-17). SAE International on behalf of CMH-17, Wichita State University, March 2012 — Chapter 8 Statistical Methods.
5. Орлов А. И. Структура непараметрической статистики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 62 – 72.
6. Орлов А. И. Неустойчивость параметрических методов отбраковки резко выделяющихся наблюдений / Заводская лаборатория. 1992. Т. 58. № 7. С. 40 – 42.
7. Орлов А. И. Организационно-экономическое моделирование: учебник в 3-х ч. Ч. 2. Экспертные оценки. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. — 486 с.

REFERENCES

1. Aviation rules. Part 25. Airworthiness standards: Transport category airplanes. — Moscow: Aviaizdat, 2009. — 267 p. [in Russian].
2. Composite materials. Vol. 8. Part 2. / Ed. by L. Brautman and R. Crock / Analysis and design of structures (volume editor K. Casita Chamisa). — Moscow: Mashinostroenie, 1978. — 264 p. [in Russian].
3. DOT/FAA/AR-03/19. Final Report. "Material Qualification and Equivalency for Polymer Matrix Composite Material System: Updated Procedure" Office of Aviation Research, Washington, D.C. 20591, U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration, September, 2003.
4. Composite Materials Handbook – 17 (CMH-17). SAE International on behalf of CMH-17, Wichita State University, March 2012 — Chapter 8 Statistical Methods.
5. Orlov A. I. Structure of Nonparametric Statistics (generalizing paper) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 7. P. 62 – 72 [in Russian].
6. Orlov A. I. Instability of parametric methods of rejection outlying observation / Zavodskaya laboratoriya. 1992. Vol. 58. N 7. P. 40 – 42 [in Russian].
7. Orlov A. I. Organizational-economic modeling: the textbook. Part 2. Expert estimates. — Moscow: Izd. MG TU im. N. E. Bauman, 2011. — 486 p. [in Russian].