

№ 6

2018
Том 84

Основан в январе 1932 г.

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Вячеславов А. В., Цепкова В. В., Титова А. Д., Ермолаева Т. Н.** Анализ наплавочных материалов из литых твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой 5
- Белякова Н. В., Бутырская Е. В., Селеменев В. Ф., Шапошник В. А.** Разделение этиленгликоля и солей щелочных металлов на углеродных нанотрубках и мозаичных мембранах 11
- Гатиятуллина Л. Я., Саяхов М. Д., Латыпова З. Г.** Фотоколориметрическое определение микросодержаний циркония в продуктах производства линейных альфа-олефинов 18

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Головин Ю. И., Тюрин А. И., Головин Д. Ю., Самодуров А. А.** Термографический контроль изделий новыми методами мультимасштабного анализа нестационарных тепловых полей 23
- Абросимова Г. Е., Шмытько И. М.** Использование монокристаллических кювет со свойствами оптического затвора на рентгеновских дифрактометрах 34
- Висик Е. М., Герасимов В. В., Колядов Е. В., Филонова Е. В.** Особенности монокристаллической структуры турбинных лопаток из безуглеродистых и углеродсодержащих жаропрочных никелевых сплавов 38

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Орлов М. Р., Морозова Л. В.** Исследование характера разрушения валов винта из стали 40ХН2МА 44
- Столяров В. В., Мисоченко А. А., Григорьев Е. Г., Жолнин А. Г., Кляцкина Е. А.** Исследование трибологических свойств нанокompозита $Al_2O_3 + \Gamma$, полученного методом плазменно-искрового спекания 52
- Хван А. Д., Хван Д. В., Воропаев А. А., Рукин Ю. Б.** Угломер для испытаний на кручение 59

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П., Сергеева А. С., Шохина О. С.** Эталонная установка на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием в составе государственного первичного эталона ГЭТ 173 63
- Бабешко Г. И., Омелянюк Г. Г., Усов А. И.** Роль и значение концепции отношения правдоподобия для оценки и интерпретации результатов судебно-экспертной деятельности 70

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.



Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика материалов®” является зарегистрированной торговой маркой ООО “ТЕСТ-ЗЛ”. Все права охраняются 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 10.07.2018

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

№ 6

2018
VOL. 84

Published since 1932

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnostika 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.Diagnostika 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.

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

- Vyacheslavov A. V., Tsepkova V. V., Titova A. D., Ermolaeva T. N.** Analysis of surfacing materials from cast carbide alloys using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) 5
- Belyakova N. V., Butyrskaya E. V., Selemenov V. F., Shaposhnik V. A.** Separation of ethylene glycol and alkali metal salts on carbon nanotubes and mosaic membranes 11
- Gatiyatullina L. Ya., Sayakhov M. D., Latypova Z. G.** Photocolorimetric determination of zirconium microcontent in the products of linear alpha-olefins production 18

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Golovin Yu. I., Turin A. I., Golovin D. Yu., Samodurov A. A.** New methods of thermographic control using multi-scale analysis of non-stationary thermal fields. 23
- Abrosimova G. E., Shmytko I. M.** The use of single-crystal cuvettes with the properties of an optical shutter in X-ray diffractometers 34
- Visik E. M., Gerasimov V. V., Kolyadov E. V., Filonova E. V.** Features of the single crystal structure of the turbine blades made of carbon-free and carbon-containing nickel superalloys 38

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Orlov M. R., Morozova L. V.** Study of the nature and causes of damage of 40KhN2MA steel propshafts. 44
- Stolyarov V. V., Misochenko A. A., Grigoriev E. G., Zholnin A. G., Klyatskina E. A.** Friction and wear of nanocomposite $Al_2O_3 + G$ processed by spark plasma sintering 52
- Khvan A. D., Khvan D. V., Voropaev A. A., Rukin Yu. B.** Angle gage for torsion testing 59

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P., Sergeeva A. S., Shokhina O. S.** A reference installation based on thermo-gravimetric analysis with mass-spectrometric detection as a part of the state primary standard GET 173 63
- Bebeshko G. I., Omel'yanyuk G. G., Usov A. I.** The role and significance of the likelihood ratio concept in assessment and interpretation of the results of forensic activities 70

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 10.07.2018
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: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-5-10

УДК (UDC) 543.054:543.423

АНАЛИЗ НАПЛАВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЛИТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ*

© Александр Валерьевич Вячеславов¹, Валерия Валерьевна Цепкова¹,
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.

Статья поступила 13 февраля 2018 г.

Разработана методика анализа наплавочных материалов из литых твердых сплавов на основе кобальта методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) в сочетании с микроволновой автоклавной пробоподготовкой. Обоснованы состав кислотной смеси и температурно-временные параметры пробоподготовки в условиях микроволнового нагрева в автоклаве, обеспечивающие количественное переведение пробы в удобную аналитическую форму без потерь летучих компонентов для последующего АЭС-ИСП анализа. Подобраны аналитические линии, свободные от спектральных помех, для определения всех нормируемых компонентов в наплавочных материалах из литых твердых сплавов. Исследования выполняли с применением образцов наплавки из прутков сплавов Пр-ВЗК — ПрН-У10ХК63В5, Пр-ВЗК-Р — ПрН-У20ХК57В10 и ЦН-2 — Э-190К62Х29В5С2, содержащих следующие легирующие элементы (% масс): Co (до 65); Cr (28,0 – 32,0); W (4,0 – 11,0); Si (1,0 – 3,0); C (1,0 – 2,0); Ni (0,1 – 2,0); Mn (0,3 – 0,6) и Fe (до 2,0). Правильность определения нормируемых элементов подтверждали путем анализа стандартных образцов и методом варьирования навески. Разработанная методика апробирована при анализе промышленных образцов наплавки из литых твердых сплавов на основе кобальта исследованных марок, характеризуется экспрессностью и экономичностью за счет сокращения времени анализа по сравнению с одноэлементными методами в 11 раз и снижения объема применяемых реактивов в 12,5 раза. Сочетание многоэлементного метода АЭС-ИСП с микроволновой пробоподготовкой позволило повысить прецизионность определения Si, Cr, Mn, Fe, Ni, и W в наплавочных материалах из литых твердых сплавов в нормируемых диапазонах концентраций.

Ключевые слова: наплавочные материалы из литых твердых сплавов; стеллиты; микроволновая пробоподготовка; АЭС-ИСП.

ANALYSIS OF SURFACING MATERIALS FROM CAST CARBIDE ALLOYS USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY (ICP-AES)

© Alexander V. Vyacheslavov¹, Valeria V. Tsepikova¹,
Anna D. Titova¹, Tatiana 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 February 13, 2018.

A technique for analysis of surfacing materials (cast cobalt-based carbide alloys) using by ICP-AES in combination with microwave autoclave sample preparation is developed. Composition of the acid mixture, temperature and time parameters of the sample preparation under microwave heating in an

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

autoclave are specified, thus ensuring complete quantitative transfer of the sample into a convenient analytical form without losses of volatile components for the subsequent ICP-AES analysis. Analytic lines of the elements free from spectral interference were chosen to determine all the rated components in the casting materials from cast carbide alloys. Study of surfacing materials was carried out using alloys Pr-B3K-PrH-U10Kh63B5, Pr-B3K-P-PrN-U20Kh57B10 and TsN-2-E-190K62X29B5C2, containing the alloying elements (% wt.): Co (up to 65); Cr (28.0 – 32.0); W (4.0 – 11.0); Si (1.0 to 3.0); C (1.0 – 2.0); Ni (0.1 – 2.0); Mn (0.3 – 0.6) and Fe (up to 2.0). The correctness of determining rated element was confirmed in analysis of standard samples using sample weight variation. The developed technique was tested on industrial prototypes of surfacing materials made of cobalt-based cast carbide alloys of tested grades. The method is rapid (11-fold reduction in the time of analysis) and reagent-saving (by 12.5 times) procedure compared to single-element methods by 11 times and reduction of the volume of applied reagents. Combination of the multielement ICP-AES method with microwave sample preparation provides an increase in the accuracy of Si, Cr, Mn, Fe, Ni, and W determination in surfacing materials of cast carbide alloys within a range of rated concentrations.

Keywords: surfacing materials from cast carbide alloys; microwave sample preparation; ICP-AES.

Наплавочные материалы (НМ) используют для повышения срока службы деталей машин и механизмов в качестве покрытий рабочих поверхностей в целях придания этим поверхностям определенных заранее заданных свойств, отличных от свойств материала деталей [1]. Стеллиты — литые сплавы на основе кобальта, вольфрама и хрома с добавками углерода, кремния и марганца — отличаются хорошей износостойкостью, прочностью, пластичностью, жаростойкостью и коррозионной устойчивостью. НМ из стеллитов получают путем дуговой или газовой наплавки с помощью специальных электродов для создания эрозионно стойких уплотнительных поверхностей арматур для котлов, трубопроводов, нефтеаппаратуры, которые работают при высоких температурах и в агрессивных средах, а также в условиях воздействия абразивного износа, ударных нагрузок и коррозии [2].

Химический состав выпускаемых отечественной промышленностью стеллитов строго регламентирован ГОСТ [3, 4] (табл. 1). Высокая износ- и коррозионная стойкость НМ обеспечивается присутствием в стеллитах кобальта, хрома, ванадия, кремния и углерода: Со образует твердые растворы и определяет прочность и пластичность, карбиды Cr и W повышают твердость и износостойкость, Si обеспечивает коррозионную стойкость и жаростойкость. Это осложняет процесс перевода пробы в раствор: необходимы жесткие условия (высокие температуры нагрева, применение концентрированных кислот для определения отдельных аналитов, доспекание), что сказывается

на трудоемкости и длительности всего анализа.

В настоящее время основу аналитического контроля состава НМ из литых твердых сплавов составляют трудоемкие одноэлементные методы анализа (гравиметрия, титриметрия и спектрофотометрия) [5 – 10], которые предполагают процедуры многократного упаривания, отделения или маскирования матричных компонентов и в некоторых случаях — доспекания нерастворимых остатков после растворения пробы.

В то же время для многоэлементного анализа металлов и сплавов все большую популярность приобретает метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, характеризующийся широким диапазоном определяемых концентраций, экспрессностью, высокими метрологическими показателями и позволяющий проводить градуировку по стандартным растворам, состав которых можно максимально приблизить к составу анализируемой пробы. Поскольку в процессе перевода проб НМ в раствор возможны потери определяемых компонентов в виде летучих соединений, в настоящее время наиболее перспективным способом пробоподготовки является растворение проб в автоклавах с нагревом в микроволновом поле с использованием кислотных реакционных смесей [11 – 12].

Цель настоящей работы — разработка методики одновременного определения Si, Cr, Mn, Fe, Ni и W в НМ из стеллитов (на примере наплавки из сплава Пр-ВЗК — ПрН-У10ХК63В5, Пр-ВЗК-Р — ПрН-У20ХК57В10 и ЦН-2 —

Таблица 1. Химический состав прутков для наплавки из стеллитов

Марка	Содержание, % масс.								
	Со	С	Cr	Si	Mn	Ni	W	Sb	Fe
Пр-ВЗК	60,0 – 65,0	1,0 – 1,3	28,0 – 32,0	2,0 – 2,7	—	0,5 – 2,0	4,0 – 5,0	—	<2,0
Пр-ВЗК-Р	55,0 – 59,0	1,6 – 2,0	28,0 – 32,0	1,2 – 1,5	0,3 – 0,6	0,1 – 2,0	7,0 – 11,0	0,02 – 0,1	<3,0
ЦН-2	59,0 – 65,0	1,6 – 2,2	26,0 – 32,0	1,5 – 2,6	—	—	4,0 – 5,0	—	—

Э-190K62X29B5C2) методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой в автоклавах при повышенных температурах и давлении, позволяющей исключить потери летучих компонентов и повысить прецизионность, экспрессность и экономичность анализа.

Для проверки правильности определения нормируемых элементов применяли стандартные образцы для спектрального анализа (СО) сплава на основе кобальта, близкого по составу к исследуемым: 119XST3, 14937, 14942, 12672, 12667.

Для растворения анализируемых образцов применяли азотную, плавиковую и соляную кислоты квалификации осч, также в работе использовали раствор ионов кремния (ГСО 9729–2010), металлические хром, марганец, железо, никель и вольфрам (>99,95 % масс.). Микроволновую пробоподготовку осуществляли в системе Speedwave FOUR (Berghof Products, Германия) с автоклавами типа DAP-100 из фторопласта TFM с внутренним объемом 100 мл и рабочим давлением до 30 атм. Температуру разложения (в диапазоне 50 – 220 °С) контролировали с помощью бесконтактного ИК-датчика. Навеску пробы НМ (0,1 г) помещали во фторопластовый автоклав, добавляли реагенты для разложения пробы, герметизировали автоклав предохранительной мембраной, закрывали крышку и помещали в микроволновую систему.

Определение элементов проводили с помощью спектрометра Optima 7300 DV (PerkinElmer, США), для анализа были выбраны стандартные условия работы спектрометра: мощность плазмы — 1300 Вт; частота плазменного генератора — 40,68 МГц; плазмообразующий поток аргона — 15 л/мин; вспомогательный поток аргона — 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона — 0,8 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе — 1,5 мл/мин; наблюдение плазмы — радиальное; время интеграции сигнала — авторежим (от 0,1 до 20 с); количество повторений считывания — 3; метод определения интенсивности спектральной линии — площадь пика по трем точкам; режим спектрального разрешения — высокое. Использовали распылительную камеру Скотта из полимерного материала, устойчивого к воздействию HF, в сочетании с поперечнопоточным распылителем типа GemTips™.

При выборе условий пробоподготовки варируют качественный и количественный состав реакционной смеси для растворения пробы НМ и температурно-временной режим нагрева в микроволновом поле.

ГОСТ регламентируют использование следующих кислот для индивидуального определе-

ния элементов в НМ: HCl, H₂SO₄, HF, HNO₃ и H₃PO₄. Учитывая присутствие в пробе НМ из стеллитов труднорастворимых соединений, для растворения проб перед многоэлементным анализом методом АЭС-ИСП было необходимо обосновать состав реакционной смеси, обеспечивающий количественное переведение в удобную аналитическую форму всех соединений, входящих в состав образца. Для растворения труднорастворимых карбидов и силицидов хрома и вольфрама в состав реакционной смеси [13] было рекомендовано включать следующие кислоты: HF, HNO₃ и HCl. Присутствие в смеси HF связано с ее способностью в присутствии окислителя обеспечивать переведение в раствор карбидов и силицидов Cr и W и удерживать в растворе вольфрам за счет реакций комплексообразования, предупреждая выпадение в осадок вольфрамовой кислоты; HNO₃ хорошо растворяет Mn, Fe, Co и Ni, а HCl — Cr.

Выбор состава реакционной смеси и температурно-временного режима, обеспечивающих полное разложение исследуемых проб НМ, осуществляли экспериментально при непрерывном нагреве до температур 140, 170 и 220 °С, полноту разложения контролировали визуально.

Полное переведение проб в раствор наблюдали в присутствии 5 мл HCl ($\rho = 1,19$ г/мл), 1 мл HNO₃ ($\rho = 1,41$ г/мл) и 0,5 мл HF ($\rho = 1,15$ г/мл) при нагреве до 220 °С, что объясняется присутствием в пробах большого количества карбидов и силицидов тугоплавких металлов. Использование автоклавов в качестве реакционных сосудов предотвращает потерю летучих компонентов пробы, таких как кремний, при использовании HF.

При непрерывном нагреве реакционной смеси, содержащей летучие кислоты в сочетании с окислителем, возможно резкое увеличение давления в автоклаве из-за протекания экзотермических реакций, связанных с высоким содержанием углерода в пробе. Это приводит к дополнительному «саморазогреву» внутреннего объема автоклава, что может быть причиной его разгерметизации и потери летучих компонентов, а также части пробы. Избежать вскрытия автоклава возможно при уменьшении скорости нагрева, что замедляет процесс перевода пробы в раствор, или путем ступенчатого подвода микроволновой энергии с термостатированием реакционной смеси в течение фиксированного промежутка времени. Для сокращения времени пробоподготовки было предложено использовать трехступенчатый нагрев реакционной смеси вместо монотонного набора температуры до 220 °С с промежуточными этапами стабилизации температуры в автокла-

Таблица 2. Условия микроволновой пробоподготовки НМ

Параметр	Шаг		
	1	2	3
Температура, °C	140	170	220
Давление, атм	35	35	35
Мощность, %	80	80	90
Время нагрева до заданной температуры, мин	2	2	1
Время термостатирования, мин	2	2	15

Таблица 3. Условия определения Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W в НМ методом АЭС-ИСП

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Возможные мешающие спектральные линии, нм	Угловой коэффициент градуировочной функции, b	Коэффициент корреляции, r	Линейный динамический диапазон, % масс.
Определение легирующих элементов, $I_{отн} = bC$, фактор разбавления 1:10 000					
Cr	206,158	—	509,6	0,999	15,0 – 40,0
W	207,923	—	97,77	0,999	1,0 – 15,0
Определение микролегирующих элементов, $I = bC$, фактор разбавления 1:1000					
Si	228,158	W 288,161; Co 288,158	403	0,999	0,05 – 5,0
Fe	259,939	—	3945	0,999	0,05 – 5,0
Ni	231,604	Co 231,616	834	0,999	0,1 – 5,0
Mn	293,305	W 293,298	3914	0,999	0,05 – 2,0

вах в течение 2 мин (табл. 2): до 140 °C со скоростью 70 °C/мин, до 170 °C со скоростью 15 °C/мин и до 220 °C со скоростью 50 °C/мин и термостатировании при заключительной температуре в течение 15 мин. Общее время разложения проб составляло 24 мин.

При построении градуировочных характеристик для определения всех нормируемых элементов (Si, Cr, Mn, Fe, Ni и W) в НМ измеряли интенсивности аналитических линий в 5 – 6 стандартных растворах, содержащих Si, Cr, Mn, Fe, Ni и W, приготовленных из одноэлементных растворов с концентрацией 1000 мкг/см³, которые получали путем растворения навесок чистых металлов в кислотах и фторсиликата натрия в деионированной воде (ГСО 9729–2010). Кроме того, стандартные растворы в качестве фона содержали кобальт на уровне 500 мкг/см³ и кислоты, используемые для растворения проб.

Основными факторами при выборе аналитических линий были достаточная чувствительность и отсутствие значимых спектральных помех, которые выявляли в результате анализа модельных водных растворов, содержащих минимальную концентрацию аналита и максимальную концентрацию матричных и легирующих элементов. Аналитические линии элементов, выбранные на основе литературных данных [14, 15] и базы данных программного обеспечения спектрометра, представлены в табл. 3.

Для получения достоверных результатов анализа проб НМ методом АЭС-ИСП требовалось выявить источники спектральных помех и учесть связанные с этим возможные ошибки определения элементов. Чтобы оценить мешающее влияние элементов матрицы на аналитические сигналы микролегирующих элементов, анализировали одноэлементные растворы, содержащие 500 мкг/см³ кобальта, 300 мкг/см³ хрома, 100 мкг/см³ вольфрама и 0,5; 1,0 и 5,0 мкг/см³ аналита. Так, при определении Si по линии 288,158 нм влияние линий W 288,161 нм и Co 288,158 нм на результат анализа оказалось незначительным из-за малой интенсивности последних, при определении Mn по линии 293,305 нм на результат не оказывает влияния линия W 293,298 нм, при определении более 1 мкг/см³ Ni по линии 231,604 нм влияние линии Co 231,616 нм становится незначимым.

Для повышения прецизионности измерения аналитического сигнала при определении легирующих хрома и вольфрама применяли метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали Sc 424,683 нм. В результате за аналитический сигнал принимали отношение интенсивностей линий аналита и внутреннего стандарта: $I_{отн} = I_{элемента} / I_{вн. стандарт}$. Использование внутреннего стандарта при определении хрома и вольфрама в СО позволило в среднем снизить относительное стандартное от-

Таблица 4. Результаты анализа СО литых твердых сплавов на основе кобальта ($n = 5$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	СО	Содержание, % масс.		s_r
		Аттестовано	Найдено	
Cr	119xST3	29,80	$30,28 \pm 0,22$	0,006
	14937	25,17	$24,93 \pm 0,65$	0,021
	14942	30,05	$30,13 \pm 0,07$	0,002
	12672	20,60	$20,60 \pm 0,20$	0,008
	12667	21,10	$21,26 \pm 0,20$	0,007
W	119xST3	12,10	$12,12 \pm 0,12$	0,008
	14937	2,84	$2,84 \pm 0,03$	0,009
	14942	1,30	$1,38 \pm 0,02$	0,012
	12672	9,14	$9,20 \pm 0,15$	0,012
	12667	10,23	$10,27 \pm 0,13$	0,009
Ni	119xST3	2,55	$2,48 \pm 0,05$	0,015
	14937	2,88	$2,88 \pm 0,06$	0,016
	14942	0,54	$0,51 \pm 0,01$	0,022
	12672	0,92	$0,92 \pm 0,02$	0,015
	12667	0,60	$0,59 \pm 0,01$	0,008
Fe	119xST3	3,10	$3,26 \pm 0,05$	0,013
	14937	2,28	$2,38 \pm 0,06$	0,020
	14942	0,69	$0,73 \pm 0,02$	0,027
	12672	1,58	$1,53 \pm 0,04$	0,019
	12667	1,10	$1,08 \pm 0,01$	0,004
Si	119xST3	0,79	$0,79 \pm 0,03$	0,032
	14937	1,18	$1,18 \pm 0,06$	0,047
	14942	0,75	$0,78 \pm 0,02$	0,017
	12672	0,47	$0,50 \pm 0,02$	0,039
	12667	0,67	$0,68 \pm 0,02$	0,026
Mn	119xST3	1,09	$1,12 \pm 0,02$	0,011
	14937	0,47	$0,44 \pm 0,01$	0,019
	14942	0,64	$0,64 \pm 0,04$	0,018
	12672	0,60	$0,60 \pm 0,01$	0,019
	12667	0,50	$0,46 \pm 0,01$	0,019

Таблица 5. Сравнительные данные о расходе реагентов и продолжительности анализа по разработанной и стандартным методикам (при анализе одной пробы)

	Расход реагентов, мл							Суммарное время анализа, ч
	HNO ₃	HCl	HF	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HClO ₄	Суммарный объем	
Стандартные методики	5	25	5	31	5	10	81	12,3
Разработанная методика	5	1	0,5	—	—	—	6,5	1,1

клонение с 0,015 до 0,006 и с 0,015 до 0,009 соответственно.

Обработку спектров, градуировку, учет фона и корректировку сигнала с учетом использования метода внутреннего стандарта осуществляли с применением программного пакета WinLab32.

Экспериментально установлено, что при определении Cr и W зависимость аналитического

сигнала от концентрации становится линейной при разбавлении 1:10 000 ($r > 0,999$), для Si, Mn, Fe и Ni — при разбавлении 1:1000 ($r > 0,999$) (см. табл. 2). Статистическими методами подтверждена незначимость параметра a в уравнениях градуировочных функций для определения Si, Cr, Mn, Fe, Ni и W.

Правильность определения элементов проверяли путем анализа СО (табл. 4), а также методом варьирования навески НМ.

Таким образом, разработанная методика анализа НМ из стеллитов (на примере наплавов из сплавов Пр-ВЗК, Пр-ВЗК-Р и ЦН-2) методом АЭС-ИСП после разложения проб в автоклавах с нагревом в микроволновом поле при повышенных температурах и давлении характеризуется хорошими метрологическими характеристиками, экспрессностью и экономичностью анализа за счет сокращения времени анализа по сравнению с одноэлементными методами в 11 раз и снижением объема применяемых реактивов в 12,5 раз (табл. 5). Разработанная методика апробирована при анализе промышленных образцов НМ из стеллитов исследованных марок и может быть рекомендована для определения Si, Cr, Mn, Fe, Ni и W в НМ из литых твердых сплавов на основе кобальта в нормируемых диапазонах концентраций.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А.** Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: учеб. пособие для вузов. — М.: МИСИС, 2004. С. 7, 8, 14, 15.
2. **Шеенко И. Н., Орешкин В. Д., Репкин Ю. Д.** Современные наплавочные материалы. — Киев: Наукова думка, 1970. С. 100.
3. ГОСТ 21449–75. Прутки для наплавки. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1994. — 9 с.
4. ГОСТ 10051–75. Электроды покрытые металлические для ручной дуговой наплавки поверхностных слоев с особыми свойствами. — М.: Изд-во стандартов, 2003. — 6 с.
5. ГОСТ 11930.3–79. Материалы наплавочные. Метод определения кремния. — М.: Изд-во стандартов, 2011. — 3 с.
6. ГОСТ 11930.4–79. Материалы наплавочные. Метод определения хрома. — М.: Изд-во стандартов, 2011. — 2 с.
7. ГОСТ 11930.5–79. — Материалы наплавочные. Методы определения марганца. — М.: Изд-во стандартов, 2011. — 3 с.
8. ГОСТ 11930.6–79. Материалы наплавочные. Методы определения никеля. — М.: Изд-во стандартов, 2011. — 3 с.
9. ГОСТ 11930.7–79. Материалы наплавочные. Методы определения железа. — М.: Изд-во стандартов, 2011. — 3 с.
10. ГОСТ 11930.10–79. Материалы наплавочные. Метод определения вольфрама. — М.: Изд-во стандартов, 2011. — 2 с.
11. **Кубракова И. В., Торопченко Е. С.** Микроволновый нагрев как средство повышения эффективности аналитических операций / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 5. С. 3 – 14.
12. **Тормышева Е. А., Смирнова Е. В., Ермолаева Т. Н.** Микроволновая пробоподготовка наплавочных материалов для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 10. С. 10 – 13.
13. **Бок Р.** Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. — М.: Химия, 1984. — 380 с.
14. **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.
15. **Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др.** Таблицы спектральных линий. — М.: Наука, 1977. С. 649 – 656.

REFERENCES

1. **Panov V. S., Chuvilin A. M., Fal'kovskii V. A.** Technology and properties of sintered hard alloys and products from them. Textbook for high schools. — Moscow: MISIS, 2004. P. 7, 8, 14, 15 [in Russian].
2. **Sheenko I. N., Oreshkin V. D., Repkin Yu. D.** Modern surfacing materials. — Kiev: Naukova dumka, 1970. P. 100 [in Russian].
3. RF State Standard GOST 21449–75. Rods for welding deposit. — Moscow: Izd. standartov, 1994. — 9 p. [in Russian].
4. RF State Standard GOST 10051–75. Metal covered electrodes for manual arc surfacing of upper layers with special properties. Types. — Moscow: Izd. standartov, 2003. — 6 p. [in Russian].
5. RF State Standard GOST 11930.3–79. Hard-facing materials. Method of silicon determination. — Moscow: Izd. standartov, 2011. — 3 p. [in Russian].
6. RF State Standard GOST 11930.4–79. Hard-facing materials. Method of chromium determination. — Moscow: Izd. standartov, 2011. — 2 p. [in Russian].
7. RF State Standard GOST 11930.5–79. — Hard-facing materials. Method of manganese determination. — Moscow: Izd. standartov, 2011. — 3 p. [in Russian].
8. RF State Standard GOST 11930.6–79. Hard-facing materials. Method of nickel determination. — Moscow: Izd. standartov, 2011. — 3 p. [in Russian].
9. RF State Standard GOST 11930.7–79. Hard-facing materials. Method of iron determination. — Moscow: Izd. standartov, 2011. — 3 p. [in Russian].
10. RF State Standard GOST 11930.10–79. Hard-facing materials. Method of tungsten determination. — Moscow: Izd. standartov, 2011. — 2 p. [in Russian].
11. **Kubrakova I. V., Toropchenova E. S.** Microwave heating as way of analytical operations efficiency increase (review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 5. P. 3 – 14 [in Russian].
12. **Tormysheva E. A., Smirnova E. V., Ermolaeva T. N.** Microwave sample preparation of facing materials for analysis by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 10. P. 10 – 13 [in Russian].
13. **Bok R.** A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1984. — 380 p. [Russian translation].
14. **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.
15. **Zaidel' A. N., Prokof'ev V. K., Raiskii S. M., et al.** Tables of spectral lines. — Moscow: Nauka, 1977. P. 649 – 656 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-11-17

УДК (UDC) 543.183.123.7

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ И МОЗАИЧНЫХ МЕМБРАНАХ

© Наталья Васильевна Белякова, Елена Васильевна Бутырская,
Владимир Федорович Селеменев, Владимир Алексеевич Шапошник

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия; e-mail: bev5105@yandex.ru

Статья поступила 13 сентября 2017 г.

Для пробоподготовки к определению этиленгликоля (ЭГ) в его водно-солевых растворах разработан способ разделения ЭГ и солей щелочных металлов в водных растворах путем твердофазной экстракции на углеродных нанотрубках (УНТ) и методом диализа с отечественной мозаичной мембраной АК-45. Показано, что данные методы позволяют эффективно разделить компоненты водного раствора ЭГ + NaCl (KCl), что необходимо для газохроматографического определения ЭГ в указанных смесях. За счет гидрофобно-гидрофильных взаимодействий в системе ЭГ – вода – УНТ УНТ эффективно сорбируют ЭГ и практически не сорбируют хлорид калия. Коэффициенты разделения ЭГ и KCl на углеродных нанотрубках «Деалтом» лежат в интервале 7 – 15 (для $0,001 \leq C_{0\text{ ЭГ}} \leq 0,1$ и $0,001 \leq C_{0\text{ KCl}} \leq 0,1$ моль/дм³), степень извлечения ЭГ составляет 86 – 94 % при однократной экстракции, хлорид калия данными УНТ практически не сорбируется. Основой разделения ЭГ и солей щелочных металлов диализом с мозаичными мембранами является их высокая проницаемость для солей металлов и низкая проницаемость для ЭГ. За 4 ч диализа через мембрану АК-45 в NaCl-форме переносится 96 и 87 % NaCl ($C_0 = 0,001$ и $0,01$ моль/дм³ соответственно), для KCl-формы — 86 и 82 % KCl соответственно. За то же время диализа через мембрану АК-45 переносится менее 3 % ЭГ ($C_0 = 0,1$ моль/дм³). Мозаичная мембрана АК-45 эффективно извлекает соли щелочных металлов из маломинерализованных водных растворов в отличие от традиционных ионообменных мембран, где данный перенос отсутствует вследствие явления Доннана. Коэффициенты разделения ЭГ и хлоридов щелочных металлов диализом с мембраной АК-45 лежат в интервале 13 – 38, что свидетельствует об эффективном разделении.

Ключевые слова: хлорид натрия; хлорид калия; этиленгликоль; мозаичные мембраны; разделение; углеродные нанотрубки; твердофазная экстракция; диализ.

SEPARATION OF ETHYLENE GLYCOL AND ALKALI METAL SALTS ON CARBON NANOTUBES AND MOSAIC MEMBRANES

© Nataliya V. Belyakova, Elena V. Butyrskaya,
Vladimir F. Selemenov, Vladimir A. Shaposhnik

Voronezh State University, Voronezh, Russia; e-mail: bev5105@yandex.ru

Submitted September 13, 2017.

A method for separation of ethylene glycol (EG) and alkali metal salts in aqueous solutions is developed using solid-phase extraction on carbon nanotubes (CNT) and dialysis with a domestic mosaic membrane AK-45. Both methods enable effective separation of the components of EG + NaCl (KCl) aqueous solution which is necessary for gas chromatographic determination of EG in the mixtures. Hydrophobic-hydrophilic interactions in the EG – water – CNT system provide efficient sorption of EG and almost zero sorption of potassium chloride by CNT. Coefficients of EG and KCl separation on Dealtom carbon nanotubes range within 7 – 15 (for $0.001 \leq C_{0\text{ EG}} \leq 0.1$, $0.001 \leq C_{0\text{ KCl}} \leq 0.1$ mol/liter), EG extraction rate is 86 – 94% for single extraction. CNT practically do not absorb potassium chloride. High and low permeability of mosaic membranes for metal salts EG, respectively, is a basis for separation of EG and alkali metal salts by dialysis. During a 4-hour dialysis, 96% and 87% of NaCl ($C_0 = 0.001$ mol/dm³ and $C_0 = 0.01$ mol/dm³, respectively), are transferred as NaCl through the AK-45 membrane (86% and 82% for KCl). At the same time an amount of less than 3% EG ($C_0 = 0$ mol/dm³) is transferred during dialysis through AK-45 membrane. Mosaic membrane AK-45 appeared to be the most effective one regarding the transfer of alkali metal salts from low-mineralized aqueous solutions, unlike traditional ion-exchange membranes in the absence of such transfer due to the Donnan phenomenon. Coefficients

of alkali metal chloride and EG separation by dialysis with an AK-45 membrane range within 13 – 38, which indicates to their rather efficient separation.

Keywords: potassium chloride; sodium chloride; ethylene glycol; mosaic membranes; separation; carbon nanotubes; solid-phase extraction, dialysis..

Совершенствование методов извлечения гликолей и разделения компонентов их водно-солевых растворов является значимым для решения задач пробоподготовки и улучшения аналитических свойств водно-гликолевых смесей. Этиленгликоль (ЭГ), соли щелочных металлов (NaCl, KCl), а также их смеси используют для ингибирования техногенного гидратообразования при транспортировке природного газа [1]. Смесь минеральных солей и ЭГ присутствует в сточных водах производства антифризов и полиэфирных волокон. Одной из аналитических задач таких производств является контроль содержания ЭГ в его водно-солевых растворах.

Для концентрирования ЭГ из разбавленных водных растворов применяют методы упаривания, вымораживания, сорбционного концентрирования и экстракции. Использование двух первых методов сопровождается потерями веществ. Для сорбционного извлечения и концентрирования ЭГ используют активные угли (АУ) и перлит. Степень извлечения ЭГ данными сорбентами через 24 ч составляет 74 и 65 % соответственно [2].

Наиболее часто ЭГ в водных растворах определяют методом газовой хроматографии (ГХ). При ГХ анализе водно-солевых растворов ЭГ и других органических соединений соль накапливается в инъекционных лайнерах хроматографической системы [3 – 5], что приводит к ошибкам определения. В связи с этим необходимо проведение предварительной пробоподготовки водно-солевых смесей ЭГ, состоящей либо в удалении солей, либо в извлечении ЭГ.

Перспективными сорбентами для твердофазной экстракции органических соединений являются углеродные наночастицы (УНЧ) [6]. Установлено, что незначительные добавки (0,05 – 2 %) УНЧ в различные материалы, в том числе, сорбенты, могут значительно улучшить их свойства. Кроме того, совершенствование процессов получения УНЧ приводит к снижению их стоимости, что в перспективе сделает данные сорбенты коммерчески доступными. В нашей работе [7] изучена адсорбция ЭГ из водных растворов углеродными наночастицами различных производителей, водно-солевые растворы ЭГ в данной работе не исследовали.

Эффективное разделение солей металлов и органических соединений имеет место при диа-

лизе их водных растворов через мозаичные мембраны (ММ) вследствие их высокой проницаемости для солей и низкой — для органических соединений [8, 9]. Данный вывод сделан на основе результатов экспериментов с использованием зарубежных мозаичных мембран, синтезируемых в виде совокупности параллельных катионо- и анионообменных областей [10, 11]. В работе [10] исследован диализ через мозаичные мембраны (СМ1 и СМ2) 0,1 М раствора сахарозы и 0,1 М раствора KCl. Эксперимент показал, что коэффициент разделения через 1,5 ч диализа составил 12 и 18 для мембран СМ1 и СМ2 соответственно. В работе [11] изучали диализ 0,1 М раствора сахарозы и 0,1 М раствора NaCl через синтезированные авторами мозаичные мембраны. Время диализа составляло 20 ч, коэффициент разделения равен 15.

При молекулярной диффузии электролита через мозаичные мембраны анионы и катионы переносятся по данным параллельным областям (анионы — по анионообменной, катионы — по катионообменной) без нарушения макроскопической электронейтральности [12 – 15]. Поэтому эффективный перенос электролита через ММ имеет место и для его малых начальных концентраций, в отличие от ионообменных мембран, через которые вследствие доннановского исключения диффузия электролита отсутствует. Обоснование более эффективного переноса электролитов при диализе через мозаичные мембраны по сравнению с ионообменными мембранами дано в работах Кедема и Качальского [16] на основе методологии термодинамики неравновесных процессов. Авторы [16] получили аналитическое выражение проницаемости ММ для соли, содержащее дополнительный по сравнению с ионообменными мембранами член, величина которого на два порядка превышает проницаемость последних. Авторы работы [8] считают, что диализ с применением мозаичных мембран в силу эффективного переноса электролитов является альтернативой электродиализу за счет уменьшения энергозатрат.

Тем не менее промышленный синтез ММ с параллельными областями, диализ через которые рассмотрен в вышеуказанных работах, достаточно сложен, поэтому авторы использовали мембраны, синтезированные в лабораторных

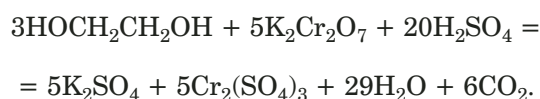
условиях. В промышленных масштабах мозаичные мембраны за рубежом не производятся [15]. В РФ (ООО «ИП «Щекиноазот») разработан способ получения мозаичных мембран марки АК, основу которых составляет смесь измельченных катионообменного и анионообменного материалов, спрессованных со связующим [17]. Они более просты в изготовлении вследствие отсутствия требования параллельности катионо- и анионообменных областей, а их стоимость сравнима со стоимостью коммерчески доступных ионообменных мембран. В литературе отсутствуют исследования по переносу через такие ММ органических соединений и солей металлов, за исключением нашей работы [18].

Цель данной работы — разработка способа пробоподготовки для контроля содержания ЭГ в его водно-солевых растворах путем твердофазной экстракции углеродными нанотрубками и методом диализа с отечественными мозаичными мембранами [17].

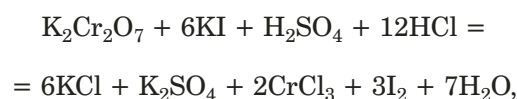
Для приготовления водно-гликолевых и водно-солевых растворов ЭГ использовали этиленгликоль хч (Компонент-реактив, Россия), NaCl и KCl хч (Sigma Aldrich, Россия).

Твердофазная экстракция. Твердофазную экстракцию ЭГ из его водно-солевого раствора (ЭГ + KCl, исходные концентрации представлены в табл. 1) проводили на углеродных нанотрубках «Деалтом» (ООО «Центр нанотехнологий», Москва), показавших наилучшее сродство к ЭГ при исследовании сорбции на углеродных наночастицах различных производителей [7]. Готовили суспензии водно-солевых растворов ЭГ + KCl различной концентрации с углеродными наночастицами. Навеску сорбента (УНТ) массой $0,010 \pm \pm 0,0002$ г в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт с $100,0 \text{ см}^3$ раствора сорбата известной концентрации при заданной темпера-

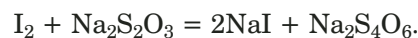
туре. Раствор подвергали ультразвуковому воздействию с использованием ультразвуковой установки МФ91. После обработки ультразвуком раствор перемешивали в шейкер-инкубаторе ES-20 при температуре 20°C в течение необходимого для установления равновесия времени, которое согласно кинетическим исследованиям составляет 4 ч. После перемешивания раствор центрифугировали на центрифуге K1015 Genturion Sciencing. Концентрацию этиленгликоля в супернатанте определяли методом редоксметрического титрования по реакции его окисления избытком дихромата калия в присутствии концентрированной серной кислоты:



Избыток дихромата калия определяли йодометрически:



выделившийся йод оттитровывали раствором тиосульфата натрия:



Катионы калия определяли методом фотометрии пламени.

Степень извлечения ЭГ (соли) из водных растворов углеродными наночастицами рассчитывали по формуле

$$R = v_{\text{УНТ}} / (v_{\text{УНТ}} + v_{\text{р-р}}) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $v_{\text{р-р}}$, $v_{\text{УНТ}}$ — количество вещества ЭГ(соли) после сорбции в растворе и углеродных нанотрубках соответственно.

Таблица 1. Характеристики твердофазной экстракции ЭГ и KCl на УНТ «Деалтом» из водно-солевого раствора ЭГ

Концентрация, ммоль/дм ³				Степень извлечения, %		Коэффициент разделения ЭГ и KCl
до сорбции		после сорбции				
ЭГ	KCl	ЭГ	KCl	ЭГ	KCl	
9,7	10	0,7 ± 0,1	9,8 ± 0,2	93,0	2,0	14,0
9,4	50	0,6 ± 0,1	48,7 ± 0,2	93,7	2,6	15,5
9,4	100	0,6 ± 0,1	99,8 ± 0,1	93,4	0,2	15,1
49,4	10	6,8 ± 0,2	9,8 ± 0,1	86,1	2,0	7,0
49,4	50	5,9 ± 0,2	48,7 ± 0,3	87,9	2,6	8,0
49,7	100	6,9 ± 0,2	99,8 ± 0,1	86,1	0,2	7,2
98,8	10	9,8 ± 0,3	9,8 ± 0,1	90,0	2,0	9,9
99,0	50	9,0 ± 0,3	48,7 ± 0,3	90,9	2,6	10,7
99,0	100	11,0 ± 0,3	99,8 ± 0,1	88,9	0,2	8,9

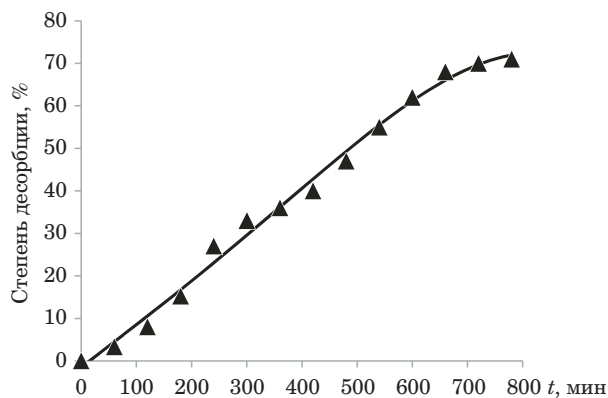


Рис. 1. Зависимость степени десорбции ЭГ ($C_{0\text{ЭГ}} = 0,1$ моль/дм³) от времени в статическом режиме

Коэффициент разделения ЭГ и соли определяли как относительное изменение отношений концентраций компонентов в исходной смеси к их концентрациям после сорбции:

$$\alpha = \frac{C_{0\text{ЭГ}}/C_{0\text{KCl}}}{C_{\text{ЭГ}}/C_{\text{KCl}}} \quad (2)$$

Характеристики твердофазной экстракции ЭГ и KCl на УНТ «Деалтом» представлены в табл. 1.

Таким образом, углеродные нанотрубки «Деалтом» являются эффективным сорбентом для твердофазной экстракции ЭГ из его водно-солевого раствора (степень извлечения ЭГ данными УНТ составляет 86 – 94 % при однократной сорбции) и разделения компонентов водно-солевого раствора ЭГ + KCl. Хлорид калия данными УНТ из водного раствора практически не сорбируется. Высокая адсорбция этиленгликоля и низкая адсорбция хлорида калия из водных растворов, обеспечивающая эффективное разделение, обусловлена следующими причинами. В водном растворе ЭГ образует водородные связи с молекулами воды, однако образование водородных связей молекул воды друг с другом энергетически более выгодно, и они стремятся «удалить» этиленгликоль к поверхности углеродных нанотрубок (гидрофобное взаимодействие) [19]. Хлорид калия гидрофилен. Катион калия гидратируется молекулами воды и образует с ними более прочные связи, чем с УНТ. Поэтому между катионом и УНТ присутствуют молекулы воды. Однако вследствие свойства гидрофобности УНТ [20] взаимодействие нанотрубок и молекул воды отсутствует или является слабым, что обуславливает значительно меньшее сорбционное взаимодействие гидратированного катиона калия и УНТ по сравнению с взаимодействием ЭГ – УНТ.

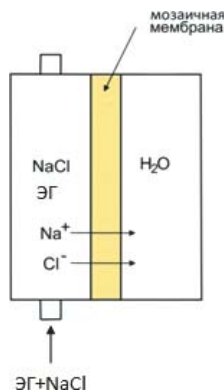


Рис. 2. Ячейка для проведения диализа с мозаичной мембраной АК-45

Коэффициенты разделения ЭГ и хлорида калия (см. табл. 1) свидетельствуют об эффективном разделении.

Десорбцию ЭГ проводили в статическом режиме в течение 13 ч 0,1 М раствором пропанола-2. Данный растворитель был выбран вследствие эффективного извлечения им ЭГ с активных углей [21]. После сорбции УНТ на фильтре «белая лента» помещали в колбу, добавляли 0,1 М водный раствор пропанола-2 и активно перемешивали в шейкер-инкубаторе при температуре 25 °С, затем раствор центрифугировали и определяли концентрацию ЭГ после десорбции.

На рис. 1 представлена зависимость степени десорбции ЭГ в статическом режиме от времени ($C_{0\text{ЭГ}} = 0,1$ моль/дм³). Из рис. 1 видно, что степень десорбции ЭГ за 13 ч составляет 71 %, при $t > 650$ мин кривая практически выходит на плато.

Наличие хлорида калия не влияет на десорбцию ЭГ, KCl не десорбируется 0,1 М водным раствором пропанола-2.

Диализ с мозаичной мембраной АК-45. В обозначении мозаичных мембран АК-*N* число *N* показывает процентное содержание анионообменной составляющей в ионообменном материале мембраны. В работе [18] рассмотрены ММ с $N = 30, 45$ и 80 и показано, что наиболее эффективный перенос соли наблюдается при диализе через АК-45. Если катионообменная часть мембраны АК находится в Na-форме, а анионообменная часть — в Cl-форме, то говорят, что мембрана находится в NaCl-форме.

Диализ водно-солевых растворов NaCl (KCl) + ЭГ проводили в двухкамерной ячейке с проточной исходной секцией и закрытой приемной секцией (рис. 2), разделенной мозаичной мембраной АК-45. При исследовании переноса водного раствора NaCl для исключения ионного обмена ММ находились в NaCl-форме, при исследовании переноса водного раствора KCl — в KCl-форме. Растворы, состав которых приведен

Таблица 2. Состав исходных растворов и коэффициенты разделения ЭГ и соли диализом с мозаичной мембраной АК-45

Номер раствора	Концентрация, моль/дм ³			Коэффициент разделения ЭГ и соли, α
	ЭГ	NaCl	KCl	
1	$9,90 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	38,0
2	$9,88 \cdot 10^{-2}$	0,01	—	30,8
3	$9,88 \cdot 10^{-2}$	0,1	—	23,7
4	$9,92 \cdot 10^{-2}$	—	$1,0 \cdot 10^{-3}$	19,4
5	$9,90 \cdot 10^{-2}$	—	0,01	17,5
6	$9,92 \cdot 10^{-2}$	—	0,1	13,4

в табл. 2, подавали в исходную проточную секцию. Скорость подачи во всех случаях составляла 2,9 мл/мин, так как экспериментально установлено, что при данной скорости наблюдается наибольший поток электролита через мембраны.

В приемной секции до начала диализа находилась дистиллированная вода. Через 15, 30, 60, 120, 180, 240 мин пермеат сливали и анализировали (ЭГ определяли редоксметрическим титрованием, хлориды калия и натрия — методом фотометрии пламени). Приемную секцию вновь заполняли дистиллированной водой.

Численные значения отношений C/C_0 для мембран АК-30, АК-45 и АК-80 представлены в работе [18, табл. 2]. На рис. 3 представлена зависимость отношения C/C_0 концентраций ЭГ (соли) в приемной и исходной секциях от времени диализа через мембрану АК-45.

Как следует из рис. 3, NaCl и KCl достаточно эффективно переносятся через мембрану АК-45, а перенос ЭГ очень незначителен. На основе расчета отношений концентраций в исходной и приемной секциях вычислили коэффициенты разделения ЭГ и соли для растворов № 1 – 6 (см. табл. 2).

Анализ рис. 2 также показывает, что наиболее эффективно соль переносится через ММ АК-45 из растворов малых концентраций, что обусловлено структурными особенностями мозаичной мембраны [18]. Это приводит к снижению коэффициентов разделения при увеличении начальной концентрации соли (см. табл. 2).

Таким образом, диализ с мозаичными мембранами позволяет существенно снизить концентрацию соли в водно-солевом растворе ЭГ. При газохроматографическом определении ЭГ в водно-солевом растворе происходит осаждение соли на инжекторных лайнерах хроматографической системы, что снижает чувствительность определения. Вследствие этого инжекторные лайнеры необходимо регулярно проверять и при наличии на них осадка заменять на новые, что достаточно

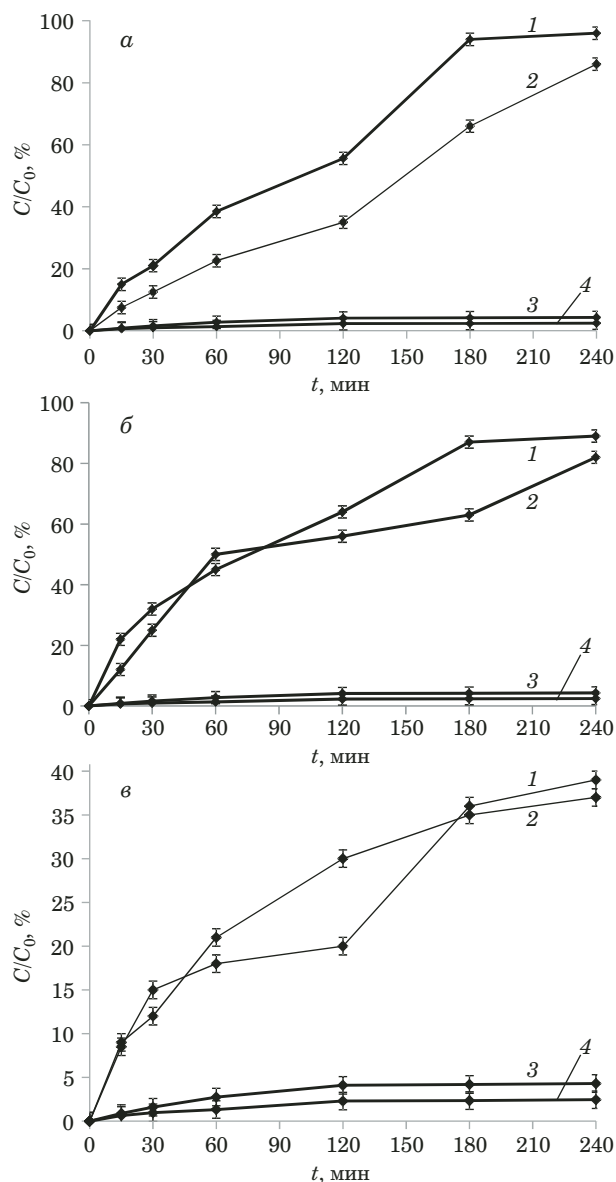


Рис. 3. Зависимость отношений C/C_0 концентраций NaCl (1), KCl (2), ЭГ через АК-45 в KCl (3) и ЭГ через АК-45 в NaCl (4) в приемной и исходной секциях от времени диализа для различных исходных концентраций соли ($C_{\text{исх}}(\text{ЭГ}) \approx 0,1$ моль/дм³): а — $C_{\text{исх}}(\text{NaCl, KCl}) = 0,001$; б — 0,01; в — 0,1 моль/дм³

дорого. Существенно продлить срок их службы позволяет снижение концентрации солей в исходном растворе.

Разработанный способ пробоподготовки для аналитического контроля содержания ЭГ в его водно-солевых растворах характеризуется следующими параметрами.

1. Коэффициенты разделения ЭГ и KCl на углеродных нанотрубках «Деалтом» лежат в интервале 7 – 15 (для $0,001 \leq C_0(\text{ЭГ}) \leq 0,1$, $0,001 \leq C_0(\text{KCl}) \leq 0,1$ моль/дм³). При этом степень извлечения ЭГ составляет 86 – 94 % при однократной экстракции, хлорид калия данными УНТ практически не сорбируется. Активные угли, ис-

пользуемые для извлечения ЭГ из водного раствора, дают степень извлечения ЭГ 74 % для $C_{0\text{ЭГ}} \sim 0,004$ моль/дм³ [2]. Это показывает перспективность применения УНТ «Деалтом» для концентрирования ЭГ из водных растворов.

2. Коэффициенты разделения ЭГ и хлоридов щелочных металлов диализом с мембраной АК-45 лежат в интервале 13 – 38. Выявлено, что данная мембрана эффективна для переноса солей щелочных металлов из маломинерализованных водных растворов, в отличие от традиционных ионообменных мембран, где данный перенос отсутствует вследствие явления Доннана. За 4 ч диализа через мембрану АК-45 в NaCl-форме переносится 96 % NaCl ($C_0 = 0,001$ моль/дм³), 87 % NaCl ($C_0 = 0,01$ моль/дм³), для KCl-формы — 86 и 82 % KCl соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- Mohammadi A. H., Richon D. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + ethylene glycol or salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + methanol aqueous solution: Experimental determination of dissociation condition / *J. Chem. Thermodynamics*. 2009. Vol. 41. P. 1374 – 1377.
- Шулаев М. В., Баширов Р. Р., Емельянов В. М. Исследование адсорбционной очистки сточных вод производства органического синтеза с использованием промышленного отхода перлита / *Башкирский хим. журн.* 2009. Т. 16. № 3. С. 23 – 30.
- Livesey J. F., Perkins S. L., Tokessy N. E., et al. Simultaneous Determination of Alcohols and Ethylene Glycol in Serum by Packed- or Capillary-Column Gas Chromatography / *Clinical Chem.* 1995. Vol. 41. N 2. P. 300 – 305.
- Hong S., Duttweiler C. M., Lemley A. T. Analysis of methyl *tert*-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection systems / *J. Chromatogr. A*. 1999. Vol. 857. N 1 – 2. P. 205 – 216.
- Бельцов В. А., Грибова Е. Д. Определение спиртов методом газовой хроматографии в пластовой воде: материалы студенческого научного форума. <https://www.scienceforum.ru/2016/pdf/23960.pdf>.
- Постнов В. Н., Родинков О. В., Москвин Л. Н. и др. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования / *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 2. С. 115 – 138.
- Бутырская Е. В., Белякова Н. В., Нечаева Л. С. и др. Сорбционные взаимодействия этиленгликоля с углеродными нанотрубками / *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 3. С. 527 – 532.
- Weinstein J. N., Caplan S. R. Charge-mosaic membranes: Dialytic separation of electrolytes from nonelectrolytes and amino acids / *Science*. 1970. Vol. 169. N 3943. P. 296 – 298.
- Fukuda T., Yang W., Yamauchi A. KCl transport mechanism across charged mosaic membrane in KCl-sucrose mixed system / *J. Membrane Sci.* 2003. Vol. 212. N 1 – 2. P. 255 – 261.
- Higa M., Masuda D., Kobayashi E., et al. Charge mosaic membranes prepared from laminated structures of PVA-based charged layers: 1. Preparation and transport properties of charged mosaic membranes / *J. Membrane Sci.* 2008. Vol. 310. N 1 – 2. P. 466 – 473.
- Fujimoto T. Artificial membranes from multiblock copolymers 1. Fabrication of a charge-mosaic membrane and preliminary tests of dialysis and piezodialysis / *J. Membrane Sci.* 1984. Vol. 20. P. 313 – 324.
- Sollner K. Uber mosaikmembranen / *Bio. Chem. Z.* 1932. Vol. 244. P. 370.
- Neihof R., Sollner K. Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Composite Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts, and Its Experimental Verification. 1. An outline of the theory and its quantitative test in model systems with auxiliary electrodes / *J. Phys. Colloid.* 1950. Vol. 54. P. 157 – 176.
- Neihof R., Sollner K. Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Composite Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts, and Its Experimental Verification. II. A quantitative test of the theory in model systems which do not involve the use of auxiliary electrodes / *J. General Physiology*. 1955. Vol. 33. P. 613 – 622.
- Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective / *J. Membrane Sci.* 2005. Vol. 263. N 1 – 2. P. 1 – 29.
- Kedem O., Katchalsky A. Permeability of composite membranes. Part 1. Electric current, volume flow and flow of solute through membranes / *Trans. Faraday Soc.* 1963. Vol. 59. P. 1918 – 1942.
- Пат. 115240 РФ N20111102537/05. Комбинированные мембраны с заранее заданной избирательной селективностью: заявл. 24.01.11; опубл. 27.04. 12.
- Butyrskaya E., Belyakova N., Nechaeva L., et al. Metal Salt and Non-Electrolyte Separation by Means of Dialysis Through the Composite Membranes / *Amer. J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 7. P. 478 – 486.
- Lin Y. S., Hsiao P. Y., Chieng C. C. Constructing a force interaction model for thermal conductivity computation using molecular dynamics simulation: Ethylene glycol as an example / *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 134. P. 154509.
- Wu Y., Hudson J. S., Lu Q., et al. Coating Single-Walled Carbon Nanotubes with Phospholipids / *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. N 6. P. 2475 – 2478.
- Berezkin V., Drugov Y. Gas Chromatography in Air Pollution Analysis / *J. Chromatography Library*. 1991. Vol. 49. P. 1 – 211.

REFERENCES

- Mohammadi A. H., Richon D. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + ethylene glycol or salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + methanol aqueous solution: Experimental determination of dissociation condition / *J. Chem. Thermodynamics*. 2009. Vol. 41. P. 1374 – 1377.
- Shulaev M. V., Bashirov R. R., Emel'yanov V. M. Research of the adsorptive sewage treatment of production of organic synthesis with use of industrial waste of perlite / *Bashkir. Khim. Zh.* 2009. Vol. 16. N 3. P. 23 – 30 [in Russian].
- Livesey J. F., Perkins S. L., Tokessy N. E., et al. Simultaneous Determination of Alcohols and Ethylene Glycol in Serum by Packed- or Capillary-Column Gas Chromatography / *Clinical Chem.* 1995. Vol. 41. N 2. P. 300 – 305.
- Hong S., Duttweiler S. M., Lemley A. T. Analysis of methyl *tert*-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection systems / *J. Chromatogr. A*. 1999. Vol. 857. N 1 – 2. P. 205 – 216.
- Bel'tsov V. A., Gribova E. D. Definition of alcohols by method of a gas chromatography in reservoir water. <https://www.scienceforum.ru/2016/pdf/23960.pdf> [in Russian].
- Postnov V. N., Rodinkov O. V., Moskvina L. N., et al. From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and preconcentration / *Rus. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 2. P. 115 – 138.
- Butyrskaya E. V., Belyakova N. V., Nechaeva L. S., et al. Sorption interactions between ethylene glycol and carbon

- nanotubes / *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 91. N 3. P. 567 – 571.
8. **Weinstein J. N., Caplan S. R.** Charge-mosaic membranes: Dialytic separation of electrolytes from nonelectrolytes and amino acids / *Science*. 1970. Vol. 169. N 3943. P. 296 – 298.
 9. **Fukuda T., Yang W., Yamauchi A.** KCl transport mechanism across charged mosaic membrane in KCl-sucrose mixed system / *J. Membrane Sci.* 2003. Vol. 212. N 1 – 2. P. 255 – 261.
 10. **Higa M., Masuda D., Kobayashi E., et al.** Charge mosaic membranes prepared from laminated structures of PVA-based charged layers: 1. Preparation and transport properties of charged mosaic membranes / *J. Membrane Sci.* 2008. Vol. 310. N 1 – 2. P. 466 – 473.
 11. **Fujimoto T.** Artificial membranes from multiblock copolymers 1. Fabrication of a charge-mosaic membrane and preliminary tests of dialysis and piezodialysis / *J. Membrane Sci.* 1984. Vol. 20. P. 313 – 324.
 12. **Sollner K.** Uber mosaikmembranen / *Bio. Chem. Z.* 1932. Vol. 244. P. 370.
 13. **Neihof R., Sollner K.** Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Composite Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts, and Its Experimental Verification. 1. An outline of the theory and its quantitative test in model systems with auxiliary electrodes / *J. Phys. Colloid.* 1950. Vol. 54. P. 157 – 176.
 14. **Neihof R., Sollner K.** Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Composite Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts, and Its Experimental Verification. II. A quantitative test of the theory in model systems which do not involve the use of auxiliary electrodes / *J. General Physiology.* 1955. Vol. 33. P. 613 – 622.
 15. **Xu T.** Ion exchange membranes: State of their development and perspective / *J. Membrane Sci.* 2005. Vol. 263. N 1 – 2. P. 1 – 29.
 16. **Kedem O., Katchalsky A.** Permeability of composite membranes. Part 1. Electric current, volume flow and flow of solute through membranes / *Trans. Faraday Soc.* 1963. Vol. 59. P. 1918 – 1942.
 17. RF Pat. 115240 N 20111102537/05. The combined membranes with in advance set selective selectivity: appl. 24.01.11; publ. 27.04.12 [in Russian].
 18. **Butyrskaya E., Belyakova N., Nechaeva L., et al.** Metal Salt and Non-Electrolyte Separation by Means of Dialysis Through the Composite Membranes / *Amer. J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 7. P. 478 – 486.
 19. **Lin Y. S., Hsiao P. Y., Chieng C. C.** Constructing a force interaction model for thermal conductivity computation using molecular dynamics simulation: Ethylene glycol as an example / *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 134. P. 154509.
 20. **Wu Y., Hudson J. S., Lu Q., et al.** Coating Single-Walled Carbon Nanotubes with Phospholipids / *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. N 6. P. 2475 – 2478.
 21. **Berezkin V., Drugov Y.** Gas Chromatography in Air Pollution Analysis / *J. Chromatography Library.* 1991. Vol. 49. P. 1 – 211.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-18-22

УДК (UDC) 543.432:546.831

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОСОДЕРЖАНИЙ ЦИРКОНИЯ В ПРОДУКТАХ ПРОИЗВОДСТВА ЛИНЕЙНЫХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

© **Лидия Ягофаровна Гатиятуллина, Марат Дамирович Саяхов,
Замзалия Газинуровна Латыпова**

ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск, Россия; e-mail: GatiyatullinaLY@nknh.ru

Статья поступила 23 мая 2017 г.

При производстве линейных альфа-олефинов (ЛАО) с применением катализатора на основе карбоксилата циркония по технологии α -SABLIN в целях аналитического контроля технологического процесса необходимо определять остаточные содержания циркония в растворителе при промыве оборудования, продуктах реакции и сточных водах, чистота которых жестко регламентирована. В статье рассмотрены особенности фотоколориметрического определения примесей циркония с разными комплексообразователями, чувствительность определения в присутствии железа, алюминия, никеля и хрома оценена путем сравнения значений «индекса чувствительности», предложенного Е. Сенделом, и «удельного поглощения» З. Марченко. Для определения циркония в продуктах производства ЛАО предложено использовать реакцию комплексообразования с арсеназо III в среде 9 – 10 М HCl. Образующееся окрашенное комплексное соединение имеет максимум светопоглощения на длине волны 670 нм. Диапазон определяемых содержаний от 0,100 до 100 мг/кг, определению не мешают 10^3 -кратные количества Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и 400-кратные количества Cr^{3+} . Для исключения мешающего влияния кислотности среды выбран метод добавок. На основании оценки метрологических характеристик разработанной методики показано, что она обеспечивает удовлетворительный уровень воспроизводимости и правильности результатов для аналитического контроля производства ЛАО.

Ключевые слова: цирконий; арсеназо III; линейные альфа-олефины; индекс чувствительности; удельное поглощение; фотоколориметрическое определение; метод добавок.

PHOTOCOLORIMETRIC DETERMINATION OF ZIRCONIUM MICROCONTENT IN THE PRODUCTS OF LINEAR ALPHA-OLEFINS PRODUCTION

© **Lidiya Ya. Gatiyatullina, Marat D. Sayakhov, Zamzaliya G. Latypova**

PJSC “Nizhnekamskneftekhim”, Nizhnekamsk, Russia.

Submitted May 23, 2017.

Analytical control of the technological process of linear alpha-olefins (LAO) production using a zirconium carboxylate based catalyst according to α -SABLIN technology calls for determination of the residual zirconium in the solvent when washing equipment, in the reaction products and wastewater, the purity of which is strictly regulated. Features of photocolourimetric determination of zirconium impurities with different complexing agents are considered and sensitivity of the determination with iron, aluminum, nickel and chromium present is estimated by comparing the values of the “sensitivity index” (by E. Sendel) and “specific absorption” (by Z. Marchenko). The reaction of complex formation with arsenazo III in 9 – 10 M HCl is used for determination of zirconium in the LAO production related products. The resulting colored complex exhibits the maximum light absorption at a wavelength of 670 nm. The measured content ranges from 0.100 to 100 mg/kg, 10^3 -fold amounts of Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} and 400-fold amounts of Cr^{3+} do not interfere with the determination. The method of additives is used to eliminate the interfering effect of the acidity of the medium. It is shown that the developed technique provides a satisfactory level of the reproducibility and correctness of the results for analytical control of LAO production.

Keywords: zirconium; arsenazo III; linear alpha olefins; sensitivity index; specific absorption; photocolourimetric determination; addition method.

Линейные альфа-олефины (ЛАО) широко используют в химической промышленности: бутен и гексен — в качестве мономеров и сомономеров в процессах получения полимеров, октен, децен и более высокомолекулярные олефины — в качестве сырья при производстве детергентов, синтетических смазочных масел, пластификаторов, сополимеров, поверхностно-активных веществ, теплоносителей, высших жирных спиртов и карбоновых кислот, а также при получении компонентов различных композиций (мастик, герметиков, покрытий) [1 – 5].

Низкотемпературную олигомеризацию этилена в высшие ЛАО осуществляют с использованием металлокомплексных систем, включающих соединения переходного металла и алюмоорганические сокатализаторы [6].

Сопоставительная оценка активности и селективности различных катализаторов олигомеризации этилена указывает на то, что каталитическая система карбоксилат циркония — сесквиалюминийхлорид является одной из наиболее эффективных и характеризуется более высокой производительностью. Использование катализаторов этого типа позволяет улучшить энергетический баланс процесса [7].

Единственный промышленный процесс получения ЛАО с использованием каталитической системы на основе циркония осуществляют в соответствии с технологией α -SABLIN: при олигомеризации этилена в ЛАО используют катализатор, состоящий из карбоксилата циркония и этилалюминийсесквийхлорида (ЭАХХ). Реакцию проводят в жидкой фазе, в качестве растворителя применяют толуол.

Компоненты катализатора чрезвычайно чувствительны к воздействию влаги, воздуха и кислорода, которые ингибируют процесс олигомеризации этилена в ЛАО и вызывают побочные реакции, тем самым снижая его технико-экономические показатели.

Продукты олигомеризации представляют собой смесь гомологов олефинов $C_4 - C_{30}$ с четным числом углеродных атомов. Варьирование температуры, концентрации соли циркония и мольного соотношения $Zr:Al$ в катализаторе позволяет регулировать фракционный состав продуктов олигомеризации в широких пределах, меняя соотношение выходов легких и тяжелых олефинов.

При производстве ЛАО с применением катализатора на основе карбоксилата циркония по технологии α -SABLIN предъявляются жесткие требования к чистоте растворителя, продуктов и сточной воды. При этом используемые концентрации катализатора крайне невелики, для контроля технологического процесса требуется определение его компонентов с высокой точностью.

Определение остаточных концентраций циркония в растворителе при промыве оборудования, продуктах реакции и сточных водах является постоянной необходимостью для контроля технологического процесса. Изменение данных показателей указывает на проблемы в осуществлении процесса получения ЛАО: ухудшение качества получаемых продуктов и сточной воды, расход катализатора, коррозия оборудования.

Определение остаточной концентрации циркония в перечисленных сложных по составу объектах на уровне 0,1 – 25 мг/кг в присутствии сравнимых количеств примесей железа, алюминия, никеля, хрома является сложной аналитической задачей. Присутствие мешающих элементов приводит к значительному снижению точности и чувствительности определения микросодержаний циркония для многих физико-химических методов анализа [8].

Планом аналитического контроля лицензиара процесса — немецкой компании Линде — предусмотрен метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой по DIN EN ISO 11885 [9]. Метод отличается высокой чувствительностью, селективностью, информативностью и экспрессностью, однако его практическое использование в аналитическом контроле ограничено по экономическим и эксплуатационным соображениям — из-за дороговизны прибора и необходимости подготовки квалифицированного персонала.

В связи с этим возникла необходимость разработки высокоизбирательной, чувствительной и доступной методики определения циркония для аналитического контроля процесса производства ЛАО. Для этого целесообразно использовать метод фотоколориметрии, при этом для достижения высокой чувствительности и избирательности определения и получения воспроизводимых и правильных результатов анализа наиболее важное значение имеют специфичность выбранного реагента и условия фотометрического определения [10, 11].

Известно множество фотоколориметрических методов определения циркония с различными реагентами [10, 12 – 15].

Сравнительную оценку чувствительности фотометрических реакций провели на основании предложенного Е. Сенделом «индекса чувствительности» (ϕ) [12] и «удельного поглощения» (a) З. Марченко [10].

Типичные значения a для цветных реакций, используемых в неорганическом анализе, составляют 0,1 – 1,0 см²/мкг, а значение ϕ для наиболее чувствительных цветных реакций колеблется от 0,01 до 0,001 мкг/см².

Таблица 1. Основные реагенты и условия фотоколориметрического определения циркония, значения индекса чувствительности и удельного поглощения

Реагент	Растворитель	Среда	Индекс чувствительности Φ , мкг Zr/см ² (λ , нм)	$\lambda_{\max}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, л/(моль · см)	Удельное поглощение α , см ² /мкг
Ализарин красный С	Вода	0,1 – 0,2 М HCl; HNO ₃	≈0,013 (520)	520	7	0,08
Кверцетин	30 %-ный раствор этанола	0,5 М HCl	0,004 (440)	440	31,4	—
Ксиленоловый оранжевый	Вода	0,5 – 0,8 М HCl; 0,8 М HClO ₄	0,004 (535)	535	35	0,38
Арсеназо III	Вода	9 – 10 М HCl	0,0007 (665)	665	~120	1,30
Арсеназо I	Вода	pH 1,6	0,007 (575)	600	9,7	—
8-Оксихинолин	Хлороформ		0,0064 (385)	386	14	—
Пирокатехиновый фиолетовый	Вода	pH 5,0 – 5,4	0,0028 (650)	620	~25	0,27

Таблица 2. Зависимость оптической плотности растворов с различной концентрацией HCl от содержания циркония

$C(\text{Zr})$, мг	$C(\text{HCl})$, моль/дм ³		
	9	9,4	10
0,0005	0,058	0,064	0,071
0,0010	0,115	0,126	0,139
0,0020	0,238	0,258	0,280
0,0030	0,358	0,391	0,425
0,0040	0,475	0,520	0,559
0,0050	0,590	0,643	0,695
$K = \sum_{i=1}^n D_i C_i / \sum_{i=1}^n D_i^2$	0,00844	0,00774	0,00716

В табл. 1 приведены реагенты, используемые для определения не более 0,1 мг/кг циркония, условия анализа, а также значения удельного поглощения и индекса чувствительности [16, 17].

Из табл. 1 видно, что индекс чувствительности снижается в ряду: ализариновый красный С > арсеназо I > 8-оксихинолин > ксиленоловый оранжевый > кверцетин > пирокатехиновый фиолетовый > арсеназо III.

В то же время 8-оксихинолин, ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый образуют комплексы со многими металлами, что не обеспечивает избирательность определения. Комплексообразование неодима с арсеназо I в нейтральной среде ранее изучено в работе [18]. Однако комплексообразование циркония наблюдается при повышении кислотности до pH = 1,6, и при $\lambda_{\max} = 575$ нм индекс чувствительности соединения равен 0,007. Таким образом, оптической плотности 0,1 соответствует концентрация циркония 0,7 мг/кг, что не достаточно для контроля продуктов производства линейных олефинов.

Представляет интерес применение арсеназо III для фотометрического определения циркония [19, 20]. Из табл. 1 следует, что комплексное соединение циркония с арсеназо III характеризуется минимальным значением индекса чувствительности и максимальным значением удельного поглощения.

Условия анализа выбирали с учетом экспериментальных данных по влиянию кислотности среды, концентрации сопутствующих элементов и стабильности образовавшегося комплекса на определение циркония.

Используемые реактивы имели квалификацию хч или чда и не подвергались дополнительной очистке. В работе использовали растворы соляной кислоты с концентрацией 2,0; 6,0; 8,0; 9,0; 9,4; 10 моль/дм³, 0,05 %-ный раствор арсеназо III. Раствор желатина (1,0 %) готовили путем растворения навески желатина при нагревании на водяной бане, растворы циркония с концентрацией 0,05 и 0,001 мг/см³ в 2 М HCl получали разбавлением ГСО 8858–2007.

Использовали фотометр фотоэлектрический КФК-3-01, кюветы с длиной оптического пути 50 мм. Измерения проводили при $\lambda = 670$ нм.

Сначала изучили зависимость оптической плотности комплексного соединения циркония с арсеназо III от концентрации соляной кислоты в интервале 6 – 10 моль/дм³.

Установлено, что наиболее благоприятная область концентрации соляной кислоты для образования светопоглощающего соединения составляет 9 – 10 моль/дм³, однако в этом интервале не наблюдается стабильность в значениях оптической плотности.

В связи с этим изучена зависимость оптической плотности комплекса циркония с арсеназо III от содержания циркония в диапазоне от 0,0005 до 0,0050 мг в среде 9 – 10 М соляной кислоты (табл. 2). Для стабилизации образовавшегося

гося комплексного соединения в реакционную среду добавляли раствор желатина.

Из табл. 2 следует, что в описанных условиях наблюдается прямолинейная зависимость. В то же время разброс в значениях градуировочных коэффициентов в зависимости от концентрации соляной кислоты достигает до 16,6 % относительно среднего арифметического.

Для устранения мешающего влияния кислотности среды нами выбран метод добавок [21], который позволяет создать одинаковые условия для фотометрирования исследуемого раствора и раствора с добавкой.

Экспериментально установлены допустимые содержания сопутствующих элементов в фотометрируемом растворе для выбранных условий измерения: для железа, никеля, алюминия — до 0,5 мг, хрома — до 0,2 мг. Расчетное значение предела обнаружения циркония составило 0,07 – 0,1 мг/кг.

Ход анализа сточной воды. В две конические колбы вместимостью 100 см³ вносят пипеткой равные объемы исследуемой пробы с содержанием циркония 0,0005 – 0,0025 мг, добавляют (5- $V_{пр}$) см³ дистиллированной воды и по 20 см³ 9 – 10 М HCl, помещают колбы на электроплитку, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин. Содержимое колб охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, ополаскивая 9 – 10 М раствором HCl и сливая промывные растворы в колбы. В одну из колб вносят с помощью пипетки такое количество стандартного раствора циркония с концентрацией 0,001 мг/см³, чтобы оптическая плотность фотометрируемого раствора в 1,5 – 2 раза превышала оптическую плотность раствора без добавки.

Затем в колбы добавляют пипеткой по 3 см³ 1 %-ного раствора желатина, перемешивают и вносят по 2 см³ 0,05 %-ного раствора арсеназо III. Объем растворов доводят до метки соляной кислотой, перемешивают и сразу измеряют оптическую плотность на длине волны $\lambda = 670$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя жидкости 50 мм по отношению к контрольному опыту.

Таблица 3. Метрологические характеристики методики фотоколориметрического определения циркония ($k = 2$; $P = 0,95$)

Объект анализа	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг	δ , %	$\pm U$, мг/кг
Сточные воды	0,100 – 100	4,7	0,07 $\bar{x}$
Углеводороды	0,100 – 5,00	6,2	0,09 $\bar{x}$
	5,0 – 100	3,7	0,06 $\bar{x}$

Ход анализа углеводов. В две конические колбы вместимостью 100 см³ вносят пипеткой равные объемы исследуемой пробы с содержанием циркония 0,0005 – 0,0025 мг, добавляют (5- $V_{пр}$) см³ дистиллированной воды и по 20 см³ 9 – 10 М HCl. Колбы помещают на предварительно нагретую песочную баню и кипятят до исчезновения капелек углеводорода с поверхности жидкости, не допуская бурного кипения, периодически перемешивая легким встряхиванием.

Растворы охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, ополаскивая 9 – 10 М раствором HCl и сливая промывные растворы в колбы. В одну из колб вносят с помощью пипетки добавку стандартного раствора, содержащего 0,001 мг/см³ циркония.

В колбы добавляют пипеткой по 3 см³ 1 %-ного раствора желатина и перемешивают, затем вносят по 2 см³ 0,05 %-ного раствора арсеназо III, перемешивают и доводят объем растворов до метки соляной кислотой. Измеряют оптическую плотность на длине волны $\lambda = 670$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя жидкости 50 мм по отношению к контрольному опыту.

В табл. 3 приведены оцененные значения показателя прецизионности (δ) и границы расширенной неопределенности ($\pm U$) при коэффициенте охвата $k = 2$ и доверительной вероятности $P = 0,95$ [22].

Правильность результатов определения циркония подтверждена методом «введено – найдено» при анализе модельных растворов различного состава (табл. 4). В табл. 4 также приведены результаты анализа производственных проб на основе толуола и воды.

Таблица 4. Результаты анализа модельных растворов методом «введено – найдено» и производственных проб ($n = 2$; $P = 0,95$)

Объект анализа	Содержание циркония, мг/кг	
	Введено	Найдено
Раствор нитрата циркония в воде	0,20	0,210 $\pm$ 0,014
	5,00	4,83 $\pm$ 0,35
Раствор карбоксилата циркония в толуоле	0,15	0,140 $\pm$ 0,014
	30,0	30,2 $\pm$ 1,8
Проба № 1 на основе воды	—	1,48 $\pm$ 0,10
Проба № 2 на основе толуола	—	1,10 $\pm$ 0,10
Проба № 3 на основе толуола	—	66,0 $\pm$ 4,0
Проба № 4 на основе толуола и ЛАО	—	11,0 $\pm$ 0,7

Таким образом, разработана методика спектрофотометрического определения микросодержаний циркония с арсеназо III в продуктах производства ЛАО, которая характеризуется доступностью, высокой чувствительностью и избирательностью.

Проведение реакции с арсеназо III в сильно-кислой среде (9 – 10 М HCl) позволяет повысить чувствительность метода, а использование метода добавок обеспечивает точность результатов анализа. Диапазон определяемых содержаний циркония — от 0,100 до 100 мг/кг, определению не мешают 10^3 -кратные количества Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и 400-кратные количества Cr^{3+} .

Методика может быть использована для определения остаточных концентраций циркония в сточных водах и продуктах реакции при аналитическом контроле производства линейных альфа-олефинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технические условия (ТУ) 2411-176-05766801–2014. Фракция альфа-олефинов C_6 «Гексен-1». — Нижнекамск, 2014.
2. ТУ 2411-177-05766801–2015. Бутен-1. — Нижнекамск, 2015.
3. ТУ 2411-178-05766801–2015. Фракция альфа-олефинов C_8 «Октен-1». — Нижнекамск, 2015.
4. ТУ 2411-179-05766801–2014. Фракция альфа-олефинов C_{10} «Децен-1». — Нижнекамск, 2014.
5. ТУ 2411-180-05766801–2014. Фракция альфа-олефинов $C_{12} - C_{14}$. — Нижнекамск, 2014.
6. **Брыляков К. П.** Пост-металлоценовые катализаторы полимеризации олефинов / *Успехи химии*. 2007. Т. 76. С. 279.
7. А. с. 1042701. Катализаторы для олигомеризации этилена в высшие альфа-олефины. Опубл. 23.09.1983.
8. **Золотов Ю. А.** Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения. — М.: Высшая школа, 2000. С. 351.
9. DIN EN ISO 11885–1998. Определение 33 элементов в воде методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.
10. **Марченко З.** Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 501 с.
11. **Бабко А. К., Пятницкий И. В.** Количественный анализ. — М.: Высшая школа, 1968. — 494 с.
12. **Сендел Е.** Колориметрические методы определения следов металлов. — М.: Мир, 1964. — 899 с.
13. **Бабко А. К., Пилипенко А. Т.** Общие сведения и аппаратура. — М.: Химия, 1968. — 386 с.
14. **Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Г.** Комплексные соединения в аналитической химии. — М.: Мир, 1975. С. 297.
15. **Гусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М.** Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. — М.: Химия, 1966. С. 410.
16. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. III. — СПб.: НПО «Профессионал», НПО «Мир и Семья», 2004. С. 689.
17. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. II. — СПб.: НПО «Мир и Семья», 2003. С. 797.
18. **Гатиятуллина Л. Я., Бореико Н. П., Ахметова Т. И.** Фотоколориметрическое определение неодима в каучуках и сточной воде / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. № 4. С. 13 – 16.
19. **Саввин С. Б.** Органические реагенты группы арсеназо III. — М.: Атомиздат, 1971. С. 352.
20. **Басаргин Н. Н., Оскотская Э. Р., Симаков П. Е., Розовский Ю. Г.** Концентрирование и спектрофотометрическое определение циркония (IV) при анализе горных пород с применением хелатообразующего сорбента / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75. № 10. С. 14 – 16.
21. **Золотов Ю. А.** Основы аналитической химии. Методы химического анализа. — М.: Высшая школа, 2002. С. 490.
22. ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. — М., 2002. — 23 с.

REFERENCES

1. Technical Specifications (TS) 2411-176-05766801–2014. Fraction of alpha olefins C_6 "Hexene-1". — Nizhnekamsk, 2014 [in Russian].
2. TS 2411-177-05766801–2015. Butene-1. — Nizhnekamsk, 2015 [in Russian].
3. TS 2411-178-05766801–2015. Fraction of alpha olefins C_8 "Octene-1". — Nizhnekamsk, 2015 [in Russian].
4. TS 2411-179-05766801–2014. Fraction of alpha olefins C_{10} "Decene-1". — Nizhnekamsk, 2015 [in Russian].
5. TS 2411-180-05766801–2014. Fraction of alpha olefins $C_{12} - C_{14}$. Nizhnekamsk, 2014 [in Russian].
6. **Bryliakov K. P.** Post-metallocene catalysts for olefin polymerization / *Russ. Chem. Rev.* 2007. Vol. 76. N 3. P. 253 – 277.
7. USSR Inventor's Certificate 1042701. Catalyst for oligomerization of ethylene to alpha olefins [in Russian].
8. **Zolotov Yu. A.** Fundamentals of analytical chemistry. General questions. Separation methods. — Moscow: Vysshaya shkola, 2000. P. 351 [in Russian].
9. DIN EN ISO 11885–1998. Water Quality. Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.
10. Marchenko Z. Photometric determination of elements. — Moscow: Mir, 1971. — 501 p. [in Russian].
11. **Babko A. K., Pyatnitskii I. V.** Quantitative analysis. — Moscow: Vysshaya shkola, 1968. — 494 p. [in Russian].
12. **Sendel E.** Colorimetric methods for determination of traces of metals. — Moscow: Mir, 1964. — 899 p. [in Russian].
13. **Babko A. K., Pilipenko A. T.** General information and apparatus. Moscow: Khimiya, 1968. — 386 p. [in Russian].
14. **Umland F., Janssen A., Thierig D., Wunsch G.** Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern. — Frankfurt am Main, 1971.
15. **Gusev A. I., Tipcova V. G., Ivanov V. M.** A practical guide to analytical chemistry of rare elements. — Moscow: Khimiya, 1966. P. 410 [in Russian].
16. New Handbook of chemist and technologist. Analytical chemistry. Part III. — St. Petersburg: NPO "Professional", NPO "Mir i Sem'ya", 2004. P. 689 [in Russian].
17. New Handbook of chemist and technologist. Analytical chemistry. Part II. — St. Petersburg: NPO "Professional", NPO "Mir i Sem'ya", 2003. P. 797 [in Russian].
18. **Gat'yatullina L. Ya., Borejko N. P., Ahmetova T. I.** Photocolorimetric determination of neodymium in rubber and waste water / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 4. P. 13 – 16 [in Russian].
19. **Savvin S. B.** Organic reagents of arsenazo III group. — Moscow: Atomizdat, 1971. P. 352 [in Russian].
20. **Basargin N. N., Oskotskaya É. R., Simakov P. E., Rozovskii Yu. G.** Concentrating and Spectrophotometric Determination of Zr (IV) in rock analysis using chelating sorbent / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 10. P. 14 – 16 [in Russian].
21. **Zolotov Yu. A.** Fundamentals of analytical chemistry. Methods of chemical analysis. — Moscow: Vysshaya shkola, 2002. P. 490 [in Russian].
22. GOST R ISO 5725–2002. Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. — M., 2002. — 23 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-23-31

УДК (UDC) 620.179.1;620.192.6

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ИЗДЕЛИЙ НОВЫМИ МЕТОДАМИ МУЛЬТИМАСШТАБНОГО АНАЛИЗА НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ*

© Юрий Иванович Головин^{1, 2}, Александр Иванович Тюрин², Дмитрий Юрьевич Головин², Александр Алексеевич Самодуров²

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

² НИИ нанотехнологии и наноматериалов, Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина, г. Тамбов, Россия; e-mail: nano@tsu.tmb.ru

Статья поступила 31 октября 2017 г.

Приведены результаты применения новых методов, средств контроля и диагностики, основанных на компьютерном анализе картин мультимасштабной динамической термографии. В зависимости от размеров инспектируемой области, а также характера, особенностей расположения, ориентации и размеров дефектов использовали различные источники энергии для зондирующего динамического нагрева контролируемого изделия: поток воздуха, сфокусированный лазерный пучок, точечный контакт. Нестационарную тепловую картину контролируемого участка регистрировали тепловизором высокого разрешения и затем анализировали с помощью оригинальных модельных подходов и разработанного специализированного программного обеспечения. Развитие дефектов провоцировали калиброванной локальной силовой нагрузкой с помощью встроенного генератора силы, что давало возможность выявить динамичные (склонные к росту) дефекты, оценить степень их опасности для дальнейшей эксплуатации и остаточный ресурс изделия. Используя предлагаемые методы, можно обнаруживать и количественно характеризовать дефекты различного типа (трещины, расслои, отслоения и деградацию покрытий, дефекты сварки и клеевых соединений, депозиты транспортируемых веществ и др.), размеров (от долей до десятков миллиметров) и расположения в изделии (не только вблизи наружной, но и внутренней поверхности сосудов, трубопроводов, реакторов, цистерн и др.). Разработанные методики позволяют также определять и теплофизические характеристики материала, в частности, коэффициент температуропроводности с точностью лучше чем $\pm 3\%$.

Ключевые слова: термография; тепловизор; неразрушающий контроль; дефекты покрытий; трещины; нестационарная теплопроводность; число Фурье; коэффициенты тепло- и температуропроводности.

NEW METHODS OF THERMOGRAPHIC CONTROL USING MULTI-SCALE ANALYSIS OF NON-STATIONARY THERMAL FIELDS

© Yuriy I. Golovin^{1, 2}, Alexander I. Turin²,
Dmitry Yu. Golovin², Alexander A. Samodurov²

¹ M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia.

² Nanotechnology and Nanomaterials Research Institute, Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia; e-mail: nano@tsu.tmb.ru

* Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-00181) и РФФИ (проект № 17-48-680817).

Submitted October 31, 2017.

A set of new approaches and techniques of non-destructive testing is described and implemented within a unified computer analysis of the patterns of multi-scale dynamic thermography. Depending on the size of the inspected area, nature, location, orientation and size of the defects, various energy sources were used for probe dynamic heating of the controlled article: air flow, focused laser beam, and point contact. The non-stationary thermal picture of the monitored area was recorded with a high resolution thermal imaging device and then analyzed using original model approaches and developed software. A set of discussed approaches allows detecting and quantitative characterizing of the defects of various types, size (from fractions to tens of millimeters) and orientation, including cracks, coating delamination or degradation, welding and glue seams defects, deposits, etc., both at the outer and inner surfaces of tubes, tanks, and reactors, etc. The developed methods provides determination of the thermophysical characteristics of the material, i.e., the thermal diffusivity coefficient with an accuracy better than $\pm 3\%$.

Keywords: thermography; thermal camera; non-destructive testing; coating defects; cracks; non-stationary thermal conductivity; thermal conductivity and diffusivity coefficients.

Растущие требования к повышению надежности и предсказуемости поведения изделий в условиях эксплуатации ставят разнообразные и все более сложные задачи в отношении контроля качества и состояния объекта. Основные задачи технической диагностики можно объединить в четыре большие группы: 1) обнаружение и локализация дефектной зоны; 2) количественная характеристика дефектов; 3) оценка склонности дефектов к развитию и степени опасности для дальнейшей эксплуатации; 4) прогнозирование остаточного ресурса изделия в целом. Обычно подобные задачи решают инспекционными и дефектоскопическими средствами [1 – 5], что делает контроль трудоемким, дорогостоящим и требующим больших временных затрат. Вместе с тем техническую диагностику, контроль, дефектоскопию и оценку степени опасности развития обнаруженных дефектов желательно проводить с использованием ограниченного (в идеале — одного) числа физических принципов, в рамках единой техно-

логической платформы и с помощью одного универсального прибора.

Весьма перспективны динамические термографические методы контроля, которые потенциально имеют ряд преимуществ [6 – 14]. Они обладают большей информативностью и пространственным разрешением, более высокой чувствительностью к неоднородностям, чем стационарные или квазистационарные методы, но требуют более интенсивных источников тепла и высоко разрешающей системы регистрации.

Как известно, нестационарные температурные поля в исследуемом объекте лучше создавать путем кратковременного подвода энергии к интересующей области. Также можно использовать поверхностный нагрев, в частности, обдувание горячим воздухом, импульсное облучение видимым светом или инфракрасным (ИК) излучением.

Методы термографии нестационарных температурных полей, индуцируемых внешними источниками энергии и регистрируемых современными тепловизорами, чувствительными к собственному ИК-излучению объекта в ближнем и среднем диапазоне длин электромагнитных волн (0,78 – 3 и 3 – 50 мкм соответственно [15]), позволяют решать многие задачи технического контроля и диагностики [5 – 10]. Однако в аналитических и компьютерных моделях необходимо учитывать, что любой способ термографического контроля имеет свои особенности.

Цель работы — разработка методов и средств обнаружения дефектов и неоднородностей различных форм и масштабов в металлических и неметаллических изделиях, а также в металлических оболочках с наружным и внутренним защитным или теплоизолирующим покрытием, определение их геометрических размеров и склонности к развитию в условиях эксплуатации.

Использовали методы, основанные на регистрации нестационарных температурных полей

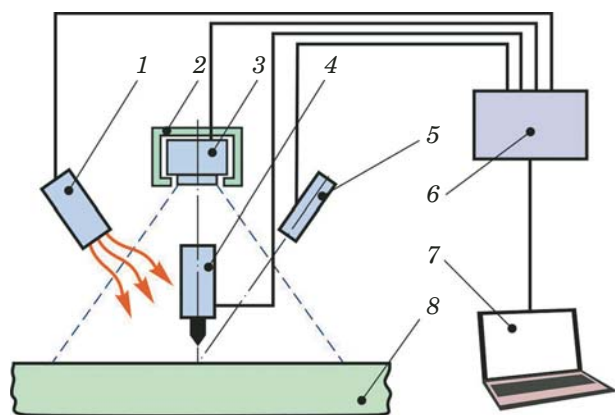


Рис. 1. Схема измерительного комплекса для термографического контроля и диагностики: 1 — генератор однородного потока горячего воздуха; 2 — термостабилизированный или теплоизолирующий бокс; 3 — тепловизор; 4 — устройство для локального контактного нагрева и силового нагружения (индентирования); 5 — лазер; 6 — контроллер; 7 — компьютер; 8 — исследуемый объект

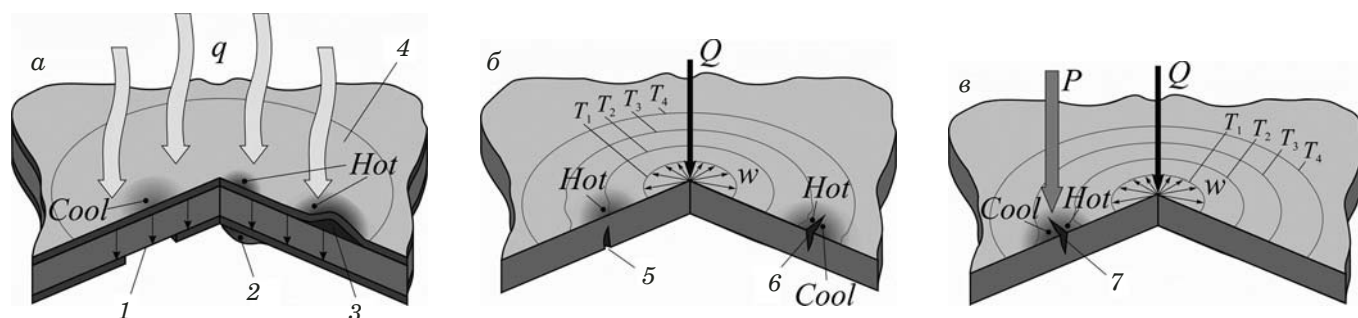


Рис. 2. Схемы нагрева: *a* — однородным распределенным потоком горячего воздуха; *б, в* — локальный (точечный) нагрев, включая инициирование трещины устройством для локального силового нагружения (индентирования) дефектной зоны (*1* — сквозное нарушение внутреннего защитного полимерного покрытия; *2* — локальное полимерное наслоение на внутренней поверхности защитного полимерного покрытия; *3* — отслоение защитного полимерного покрытия на внешней стороне; *4* — область однородного нагрева распределенным потоком горячего воздуха; *5, 6* — несквозные трещины на внутренней и наружной сторонах; *7* — трещина, стимулируемая локальным силовым нагружением; *Q* — тепловой поток; *q* — плотность введенного потока тепла; *w* — плотность потока тепла в изделии; *Hot, Cool* — зоны повышенной и пониженной температур вблизи дефекта; $T_1 - T_4$ — изотермы (показаны концентрическими окружностями); *P* — локальная сила)

на наружной поверхности изделия с помощью ИК-видеосъемки с последующей обработкой цифровых изображений с применением оригинального программного обеспечения. Схема измерительного комплекса приведена на рис. 1.

Нагрев контролируемого объекта осуществляли несколькими способами (рис. 2): в случае больших поверхностей — квазистационарным однородным воздушным потоком ($T_a = 45 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), в случае малых — сфокусированным лазерным пучком или точечным контактом с предварительно нагретым горячим телом.

Цифровое ИК-изображение наружной поверхности получали с помощью тепловизора FLIR A35sc, обладающего наибольшей чувствительностью в диапазоне длин волн $7,5 - 13\text{ мкм}$ (матрица — 320×256 пикселей, угловое разрешение (Instantaneous Field of View — IFOV) — $2,78\text{ мрад}$, порог чувствительности — $\sim 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в диапазоне температур от -20 до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$), частота выводимых и сохраняемых кадров — 60 Гц). Для подавления шумов в матрице камеры (тепловизора) сигнал с каждого пикселя усредняли по нескольким соседним кадрам (от 1 до 60 в зависимости от темпа разогрева).

Установка (см. рис. 1) позволяла получать количественные данные о дефектах в изделии, разделять статические неопасные дефекты и склонные к эволюции динамические, провоцируя рост последних методом локального силового нагружения [16 – 21], оценивать степень опасности дефектов для дальнейшей эксплуатации и остаточный ресурс изделия, а также определять теплофизические характеристики материалов.

Чтобы исключить ложные локальные неоднородности в яркости ИК-изображения, обусловленные различиями в излучательной способно-

сти отдельных участков контролируемой поверхности, из сигнала, получаемого с каждого пикселя матрицы в процессе нагрева (T_h), вычитали сигнал (T_0) до начала нагрева. Разницу температур $T = T_h - T_0$ в дальнейшем анализировали.

Решения уравнения нестационарной теплопередачи для каждого типа задачи и краевых условий сопоставляли с результатами эксперимента, используя метод регрессии [22].

На рис. 3 представлена видеограмма кинетики разогрева, получаемая тепловизионной системой.

Тепловая дефектоскопия и контроль изделий с помощью обдува потоком горячего воздуха

Контроль изделий больших размеров (трубопроводов, химических реакторов, цистерн и др.) требует специфических методов, которые можно применять как в полевых, так и заводских условиях. С помощью таких методов обнаруживают и локализируют дефектные зоны, характеризуют дефекты количественно, определяют степень их опасности для дальнейшей эксплуатации, оценивают остаточный ресурс. Другими словами, такие методы многофункциональны и мультимасштабны [23, 24].

Стальные сосуды емкостью 1 м^3 с теплоизоляционным (или защитным) слоем на недоступной для оптического контроля стороне обдували горячим воздухом. Динамическое ИК-изображение регистрировали высокоразрешающим тепловизором.

Изначально сосуд и находящаяся в нем вода либо воздух находились в тепловом равновесии с

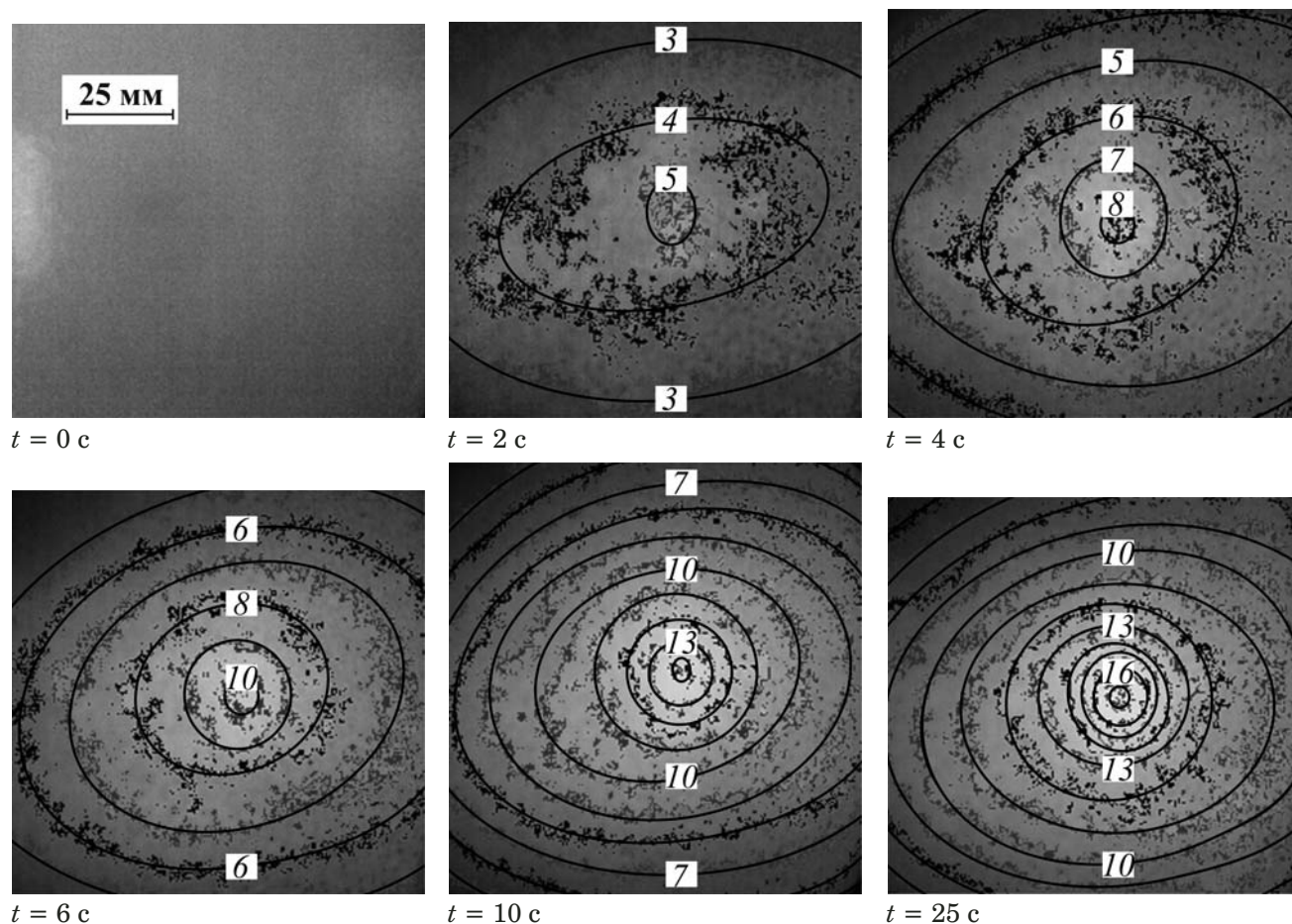


Рис. 3. Видеограмма кинетики разогрева стенки стального сосуда (толщина 1 мм) с локализованным полимерным депозитом в виде диска (радиус 8 и толщина 1 мм) на внутренней поверхности потоком горячего воздуха (точками показаны первичные экспериментальные данные с матрицы тепловизора, относящиеся к изотерме с целым числом градусов ($\pm 0,2^\circ\text{C}$), линиями — сглаженные аппроксимации, цифрами — температуры локального нагрева в данный момент времени относительно температуры до начала обдува)

окружающей средой при температуре $T_0 = 20^\circ\text{C}$. В нулевой момент времени наружную сторону стенки сосуда начинали обдувать потоком горячего воздуха с температурой T_x , отличающейся от T_0 на величину $\Delta T_a = T_a - T_0$. Нестационарное температурное поле с наружной стороны оболочки регистрировали тепловизионной видеокамерой.

На интервалах времени, существенно превышающих характерные интервалы Фурье $\tau_i = \delta_i^2 / \chi_i$, где δ_i и χ_i — толщина и теплопроводность i -го слоя, нестационарную задачу теплопередачи через двуслойную стенку можно рассмотреть в квазистационарном приближении, считая тепловой поток внутри каждого слоя установившимся, а зависимость температуры от координаты — линейной. Также полагали, что тепловое сопротивление металлического слоя δ_m / λ_m , где δ_m и λ_m — его толщина и теплопроводность, много меньше такового на границах с внешними средами (α_i^{-1}), а температуру T внутри него мож-

но считать независимой от координаты вдоль направления теплового потока. В этом приближении уравнение теплового баланса системы имеет следующий вид:

$$\alpha_a (\Delta T_a - T) - c_m \frac{dT}{dt} = c_r \frac{d[(T + T_r)/2]}{dt} + \alpha_w T_r = q_s, \quad (1)$$

где α_a и α_w — коэффициенты теплоотдачи на внешних границах для воздуха и воды соответственно; c_m и c_r — теплоемкости для металлического и теплоизоляционного слоев; T_r — температура теплоизолирующего слоя на границе с водой; q_s — плотность теплового потока на границе металлического и теплоизолирующего слоев.

Пренебрегая теплом, поглощенным теплоизолирующим слоем, и, следовательно, избавля-

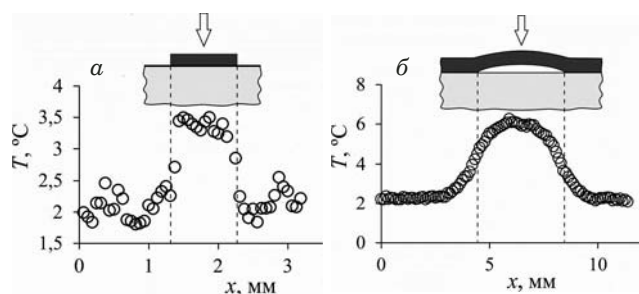


Рис. 4. Температурные профили для наружной металлической поверхности с локальным полимерным покрытием (а) и отслоением защитного покрытия (б) (пунктиром показаны линейные размеры дефекта, на врезках — схемы рассматриваемых случаев, стрелкой — направление потока теплого воздуха)

ясь от члена, пропорционального c_r , принимая $\lambda_r/\delta_r(T - T_r) = \alpha_w T_r$, получаем:

$$T = B \exp\left(-\frac{\alpha_a + \alpha_w}{1 + \text{Bi}_r} \frac{t}{c_m}\right) + \frac{\Delta T_a}{1 + (\alpha_w/\alpha_a)/(1 + \text{Bi}_r)}, \quad (2)$$

где $\text{Bi}_r = \alpha_w \delta_r/\lambda_r$ — число Био для границы с водой; B — константа (при отсутствии теплоизолирующего слоя решение (2), соответствующее $\text{Bi}_r = 0$, остается корректным).

Выделили три характерных интервала времени: τ_1 — соответствует прохождению тепловой волны сквозь металлическую оболочку во внутренний теплоизолирующий слой в нормальном направлении, составляет $\sim 0,1$ с для стальной стенки толщиной $\delta_m = 1$ мм; τ_2 — определяется перераспределением тепла в латеральном направлении в материале стенки на масштабах, сопоставимых с характерным латеральным размером дефекта δ_d , ограничивает сверху интервал времени между началом теплового импульса и оптимальным моментом регистрации распределения температуры в случае, если требуются данные не только о наличии, но и геометрии дефекта; τ_3 — обусловлено размером области подвода тепла от внешнего нагревателя; при времени нагрева $t_h > \tau_3$ существенную роль начинает играть латеральный отток тепла из исследуемой области в окружающие холодные сектора оболочки, что искажает тепловую картину, снижает эффективность нагрева и влечет за собой необходимость использования более мощных источников энергии. Применительно к стальной оболочке τ_3 составляет ~ 100 и ~ 1000 с для областей однородного нагрева радиусами 30 и 100 мм.

При текущем времени t , превышающем τ_1 в несколько раз, пространственное разрешение изображения дефекта на термограмме становится сравнимым с толщиной металлической стенки. В дальнейшем яркость изображения растет, асимптотически приближаясь к некоторому пре-

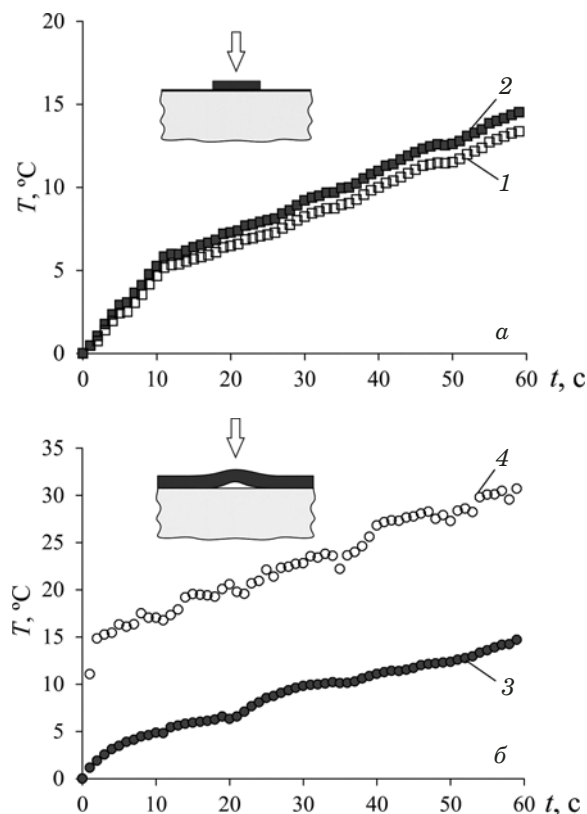


Рис. 5. Временные зависимости температуры нагрева наружной поверхности металлической оболочки: а — без дефектов (1) и с локальным полимерным депозитом (2); б — с однородным полимерным защитным слоем (3) и с отслоением защитного полимерного покрытия (4)

делу, зависящему от размера дефекта (время τ_2), а контрастность падает. При приближении t к τ_3 тепловая картина начинает дополнительно искажаться из-за латерального отвода тепла из обогреваемой области.

Контроль наружной поверхности оболочки. Исследовали стальную пластину (оболочку) толщиной 2 мм, локально ламинированную поливинилхлоридной пленкой толщиной 50 мкм и размером $1 \times 1,5$ мм. Так как тепло- и температуропроводность любого полимерного покрытия (пленка, краска) на 1,5 – 2 порядка меньше, чем металлической стенки, покрытие создает существенное тепловое сопротивление нормальному потоку тепла. Латеральным потоком тепла в пленке в данном случае можно пренебречь. Подвод тепла осуществляли потоком теплого воздуха (температура $T_a = 45^\circ\text{C}$).

На рис. 4, а показан профиль температуры вдоль короткой оси депозита после нагревания в течение 10 с. Видно, что скачкообразный переход от «холодной» к «горячей» области на тепловом изображении занимает 2 – 3 пикселя (около 100 мкм, каждая точка на графике соответствует одному пикселю на ИК-изображении).

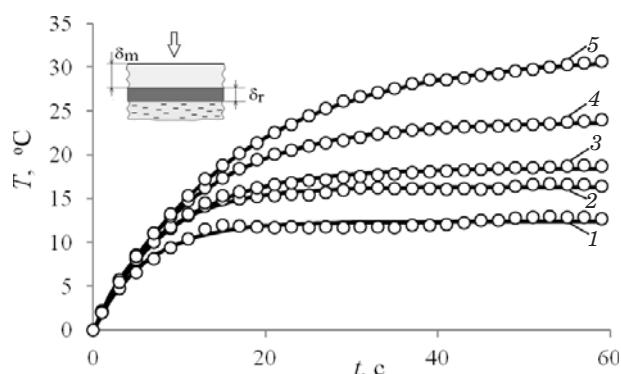


Рис. 6. Временные зависимости температуры нагрева наружной стороны металлической стенки (показаны кружками) и их аппроксимации экспоненциальными функциями (сплошные линии) при толщинах теплоизоляционного слоя δ_r на внутренней стороне 0 (1), 60 (2), 120 (3), 240 (4) и 480 мкм (5) (на врезке показана схема рассматриваемого случая, стрелкой — направление потока теплого воздуха)

Отслоение защитного полимерного покрытия на наружной стороне оболочки (см. рис. 4, б) создает дополнительное тепловое сопротивление потоку тепла вследствие образования тонкой воздушной прослойки, в которой конвективный теплоперенос не эффективен, а теплопроводность воздуха как минимум на порядок меньше, чем у покрытия.

Локальное отслоение (радиус 2 мм) создавали методом индентирования пленки [16 – 19], нанесенной на металлическую подложку. Нагрев осуществляли потоком теплого воздуха температурой $T_a = 65^\circ\text{C}$. Вследствие переменной толщины воздушной прослойки, плавно сходящей к нулю на периферии дефекта, четкие границы объекта отсутствуют, что повлияло на распределение температуры после нагревания в течение 10 с.

Кинетика локального нагрева наружной поверхности оболочки для различных случаев расположения дефекта показана на рис. 5. Видно, что оптимальное время нагрева для выявления дефектов составляет 2 – 3 с (при такой продолжительности тепловой контраст в области дефекта достигает величины, достаточной для количественного анализа). При меньшем времени локальный нагрев поверхности недостаточен для уверенной регистрации тепловизором, а при большем — медленный рост нагрева существенно не влияет на выявляемость дефекта, но снижает производительность контроля.

Контроль внутренней поверхности оболочки. Исследовали ламинированную теплоизоляционным полимерным покрытием внутреннюю поверхность металлической емкости с водой (объем 100 л) из углеродистой конструкционной стали толщиной $\delta_m = 1$ мм. Нагрев осуществляли

квазистационарным однородным воздушным потоком.

На рис. 6 показана кинетика роста температуры внешней стороны емкости, обдуваемой воздухом температурой $T_a = 150^\circ\text{C}$, при разной толщине теплоизоляционного слоя δ_r .

Экспериментальные зависимости аппроксимировали функциями вида $T = A - B \exp(-Dt)$. Из (2) следует

$$A = \frac{\Delta T_a}{1 + (\alpha_w / \alpha_a) / (1 + \text{Bi}_r)},$$

$$D = [\alpha_a + \alpha_w / (1 + \text{Bi}_r)] / c_m.$$

Хорошее совпадение экспериментальных данных с результатами аппроксимации позволяет при известных параметрах потока воздуха (T_a, α_a) и теплофизических характеристиках материалов из кинетики нагрева наружной поверхности находить значения толщины металлического и неметаллического слоев стенки. Так, минимально определяемая толщина диэлектрического внутреннего слоя (или ее вариации) составила 30 – 50 мкм.

В случае пренебрежимо малой теплопроводности покрытия с дефектом в виде диска радиусом $\delta_d > \delta_m$ и постоянной температуры жидкости, контактирующей со стенкой емкости, температурный контраст изображения можно оценить в приближении одномерной задачи [26]). При $t > \tau_1$ температура ИК-изображения бездефектной области линейно растет со временем по закону:

$$T_\infty \approx T_0(\text{Fo} + 1/3),$$

где $T_0 = q\delta_m / \lambda_m$; $\text{Fo} = \chi_m t / \delta_m^2 = t / \tau_1$ — число Фурье; χ_m — температуропроводность металлического слоя; q — плотность подводимого теплового потока.

Для максимальной температуры в центре дефекта имеем:

$$T_c \approx q / \alpha_w [1 - \exp(-\text{Bi}_m \text{Fo})],$$

где $\text{Bi}_m = \alpha_w \delta_m / \lambda_m$ — число Био; α_w — коэффициент теплоотдачи на границе стенка — вода.

Для $\tau_1 \ll t \ll \tau_1 / \text{Bi}_m$ разность температур $T_d = T_\infty - T_c \approx q \alpha_w \delta_m^2 / 2 \lambda_m^2 \text{Fo}^2 = T_0 \text{Bi}_m \text{Fo}^2 / 2$.

При приближении t к τ_2 тепловое изображение начинает размываться. Для оценки кинетики процесса использовали решение задачи о бесконечном цилиндре [26], на образующей которого происходит теплообмен со средой, имеющей температуру, линейно растущую во времени. Для

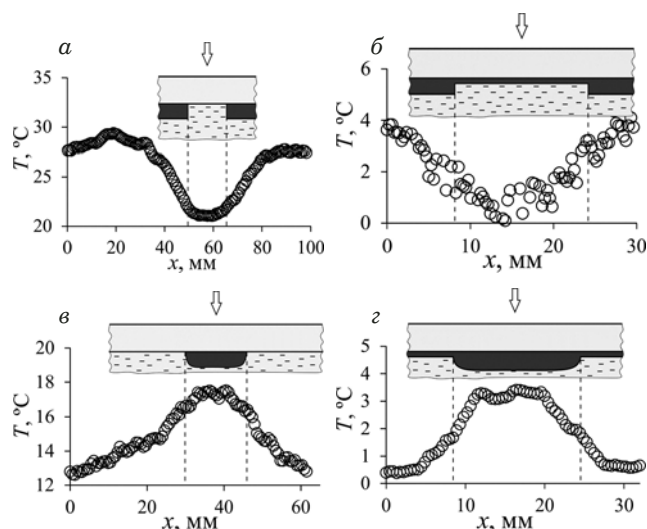


Рис. 7. Температурные профили для внутренней поверхности стальной оболочки со сквозным нарушением защитного полимерного покрытия (а), с неполным нарушением (частичным повреждением) защитного покрытия (б), с нарушением внутренней поверхности в виде наслоения полимерного покрытия толщиной 1 мм (в), с локальным полимерным наслоением толщиной 2 мм на внутренней поверхности защитного покрытия (г) (пунктиром показаны линейные размеры дефекта, на врезках — схемы рассматриваемых случаев, стрелка — направление потока теплого воздуха)

$t > \tau_2/20$ решение на оси цилиндра с точностью лучше 1 % можно упростить до

$$T_d \approx k\delta_d^2 / \chi_m \cdot 0,75[1 - \exp(-1,58Fo_{lat})], \quad (3)$$

где k — скорость изменения температуры среды, а

$$Fo_{lat} = \chi_m t / \delta_d^2 = t/\tau_2. \quad (4)$$

Нелинейный рост эффективной разности температур учитывали умножением решения (3), полученного в одномерном приближении, на T_d/kt . Несмотря на то что такая оценка — весьма грубое приближение, для $Fo_{lat} < 1 - 2$ она дает хорошее совпадение с экспериментальными данными.

На рис. 7 приведены температурные профили для исследуемых типов дефектов защитного полимерного покрытия на внутренней поверхности (радиус $\delta_d = 8$ мм) при нагреве металлической оболочки воздушным потоком ($T_a = 150$ °C).

Наблюдаемую ширину размытия границ изображения дефекта в зависимости от времени оценивали по величине $\text{grad}(T)$, полученного с использованием линейной регрессии экспериментальных данных вблизи проекции границы дефекта на внешнюю сторону.

На рис. 8 представлены временные зависимости разности температур в центре дефекта и

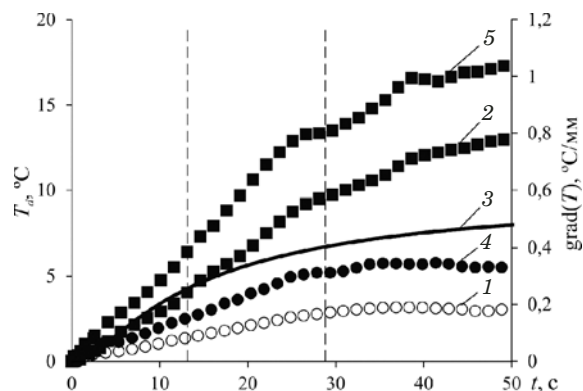


Рис. 8. Временные зависимости T_d (1, 2) и $\text{grad}(T)$ (4, 5) при радиусах дефекта 3 и 8 мм соответственно; 3 — теоретическая кривая в соответствии с математической моделью, учитывающей нелинейный рост T_d (оптимальная длительность нагрева — интервал между пунктирными линиями)

на бесконечности T_d и $\text{grad}(T)$. Видно, что начиная с некоторого времени (порядка τ_2), T_d и $\text{grad}(T)$ растут практически синхронно.

Для оптимизации производительности и чувствительности предлагаемого метода при выборе длительности регистрации следует принимать во внимание следующее. Несмотря на общий рост температуры во всей нагреваемой области скорость изменения T_d уменьшается с течением времени. С некоторого момента ширина границы, выраженная в абсолютных значениях T_d , практически перестает зависеть от времени, а нормированная на максимальную температуру в поле зрения тепловизора — даже начинает падать. Учитывая, что увеличение времени нагрева требует дополнительной энергии и времени, следует выбирать минимально необходимую длительность измерения t_m , которая определяется желаемым уровнем надежности обнаружения дефекта и реальным уровнем флуктуаций ИК-изображения, зависящим от шума самой камеры, временной и пространственной неоднородности внешнего теплового потока, неоднородности излучательных свойств поверхности, алгоритмов усреднения и фильтрации данных и других факторов. Поскольку при длительности, соответствующей $Fo_{lat} \gg 1$, T_d сильно зависит от размера дефекта и слабо — от времени, тепловые характеристики системы определяют минимальный размер потенциально выявляемых дефектов. Необходимое для этого время можно оценить из $Bi \cdot Fo$ (в нашем случае $\sim 2 - 3$ с).

Применимость метода лимитирует число $Bi_a = \alpha \delta_r / \lambda_r$ (δ_r и λ_r — толщина и теплопроводность теплоизоляционного слоя), включающее параметры покрытия и границы раздела стенки с воздухом. При $Bi_a \gg 1$ эффективность метода снижается пропорционально числу Био. В этом

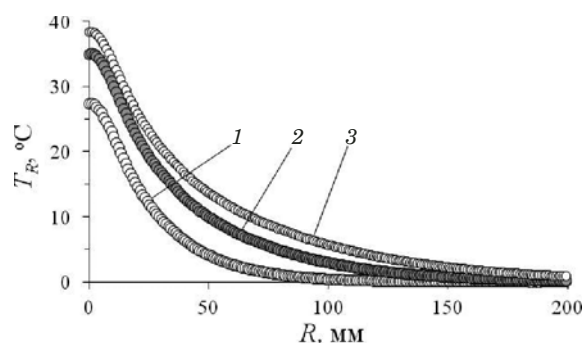


Рис. 9. Радиальное распределение температуры T_R в бездефектной области через 10 (1), 30 (2) и 60 с (3) после начала нагрева

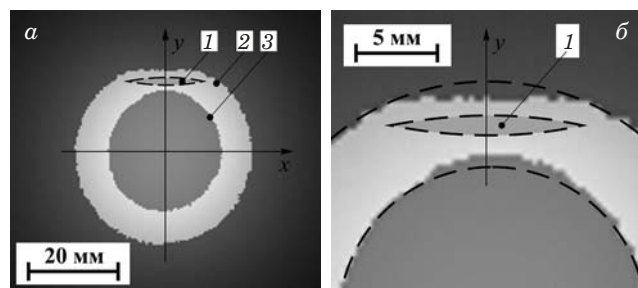


Рис. 10. Картина теплового поля в окрестности локального нагрева стальной оболочки с внутренней несквозной трещиной (а) и в увеличенном масштабе (б) (1 — трещина; 2, 3 — $T = 15$ и 20 °C)

случае можно использовать горячий жидкий теплоноситель и обдув воздухом комнатной температуры.

Контроль изделий с помощью точечного нагрева

Использовали компьютерный анализ нестационарной тепловой картины, создаваемой внешним точечным (диаметр 1 – 3 мм) источником энергии. Средством локального нагрева может быть: сфокусированный лазерный пучок, контакт с предварительно разогретым заостренным металлическим стержнем, «точечный» контактный электрический или вихревой источник джоулевого тепла (в электропроводящих изделиях). Такой источник тепла создает в бездефектном контролируемом изделии радиально симметричную тепловую волну, регистрируемую тепловизором.

Положение концентрических круговых изотерм во времени с высокой точностью можно установить путем усреднения информации с большого числа пикселей матрицы тепловизора, лежащих на одном и том же расстоянии от центра изображения пятна нагрева. Наличие дефектов приводит к отклонению формы изотерм от

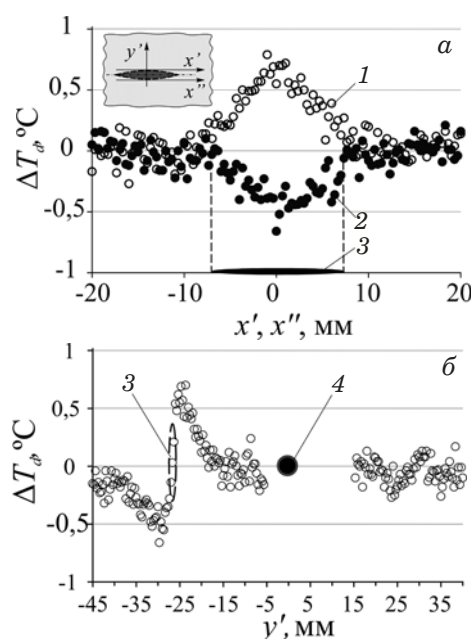


Рис. 11. Температурные профили вдоль осей x' , x'' (а) и y' (б) после разогрева локальным источником тепла металлической оболочки с несквозной трещиной на внутренней стороне (1, 2 — перед и после трещины; 3, 4 — положения трещины и пятна локального нагрева)

окружностей, что и является диагностическим признаком.

Исследовали металлическую емкость (объем 1 м^3) из малоуглеродистой конструкционной стали Ст3 толщиной 3 мм. Нагрев создавали лазером мощностью 10 Вт (длина волны 450 нм) с регулируемой длительностью импульса или посредством контакта с предварительно разогретым (до 150 °C) заостренным медным стержнем. Установили, что в однородном материале или многослойной бездефектной оболочке изотермы действительно могут быть с высокой точностью аппроксимированы концентрическими окружностями.

Радиальное распределение температуры T_R в бездефектной области представлено на рис. 9 (R — расстояние до точки нагрева).

При наличии дефектов в их окрестности наблюдаются искажения концентрических изотерм. На рис. 10 показана мгновенная картина изотерм в области, содержащей несквозную поперечную трещину длиной $L = 15$ мм на тыльной (по отношению к расположению тепловизора) поверхности стенки. Видно, что концентрические изотермы имеют изгиб наружу ($T = 20$ °C) и к центру ($T = 15$ °C), что обусловлено влиянием трещины, которая вносит дополнительное термическое сопротивление распространению тепла (ближний к источнику тепла край трещины приобретает несколько большую температуру относительно без-

дефектной области на том же расстоянии от источника, а дальний — меньшую).

Вычитание усредненной по углу φ температуры T_R , соответствующей бездефектной области, из матрицы дефектного участка T дает возможность обнаруживать вариации температурного поля ΔT_d гораздо меньших дефектов, чем при визуальной инспекции. На рис. 11 показаны распределения локальной дифференциальной температуры нагрева ΔT_d , обусловленной наличием дефекта — несквозной трещины длиной $L = 15$ мм на тыльной поверхности стенки, в двух взаимно перпендикулярных направлениях (см. врезку, рис. 11, а).

Максимальный перепад температур $\Delta T_{\max}$ между наиболее и наименее нагретыми областями в зоне залегания трещины зависит от ее длины, относительной глубины (по отношению к толщине стенки), а также угла φ между ее длинной осью и направлением на точечный источник тепла и расстояния до него R (рис. 12). В наиболее благоприятных условиях ($\Delta T_{\max}$ в зоне расположения дефекта в три раза превышает шум) используемый метод позволяет обнаруживать и характеризовать трещины длиной порядка 1 мм.

Если нагревательный стержень снабдить острым наконечником (например, алмазным индентором) и механическим приводом [16, 17, 20], то с их помощью можно локально нагружать дефектную область и стимулировать развитие трещины, фиксируя рост ее длины или глубины по увеличению максимального перепада температур в ее окрестности при повторном тепловом контроле. При этом сила P , необходимая для провоцирования роста дефекта, — мера опасности разрушения и остаточного ресурса конструкции.

Помимо контроля дефектности определяли и теплофизические характеристики объекта. Скорость распространения тепловой волны от точки нагрева (в пренебрежении теплообменом с окружающей средой, что оправдано при достаточно динамичном нагреве) зависит только от коэффициента температуропроводности материала стенки χ (или эффективного коэффициента температуропроводности композита).

Зависимость температуры T от времени t и расстояния R при нагреве пластины толщиной δ_m заданным тепловым потоком Q , распространяющимся из пятна радиуса R_0 на бесконечность [26], можно оценить как

$$T = \frac{Q}{4\pi\lambda\delta_m} \ln \frac{4\chi t}{\gamma R^2} + O\left(\frac{R_0^2}{\chi t}\right), \quad (5)$$

где $\gamma \approx 0,5772$ — постоянная Эйлера; $O(R_0^2/\chi t)$ — учитывает конечный размер пятна нагрева (при

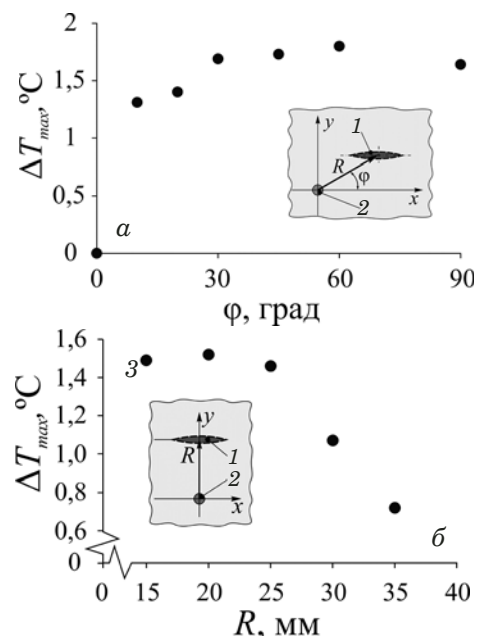


Рис. 12. Зависимость $\Delta T_{\max}$ (наружная сторона металлической стенки) в окрестности трещины от угла φ между направлением длинной оси дефекта и радиус-вектором, проведенным к его центру от пятна локального нагрева (а), и R (б) (1 — трещина; 2 — пятно локального нагрева)

достаточно большом t вторым членом уравнения можно пренебречь).

Фиксируя температуру в некоторой заранее выбранной (референтной) точке $T_1(R_1, t_1)$ и отношение температур в ней и искомой точке $T_2(R_2, t_2)$, подставляя $\beta = T_2(R_2, t_2)/T_1(R_1, t_1)$ в (5) получаем

$$\beta \ln \frac{4\chi t_1}{\gamma R_1^2} = \ln \frac{4\chi t_2}{\gamma R_2^2}.$$

Откуда

$$\chi = \frac{\gamma}{4} \left[\frac{R_2^2}{t_2} \left(\frac{R_1^2}{t_1} \right)^{-\beta} \right]^{\frac{1}{1-\beta}}. \quad (6)$$

Таким образом, алгоритм определения χ следующий: 1) для нескольких t от начала нагрева

Коэффициент температуропроводности χ , мм²/с (референтная точка: $R_1 = 7$ мм, $t_1 = 60$ с, $T_1 = 33,57$ °C)

Температура T_2 , °C	Время от начала нагрева t_2 , с		
	10	20	30
14	13,06	12,84	12,62
16	12,73	12,57	12,22
18	12,59	12,50	12,09
20	12,58	12,65	12,14
22	12,30	12,88	12,29

определяем центр осесимметричного распределения температур, усредняем температуры по углу φ и строим зависимость T_R от расстояния R до центра для каждого выбранного значения t (возможно, с предварительным усреднением нескольких кадров); 2) референтную точку выбираем при максимальном t (например, $t = 60$ с) и расстоянии большем радиуса пятна нагрева; 3) выбираем значение отношения искомой T_2 и референтной T_1 (оптимально $\beta \approx 0,5$); 4) при некотором заданном t_2 находим расстояние R_2 до точки с температурой T_2 ; 5) по формуле (6) вычисляем χ .

В таблице приведены рассчитанные значения коэффициента температуропроводности χ для случая импульсного точечного нагрева. Видно, что χ слабо зависит от заданных t_2 и R_2 . Среднее значение $\chi_m = 12,54 \pm 0,27$ мм²/с совпадает с табличными данными для малоуглеродистых сталей (среднеквадратичное отклонение составляет всего 2 %). Варьирование величины T_1 в некоторых разумных пределах также практически не влияет на результат. Учитывая, что $\lambda = \chi \rho c_m$, а плотность ρ и удельная теплоемкость c_m материала обычно известны, знание χ дает возможность определить λ . Так, для стали Ст3 ($\rho = 7870$ кг/м³, $c_m = 0,486$ кДж/кг · К) при $\chi_m = 12,54$ мм²/с значение $\lambda = 48$ Вт/(м · °С) (совпадает с табличным).

Таким образом, предложенные методы позволяют осуществлять контроль состояния оболочных и листовых изделий (сосудов, трубопроводов, реакторов, элементов фюзеляжа летательных аппаратов и др.) с покрытиями и без, определять теплофизические характеристики материалов. Они дают возможность выявлять дефекты покрытий и основного материала не только на наружной стороне оболочки, но и на внутренней, недоступной для прямого визуального инспектирования. Разработанные методы также позволяют проводить мультимасштабные исследования, регистрировать и характеризовать дефекты размерами от десятков микрометров. Приложение локальной силовой нагрузки с повторной термографией дефектной зоны дает возможность выявлять опасные дефекты и определять степень опасности их последующего развития, а также оценивать остаточный ресурс и возможность дальнейшей эксплуатации изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клюев В. В., Артемов Б. В., Матвеев В. И. Состояние и развитие методов технической диагностики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 4. С. 73 – 78.
2. Клюев В. В., Артемьев Б. В. О развитии неразрушающего контроля и технической диагностики в России / Контроль. Диагностика. 2014. № 3. С. 45 – 60.
3. Труханов В. М., Клюев В. В. Надежность, испытания, прогнозирование ресурса на этапе создания сложной техники. — М.: Спектр, 2014. — 312 с.
4. Махутов Н. А. Базовые характеристики конструкционных материалов при комплексной оценке прочности, ресурса и живучести опасных объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 62 – 70.
5. Ibarra-Castanedo C., Maldague X. Infrared Thermography / In Handbook of Technical Diagnostics: Fundamentals and Application to Structures and Systems. — Berlin: Springer-Verlag, 2013. P. 175 – 220.
6. Вавилов В. П. Инфракрасная термография и тепловой контроль. — М.: Спектр, 2009. — 544 с.
7. Oswald-Tranta B. Thermo-inductive crack detection / Non-destructive Testing and Evaluation. 2007. Vol. 22. N 2 – 3. P. 137 – 153.
8. Vavilov V. P., Burleigh D. D. Review of pulsed thermal NDT: Physical principles, theory and data processing / NDT & E International. 2015. Vol. 73. P. 28 – 52.
9. Balageas D., Maldague X., Burleigh D., Vavilov V., Oswald-Tranta B., Roche J.-M., Pradere C., Carlomagno G. Thermal (IR) and other NDT techniques for improved material inspection / Journal of nondestructive evaluation. 2016. Vol. 35. P. 18.
10. Gao B., Woo W., Tian G. Electromagnetic thermography non-destructive evaluation: Physics-based modeling and pattern mining / Scientific Reports. 2016. Vol. 6. P. 25480.
11. Абрамова Е. В. Тепловой контроль в экспертизе промышленной безопасности / Контроль. Диагностика. 2014. № 3. С. 93 – 95.
12. Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Golovin D. Yu., Samodurov A. A. Electric Thermal Inspection of Metal Sheets / Technical Physics Letters. 2017. Vol. 43. N 10. P. 899 – 901.
13. Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Golovin D. Yu., Samodurov A. A. Non-stationary thermal flaw detection of coatings of the outer and inner surfaces of metal shells / Technical Physics Letters. 2017. Vol. 43. N 12. P. 1128 – 1131.
14. Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Golovin D. Yu., Samodurov A. A. Characterization of metal shells with backside coating using non-stationary thermography / Russian Physics Journal. Vol. 60. N 12. P. 180 – 181.
15. ISO 20473. Optics and photonics — Spectral bands. 2007. — 10 p.
16. Головин Ю. И. Наноиндентирование и его возможности. — М.: Машиностроение, 2009. — 312 с.
17. Головин Ю. И. Наноиндентирование как средство комплексной оценки физико-механических свойств материалов в субмикрорежимах (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 1. С. 45 – 59.
18. Golovin Yu. I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: a review / Physics of the Solid State. 2008. Vol. 50. N 12. P. 2205 – 2236.
19. Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Aslanyan E. G., Pirozhkova T. S., Vasyukov V. M. The physical and mechanical properties and local deformation micromechanisms in materials with different dependence of hardness on the depth of print / Physics of the Solid State. 2017. Vol. 59. N 9. P. 1803 – 1811.
20. Viktorov S. D., Kochanov A. N., Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Shuklinov A. V., Shuvarin I. A., Pirozhkova T. S. Micro- and nano-indentation approach to strength and deformation characteristics of minerals / Journal of Mining Science. 2014. Vol. 50. N 4. P. 652 – 659.
21. Golovin Yu. I., Tyurin A. I. Dynamics and micromechanisms of the deformation of ionic crystals in pulsed microindentation / Physics of the Solid State. 1996. Vol. 38. N 6. P. 1000 – 1003.
22. Шубочкин А. Е. К вопросу о формализации образов дефектов посредством регрессионной фильтрации / Контроль. Диагностика. 2014. N 9. С. 25 – 30.
23. Синев А. И., Морозов А. К., Братчиков Д. Ю. Дефектоскопия магистральных трубопроводов в реальном времени / Территория Нефтегаз. 2010. № 11. С. 34 – 35.
24. Гумеров А. Г., Медведев А. П., Худякова Л. П., Фаритов А. Т., Рождественский Ю. Г. Концепция развития

системы технического диагностирования промышленных трубопроводов / Нефтяное хозяйство. 2005. № 1. С. 78 – 83.

25. **Михеев М. А., Михеева И. М.** Основы теплопередачи. Изд. 2-е, стереотип. — М.: Энергия, 1977. — 344 с.
26. **Carlsaw H. C., Jaeger J. C.** Conduction of Heat in Solids. — Oxford University Press, 1959. — 510 p.

REFERENCES

1. **Klyuev V. V., Artemov B. V., Matveev V. I.** Update status and development of the methods for technical diagnostics / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 4. P. 73 – 78 [in Russian].
2. **Klyuev V. V., Artem'ev B. V.** On the question of non-destructive testing and technical diagnostics in Russia / *Kontrol'. Diagn.* 2014. N 3. P. 45 – 60 [in Russian].
3. **Trukhanov V. M., Klyuev V. V.** Reliability, testing, resource forecasting at the stage of complex technology creation. — Moscow: Spektr, 2014. — 312 p. [in Russian].
4. **Makhutov N. A.** Basic characteristics of structural materials in integrated assessment of strength, resource and survivability of dangerous installations / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. P. 62 – 70.
5. **Ibarra-Castanedo C., Maldague X.** Infrared Thermography / In *Handbook of Technical Diagnostics: Fundamentals and Application to Structures and Systems.* — Berlin: Springer-Verlag, 2013. P. 175 – 220.
6. **Vavilov V. P.** Infrared thermography and thermal control. — Moscow: Spektr, 2009. — 544 p. [in Russian].
7. **Oswald-Tranta B.** Thermo-inductive crack detection / *Non-destructive Testing and Evaluation.* 2007. Vol. 22. N 2 – 3. P. 137 – 153.
8. **Vavilov V. P., Burleigh D. D.** Review of pulsed thermal NDT: Physical principles, theory and data processing / *NDT & E International.* 2015. Vol. 73. P. 28 – 52.
9. **Balageas D., Maldague X., Burleigh D., Vavilov V., Oswald-Tranta B., Roche J.-M., Pradere C., Carlomagno G.** Thermal (IR) and other NDT techniques for improved material inspection / *Journal of nondestructive evaluation.* 2016. Vol. 35. P. 18.
10. **Gao B., Woo W., Tian G.** Electromagnetic thermography non-destructive evaluation: Physics-based modeling and pattern mining / *Scientific Reports.* 2016. Vol. 6. P. 25480.
11. **Abramova E. V.** Thermal control in industry safety expertise / *Kontrol'. Diagn.* 2014. N 3. P. 93 – 95 [in Russian].
12. **Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Golovin D. Yu., Samodurov A. A.** Electric Thermal Inspection of Metal Sheets / *Technical Physics Letters.* 2017. Vol. 43. N 10. P. 899 – 901.
13. **Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Golovin D. Yu., Samodurov A. A.** Non-stationary thermal flaw detection of coatings of the outer and inner surfaces of metal shells / *Technical Physics Letters.* 2017. Vol. 43. N 12. P. 1128 – 1131.
14. **Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Golovin D. Yu., Samodurov A. A.** Characterization of metal shells with backside coating using non-stationary thermography / *Russian Physics Journal.* Vol. 60. N 12. P. 180 – 181.
15. **ISO 20473.** Optics and photonics — Spectral bands. 2007. — 10 p.
16. **Golovin Yu. I.** Nanoindentation and its capabilities. — Moscow: Mashinostroenie, 2009. — 312 p. [in Russian].
17. **Golovin Yu. I.** Nanoindentation as an instrument for integrated evaluation of physicomechanical properties of materials in submicrovolumes (a review) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 1. P. 45 – 59.
18. **Golovin Yu. I.** Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: a review / *Physics of the Solid State.* 2008. Vol. 50. N 12. P. 2205 – 2236.
19. **Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Aslanyan E. G., Pirozhkova T. S., Vasyukov V. M.** The physical and mechanical properties and local deformation micromechanisms in materials with different dependence of hardness on the depth of print / *Physics of the Solid State.* 2017. Vol. 59. N 9. P. 1803 – 1811.
20. **Viktorov S. D., Kochanov A. N., Golovin Yu. I., Tyurin A. I., Shuklinov A. V., Shuvarin I. A., Pirozhkova T. S.** Micro- and nano-indentation approach to strength and deformation characteristics of minerals / *Journal of Mining Science.* 2014. Vol. 50. N 4. P. 652 – 659.
21. **Golovin Yu. I., Tyurin A. I.** Dynamics and micromechanisms of the deformation of ionic crystals in pulsed microindentation / *Physics of the Solid State.* 1996. Vol. 38. N 6. P. 1000 – 1003.
22. **Shubochkin A. E.** The question of formalization images of defects through regression filter / *Kontrol'. Diagn.* 2014. N 9. P. 25 – 30 [in Russian].
23. **Sinev A. I., Morozov A. K., Bratchikov D. Yu.** Flaw detection of main pipelines in real time / *Terr. Neftegaz.* 2010. N 11. P. 34 – 35 [in Russian].
24. **Gumerov A. G., Medvedev A. P., Khudyakova L. P., Fari-tov A. T., Rozhdestvenskii Yu. G.** The concept of the development of a system for the technical diagnosis of field pipelines / *Neft. Khoz.* 2005. N 1. P. 78 – 83 [in Russian].
25. **Mikheev M. A., Mikheeva I. M.** Fundamentals of heat transfer. 2nd Edition. — Moscow: Energiya, 1977. — 344 p. [in Russian].
26. **Carlsaw H. C., Jaeger J. C.** Conduction of Heat in Solids. — Oxford University Press, 1959. — 510 p.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-34-37

УДК (UDC) 543.426

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КЮВЕТ СО СВОЙСТВАМИ ОПТИЧЕСКОГО ЗАТВОРА НА РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКТОМЕТРАХ

© Галина Евгеньевна Абросимова, Иван Михайлович Шмытько

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

Статья поступила 24 октября 2017 г.

Атомную структуру веществ можно исследовать с помощью дифракционных рентгеновских методов. Для этого используют рентгеновские дифрактометры, конструкция которых включает два главных компонента: источник рентгеновского излучения и гониометр, содержащий детектор рассеянного излучения. В центре гониометра помещают держатель образца (кювету) с исследуемым материалом. В процессе углового сканирования образца и детектора регистрируют так называемый дифракционный спектр, отражающий структуру изучаемого вещества. Исследование, объектами которого могут быть кристаллические порошки, аморфные, нанокристаллические и частично кристаллические образцы, основано на так называемой схеме Брегга – Брентано ($\theta - 2\theta$ -сканирование), использующей расходящиеся рентгеновские пучки, падающие на поверхность образца. Это приводит к тому, что часто вместе с отражением от исследуемого объекта в детектор попадает и рассеянное излучение от кюветы. При исследовании поликристаллов рассеяние от кюветы не сильно искажает дифракционный спектр образца в силу значительной интенсивности кристаллических рефлексов. В случае аморфных веществ, нанокристаллических и частично кристаллических объектов такое рассеянное излучение может быть сравнимо с излучением от исследуемого объекта, что значительно затрудняет изучение структуры образца. Приведены результаты использования стандартных кювет, прилагаемых к широко применяемым рентгеновским дифрактометрам (D500, D5000 (Германия), D8 ADVANCE (Германия) и ДРОН (Россия)). Особое внимание уделено искажению рентгеновских спектров кюветами из пластика или аморфного кварца в случае изучения аморфных, частично кристаллических и нанокристаллических образцов. Предложены специальные кюветы, не дающие собственных отражений и не искажающие дифракционные спектры изучаемых объектов, — своего рода оптические затворы для фонового рассеяния. Такие кюветы представляют собой монокристаллические пластинки особой ориентации с цилиндрическими углублениями для образцов. Оценены преимущества монокристаллической кюветы из кремния в сравнении с пластиковой, поставляемой для дифрактометра D500, при исследовании аморфного образца.

Ключевые слова: методы контроля структуры; рентгеновские методы исследования; дифрактометрия; аморфные структуры, нанокристаллы; частично кристаллические структуры.

THE USE OF SINGLE-CRYSTAL CUVETTES WITH THE PROPERTIES OF AN OPTICAL SHUTTER IN X-RAY DIFFRACTOMETERS

© Galina E. Abrosimova, Ivan M. Shmytko

Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia; e-mail: shim@issp.ac.ru

Submitted October 24, 2017.

The atomic structure of substances can be studied using X-ray diffraction methods. X-ray diffractometers contains X-ray source and goniometer with a detector of scattered radiation. A sample holder (a cuvette) with the material under study is placed in the center of the goniometer. The diffraction spectrum which represents the structure of the sample under study is recorded upon angular scanning of the sample and detector. Study of crystalline powders, amorphous substances, nanocrystalline and partially crystalline objects is often based on the Bragg-Brentano scheme ($\theta - 2\theta$ -scanning) with divergent X-ray beams irradiating the entire sample surface. Scattered radiation from the cuvette can also enter the detector and affect the recorded diffraction spectrum. The aforementioned distortion is rather weak for polycrystalline samples due to strong intensity of crystalline reflections. However, when studying amorphous substances, nanocrystalline and partially crystalline objects, contribution of the scattered radiation can be compared with the radiation from the sample and thus interfere with an

unambiguous determination of the sample structure. The results of using standard cuvettes for X-ray diffractometers D500, D5000 (Siemens), D8 ADVANCE (Bruker) and DRON are analyzed with a special attention paid to distortion of X-ray spectra attributed to the use of cuvettes made of plastic or amorphous quartz when studying amorphous, nanocrystalline and partially crystalline samples. Special cuvettes, being a kind of optical shutters for background scattering, which do not distort the diffraction spectra of the objects under study are developed: single crystal plates of a special orientation with cylindrical cavities for the samples. The advantages of a single-crystal silicon cuvette compared to plastic cuvette usually supplied for D500 diffractometer are estimated when studying an amorphous sample.

Keywords: structure control methods; x-ray analysis; diffraction analysis; amorphous structure; nanocrystals; partially crystalline structure.

Разработка и создание новых материалов (аморфных, нанокристаллических, частично кристаллических и др.) требуют развития и совершенствования методов их исследования.

Как известно при рентгеноструктурном анализе существует проблема разделения вкладов в рассеяние рентгеновских лучей от образца и держателя (кюветы). В аморфных и частично кристаллических материалах велика доля диффузного рассеяния; в нанокристаллических образцах, особенно при размере нанокристаллов в несколько нанометров, дифракционная картина может быть чрезвычайно похожа на соответствующий спектр от аморфной фазы [1]. Даже при большем размере нанокристаллов (5 – 10 нм) на рентгенограммах присутствуют широкие отражения, в ряде случаев представляющие собой суперпозицию нескольких пиков [2], интерпретация которых требует знание положения, формы и полуширины каждого из рефлексов.

В настоящее время в дифрактометрах типа D500, D5000 (ФРГ), D8 ADVANCE (ФРГ) и серии ДРОН (Россия) используются кюветы из пластика или плавленого кварца — аморфного материала. Поэтому на рентгенограммах присутствуют диффузные максимумы, соответствующие кювете. В зависимости от исследуемого образца присутствие таких максимумов затрудняет (при частичном наложении на отражения от образца) или полностью исключает возможность корректной интерпретации результатов.

Цель работы — разработка специальных держателей (кювет), не дающих собственных отражений и не искажающих дифракционные картины.

На рис. 1 показаны стандартные кюветы, используемые в рентгеновских дифрактометрах типа D500 и ДРОН 4-7.

Кюветы для дифрактометров типа D500 сделаны из прочного пластика и имеют размеры 50 × 50 мм. Диаметр центральной углубленной части — 25, глубина — 2 мм. Кювета для дифрактометров ДРОН изготовлена из плавленого кварца, ее внешний диаметр составляет 36, внутренний — 28 мм, глубина меняется в зависимости от

держателя в пределах 1 – 2,5 мм. Недостатком является присутствие на рентгенограммах диффузных отражений от кювет. Кроме того, стандартные кюветы требуют большого объема исследуемого материала, что затрудняет анализ небольших образцов.

Для разработки кювет, лишенных отмеченных недостатков, использовали монокристаллы кремния и пластинчатого сапфира большого диаметра. Сначала исходный монокристалл ориентировали методом Лауэ так, чтобы срез, перпендикулярный выведенной оси (параллельно ему потом вырезали пластинки для кювет), обеспечивал наибольшую площадь поверхности и имел ориентацию, максимально отстоящую от других рациональных кристаллографических направлений. В этом случае исключается попадание в детектор излучения собственных монокристалльных отражений и «крыльев» от боковых отражений. При выборе ориентации подложки учитывали также расходимость падающего на образец пучка (обычно максимальная расходимость для обоих типов дифрактометров составляет 3°). Затем с помощью сетки Вульфа и стереографической проекции (рис. 2) выбирали необходимое направление среза и рассчитывали величину отклонения от имеющейся ориентации монокристалла.

На стереографической проекции с осью, соответствующей ориентации монокристалла, определяли «свободную» область, не содержащую других рациональных кристаллографических на-

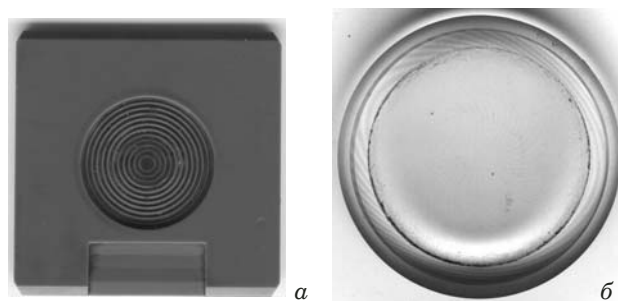


Рис. 1. Стандартные кюветы рентгеновских дифрактометров типа D500 (а) и ДРОН 4-7 (б)

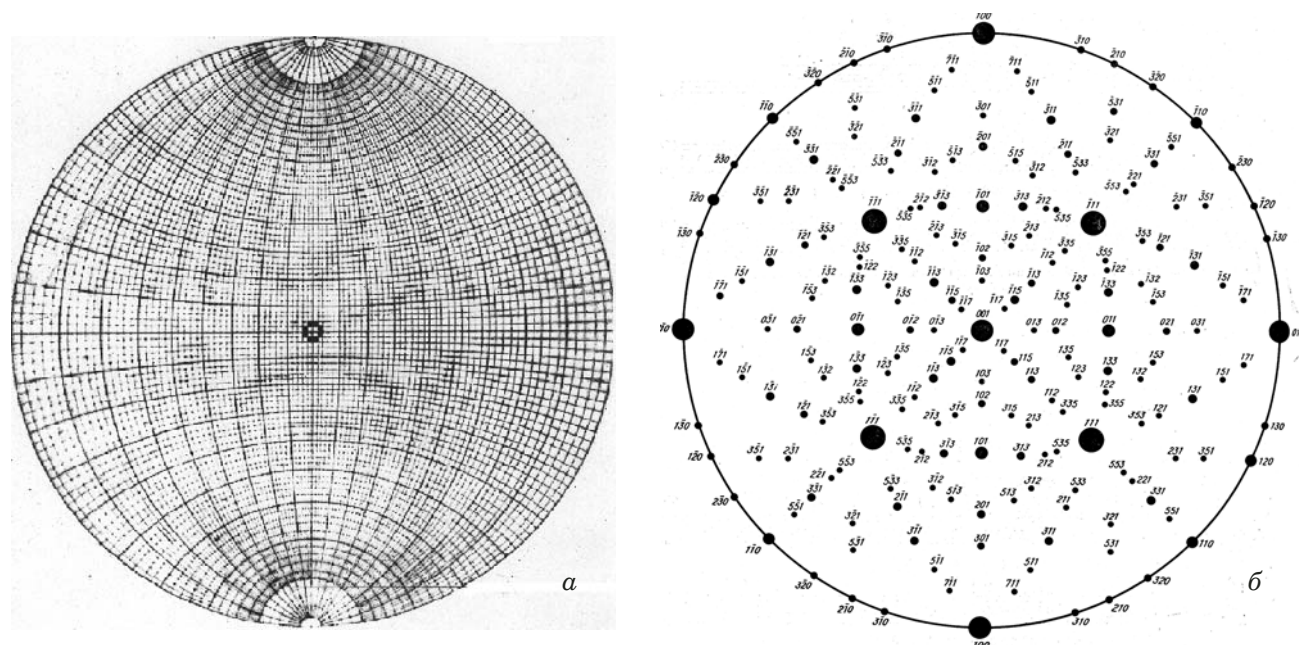


Рис. 2. Сетка Вульфа (а) и пример стереографической проекции (б) для кубической системы (ось проекции [001])

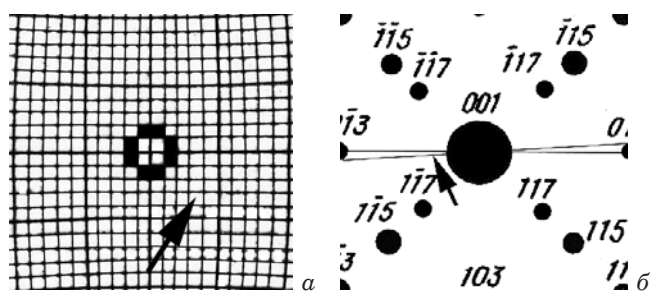


Рис. 3. Пример выбора ориентации верхней поверхности кюветы на сетке Вульфа (а) и стереографической проекции (б)

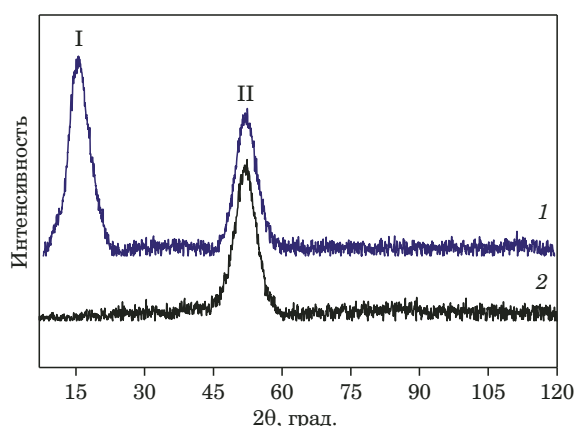


Рис. 5. Рентгенограмма аморфного образца $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ на подложках из плавленого кварца (1) и монокристаллического кремния (2)



Рис. 4. Монокристаллическая кювета с углублением

правлений. После этого с помощью метода Лауэ выводили нужную ориентацию в монокристалле и перпендикулярно ей из образца вырезали пластинки нужной формы и размера для изготовления кювет.

На рис. 3 показан пример выбора ориентации кюветы на сетке Вульфа и стереографической

проекции (стрелками обозначены точки ориентации кюветы при наклоне оси [001] в направлениях $[0 - 10]$ и $[100]$ и с учетом доворота граней в собственной плоскости на 7° соответственно. Естественно, возможны и другие аналогичные отклонения и ориентации.

Чтобы получить кюветы для различного объема исследуемого вещества, в них высверливали цилиндрические углубления разного диаметра и глубины. На рис. 4 показана монокристаллическая кювета с углублением в центральной части (кювета наклеена на кварцевую подложку, размер которой обеспечивал правильное положение кюветы на столике гониометра).

С помощью таких кювет далее исследовали структуру ряда аморфных и частично кристаллических материалов. На рис. 5 представлена ди-

фрактограмма образца $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$. Диффузный максимум II ($2\theta = 52^\circ$) соответствует аморфной фазе указанного состава, а диффузный максимум I ($2\theta = 15,5^\circ$) — отражение от кюветы — не связан с образцом. Видно, что в случае кюветы из монокристаллического кремния (кривая 2) на рентгенограммах присутствуют отражения только от образца.

Таким образом, в результате исследования применения кювет разного типа для аморфных, нанокристаллических, частично кристаллических и полностью кристаллических образцов установили, что при анализе структуры кристаллических образцов с размером кристаллов более 500 нм возможно использование кювет любого типа, поставляемых с рентгеновскими дифрактомерами (за исключением случаев, когда параметр решетки присутствующей в образце кристаллической фазы, или фаз, достаточно велик, чтобы часть отражений оказалась в угловой области, соответствующей отражению от кюветы из плавного кварца или пластика). При исследовании структуры аморфных, нанокристаллических или

частично кристаллических образцов необходимо применять монокристаллические кюветы, не дающие собственных отражений и не искажающих дифракционную картину. Представленные подложки и кюветы из монокристаллов специальной ориентации позволяют полностью устранить фоновое излучение (кроме некогерентного излучения, свойственного всем материалам), выступая в роли оптических затворов [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Aronin A. S., Abrosimova G. E., Gurov A. F., Kir'yanov Yu. V., Molokanov V. V.** Nanocrystallization of bulk Zr – Cu – Ti metallic glass / *Mater. Sci. Eng.* 2001. Vol. A304 – 306. P. 375 – 379.
2. **Abrosimova G. E., Aronin A. S., Matveev D. V., Molorfionov V. V.** Formation and structure of bulk metallic glass $\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{16}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{19}$. / *FTT*. 2004. Vol. 46. № 12. P. 2119 – 2123.
3. **Abrosimova G., Aronin A.** On decomposition of amorphous phase in metallic glasses / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2017. Vol. 50. P. 55 – 61.
4. **Pershina E., Matveev D., Abrosimova G., Aronin A.** Formation of nanocrystals in an amorphous Al90Y10 alloy / *Materials Characterization*. 2017. Vol. 133. P. 87 – 93.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-38-42

УДК (UDC) 669.24:541.12.017

ОСОБЕННОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТУРБИННЫХ ЛОПАТОК ИЗ БЕЗУГЛЕРОДИСТЫХ И УГЛЕРОДСОДЕЖАЮЩИХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ*

© Елена Михайловна Висик, Виктор Владимирович Герасимов,
Евгений Викторович Колядов, Елена Владимировна Филонова

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ), Москва, Россия;
e-mail: admin@viam.ru

Статья поступила 4 октября 2017 г.

Представлены результаты сравнительного исследования структурных особенностей отливок турбинных лопаток с монокристаллической структурой из жаропрочных безуглеродистых и углеродсодержащих жаропрочных никелевых сплавов с кристаллографической ориентацией (001). Влияние режимов направленной кристаллизации на формирование структуры и дефектов отливок исследовали с помощью установок типа УВНК. Установили, что величина растрыва приповерхностного слоя образцов меняется в зависимости от условий травления. Анализ микроструктуры приповерхностной зоны отливок после различных технологических процессов показал, что лопатки из жаропрочных безуглеродистых сплавов склонны к образованию блочной структуры и появлению поверхностных рекристаллизованных зерен. Предложены рекомендации по применению неразрушающих методов рентгеноструктурного контроля с использованием рентгеновского аппарата типа КРОС, а также способы предупреждения появления микропористости на полке и в замке отливок.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы; монокристаллы; направленная кристаллизация; макротравление; микротравление; большеугловые границы; малоугловые границы; разориентация блоков структуры.

FEATURES OF THE SINGLE CRYSTAL STRUCTURE OF THE TURBINE BLADES MADE OF CARBON-FREE AND CARBON-CONTAINING NICKEL SUPERALLOYS

© Elena M. Visik, Victor V. Gerasimov, Evgeny V. Kolyadov, Elena V. Filonova

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russia; e-mail: admin@viam.ru

Submitted October 4, 2017.

A comparative study of structural features of the blade castings having a single-crystal structure and made of heat-resistant carbon-free and carbon-containing high-temperature nickel alloys upon directional crystallization with (001) crystallographic orientation is carried out. The results of the effect of directional crystallization modes on the formation of the structure and defects of castings of working blades made of carbon-containing and carbon-free high-temperature nickel alloys are presented. Changes in the degree of pickling of the near-surface layer of casting are presented as a function of pickling conditions. The microstructure of the near-surface zone of castings made of ZhS32 heat-resistant alloy is studied after different modes of their technological processing. It is shown that blade castings with a single-crystal structure made of heat-resistant carbon-free superalloys have a tendency to formation of the block structure and appearance of surface recrystallized grains. Recommendations on the use of methods of nondestructive X-ray control of blades made of carbon-free alloys and precautions regarding birth of microporosity on the shelf and in the blade lock are specified.

Keywords: refractory nickel superalloys; single crystals; directional crystallization; macro-etching; micro-etching; large-angle boundaries; low-angle boundaries; misorientation of the structural blocks.

В газотурбинных двигателях (ГТД) температура материала турбинных лопаток горячего тракта может достигать 1150 °С, что связано с приме-

нием сплавов нового поколения, легированных рением и рутением и разработанных методом компьютерного конструирования монокристал-

* Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 9.5: Направленная кристаллизация (с переменным управляемым градиентом) высокотемпературных жаропрочных сплавов.

лических никелевых сплавов на основе современных технологий монокристаллического литья и термической обработки [1 – 9].

Рений-рутениеосодержащие жаропрочные сплавы обладают повышенными фазовой стабильностью, прочностью, сопротивлением термической усталости. Для литья рабочих лопаток высокоэффективных авиационных ГТД широко используют, например, углеродсодержащий монокристаллический сплав ЖС32 второго поколения (содержание Re до 4 %), безуглеродистый сплав ВЖМ4 (содержание Re 6 и 4 %, $\sigma_{100}^{1000^\circ} = 305$ МПа) и легированный рением (2,6 % Re) с пониженной плотностью (8,39 г/см³) безуглеродистый сплав ВЖМ7 ($\sigma_{100}^{1000^\circ} = 220$ МПа) [8, 16].

Для получения лопаток из новых жаропрочных сплавов на литейных установках типа УВНК применяют технологии монокристаллического литья с заданной кристаллографической ориентацией (КГО), обеспечивающие высокие характеристики жаропрочности в рабочем интервале температур. Для формирования монокристаллической структуры используют монокристаллические затравки из сплава Ni – 30 % W (отклонение от аксиального кристаллографического направления $\alpha_{\langle 001 \rangle} \leq 5^\circ$), которые устанавливают перед плавкой в затравочную полость стартовых конусов литейного блока.

Требования к структуре получаемых лопаток зависят от особенностей конструкции, условий последующей эксплуатации, легирования сплава и других факторов и оговариваются в технических условиях (ТУ). К турбинным лопаткам из безуглеродистых сплавов предъявляют повышенные требования по макро- и микроструктуре (из-за отсутствия в их составе углерода и других упрочнителей границ зерен) и отклонению от заданной КГО (например, макроструктура профилей пера и замка должна быть монокристаллической). В отливках из углеродсодержащих сплавов границы зерен допустимы в отдельных зонах (например, в области замка). Величина отклонений заданной аксиальной ориентации от основной оси турбинной лопатки в промышленном производстве не должна превышать 10, а разориентация блочной структуры — 3°.

Контроль монокристаллической структуры после направленной кристаллизации проводят путем визуального осмотра отливок (или при небольших ($\times 20 - 30$) увеличениях) после химического травления поверхности. Макротравлением выявляют границы зерен, дендритную структуру сплава, ликвацию, трещины, КГО зерен, фигуры травления, характерные для направленной кристаллизации литейные дефекты.

Способы травления (погружением в реактив, анодное, путем катодного распыления в вакууме,

комбинированные и др.) и условия травления (продолжительность, температура, положение образца, предварительная обработка поверхности) оказывают влияние на результаты анализа структуры, характер изменения поверхностного слоя отливки.

Цель работы — исследование турбинных лопаток с монокристаллической структурой из безуглеродистых и углеродсодержащих никелевых сплавов.

Исследовали монокристаллические рабочие лопатки ГТД, полученные на установках для направленной кристаллизации (УВНК 9А, градиент температур на фронте кристаллизации сплава (линии изоликвидуса) $G = 60 - 80$ град./см), из углеродсодержащего серийного сплава ЖС32 и безуглеродистых сплавов ВЖМ4 и ВЖМ7. Поскольку никелевые сплавы обладают высокой химической стойкостью, использовали концентрированные кислоты [14].

Отклонение КГО отливок определяли на стартовых конусах (плоскость поперечного реза перпендикулярна продольной оси отливки). Методом рентгеноструктурного анализа поперечного среза шлифа конуса, протравленного до выявления дендритной структуры, с помощью дифрактометра ДРОН4 оценивали угловое отклонение $\alpha_{\langle 001 \rangle}$ заданного аксиального кристаллографического направления $\langle 001 \rangle$ от продольной оси конуса и, соответственно, всей отливки лопатки.

Для исследования микроструктуры микрошлифов лопаток использовали растровый электронный (JSM-6490LV) и оптический (Leica) микроскопы.

На рис. 1 показаны характерные дефекты монокристаллической структуры отливок, связанные с нарушением температурно-скоростных режимов плавки и кристаллизации, наличием примесей и посторонних включений в сплаве.

Нарушение технологических режимов направленной кристаллизации (заниженная температура в зоне расположения затравки) приводит к структуре, состоящей из множества столбчатых зерен (см. рис. 1, а), «перегрев» затравки — к ее расплавлению и нарушению заданной КГО отливки (см. рис. 1, б). Узкие направленные зерна («прострелы») в монокристалле (см. рис. 1, в) глубиной несколько дендритов формируются вследствие наличия в расплаве примесей либо окислов. Единичные равноосные зерна (см. рис. 1, г) — в результате взаимодействия расплава с посторонними включениями в первом слое оболочковой керамической формы. Причина образования структуры с малоугловой границей (субзернами) ($\Delta\alpha_{\langle 001 \rangle} \leq 3^\circ$) (см. рис. 1, д) — разворот (или нарушение) растущих дендритных ветвей в процессе кристаллизации расплава под воздействием кон-

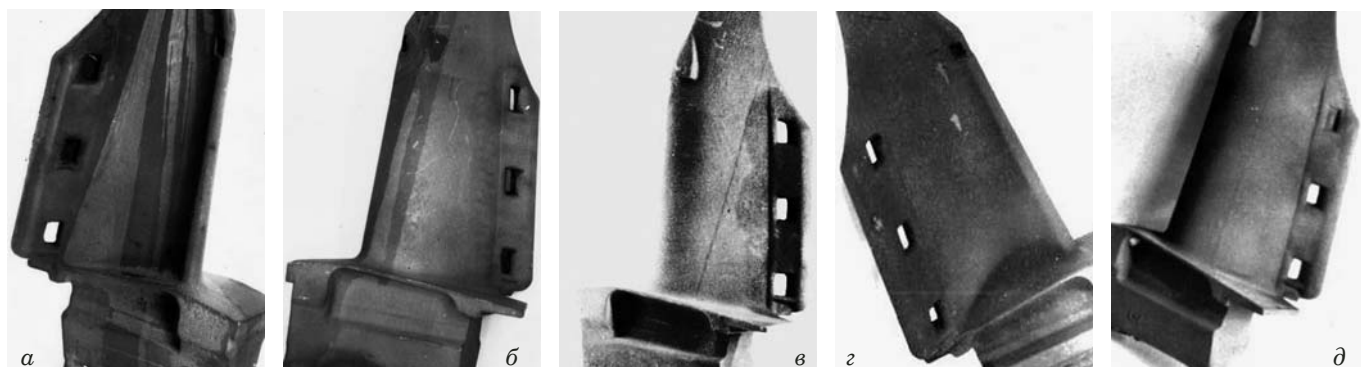


Рис. 1. Дефекты монокристаллической структуры отливок турбинных лопаток после травления: *a* и *б* — «недогрев» и «перегрев» затравки; *в* — узкое направленное зерно («прострел»); *г* — единичные равноосные зерна; *д* — малоугловая граница ($\Delta\alpha_{(001)} \leq 3^\circ$)



Рис. 2. Структура малоугловой («размытой») границы субзерен ($\Delta\alpha_{(001)} = 2,7^\circ$) на полке отливки лопатки из жаропрочного сплава ВЖМ4 после макротравления (*a*) (*б* и *в* — при $\times 20$ и $\times 1500$)

вективных потоков. (К образованию подобной блочной структуры чаще склонны безуглеродистые легированные тугоплавкими элементами (W, Re) монокристаллические сплавы.)

Выявили, что при кристаллизации замковых полок турбинных лопаток в условиях вогнутого фронта кристаллизации в удаленных углах полки происходит гетерогенное формирование постороннего кристалла, отличного по КГО от основного монокристалла. Применение кристаллопроводов, передающих монокристаллическую структуру от стартового конуса и затравки к углам полок, позволяет избежать зарождения посторонних кристаллов, однако на полках в месте соединения фронтов кристаллизации основного монокристалла лопатки и кристалловода иногда наблюдали «размытые» границы (рис. 2). В производстве лопатки с такими границами бракуют при первичном (визуальном) контроле, что снижает выход годного литья.

При исследовании структуры поперечных шлифов, вырезанных из замковых полок отливок из сплава ВЖМ4, установили, что слабоконтрастные границы на замке представляют собой малоугловые границы с разориентацией субзерен $\Delta\alpha_{(001)} \leq 3^\circ$.

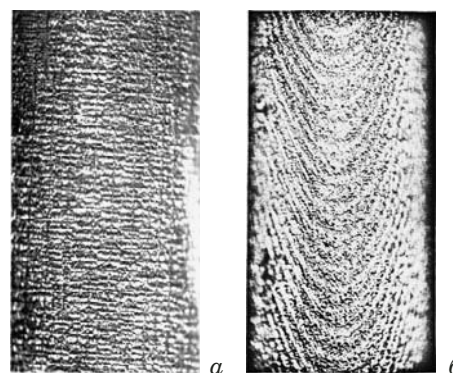


Рис. 3. Типичные фигуры травления на боковой поверхности цилиндрических монокристаллических образцов никелевого сплава с КГО $\langle 001 \rangle$ (*a*) и $\langle 111 \rangle$ (*б*)

На рис. 3 представлены типичные фигуры травления, по которым можно визуально определять КГО отливок [19].

Микроструктуру монокристаллических отливок исследовали методами оптической и растровой металлографии на полированных микрошлифах, вырезанных из лопаток в поперечном и продольном сечениях после травления. Использовали реактивы следующих составов: 1) 25 % HNO_3 , 25 % HF , 3 % NaF , остальное —

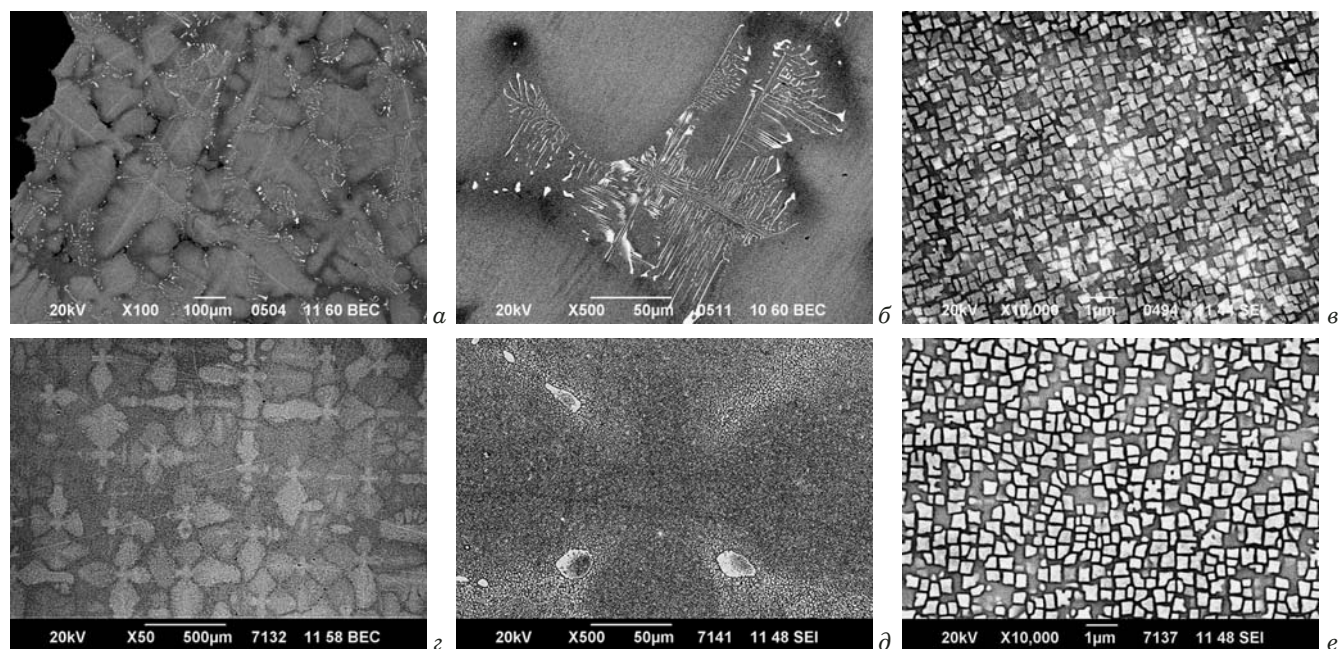


Рис. 4. Структура жаропрочных никелевых сплавов в литом состоянии: углеродсодержащего ЖС32 (*a* — дендритная структура; *b* — карбиды в междендритном пространстве; *в* — упрочняющая γ' -фаза в осях дендритов) и безуглеродистого ВЖМ7 (*г* — дендритная структура; *д* — эвтектика ($\gamma' + \gamma$)_{эвт} в междендритных областях; *е* — упрочняющая γ' -фаза в осях дендритов)

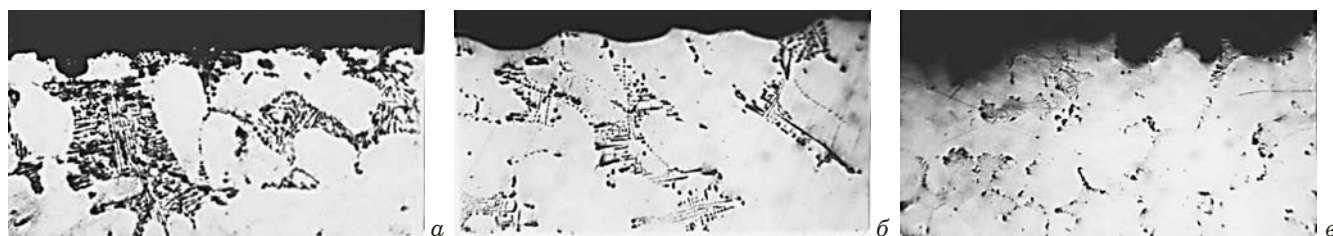


Рис. 5. Структура приповерхностного слоя отливки до (*a*) и после травления 20 (*б*) и 30 мин (*в*)

H_2O (дист.); 2) 16 % H_2SO_4 , 16 % HCl , 3 % CuSO_4 , 16 % H_2O , остальное — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

На рис. 4 приведены структурные составляющие углеродсодержащего и безуглеродистого сплавов ЖС32 и ВЖМ4. Видно, что для монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов характерно дендритно-ячеистое строение.

Из-за различий химического состава упрочняющей γ' -фазы и матрицы сплава γ -фазы при травлении (химическом или анодном) γ' -фаза растворяется быстрее.

Увеличение времени травления приводит к росту величины растрва приповерхностного слоя (иногда до значений, превышающих допустимые) (рис. 5). Аналогичная картина наблюдается в процессе удаления стержня в расплаве бифторида калия, в результате которого образуется повышенная шероховатость поверхности (особенно при повторных циклах удаления) [21].

На рис. 6 представлена микроструктура края отливки из сплава ЖС32 с измененным после

термообработки поверхностным слоем. Установили, что в измененном приповерхностном слое (около 10 мкм) частицы упрочняющей γ' -фазы имеют другую (по сравнению с начальной) морфологию, также наблюдаются выделения пластинчатых фаз с повышенным содержанием вольфрама и рения.

Дальнейшие исследования шлифов лопаток показали, что в местах затрудненной усадки монокристаллического сплава в керамической оболочке при последующем нагреве присутствуют поверхностные рекристаллизованные зерна, как результат пластической деформации (рис. 7). Известно, что поверхностная рекристаллизация опасна перерастанием в объемную и разупрочнением жаропрочного сплава [10, 19, 20].

В исследуемом образце количество литейных пор в междендритной области около эвтектической γ' -фазы составляло до 0,05 %, что характерно для направленно закристаллизованного сплава в литом состоянии. После операции изостати-

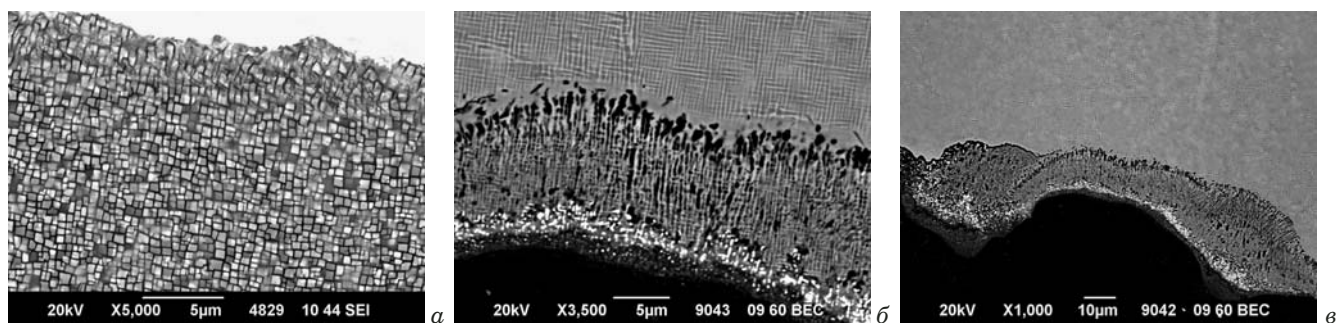


Рис. 6. Микроструктура края отливки из сплава ЖС32 с неизменным (а) и измененным после термообработки поверхностным слоем (б, в)

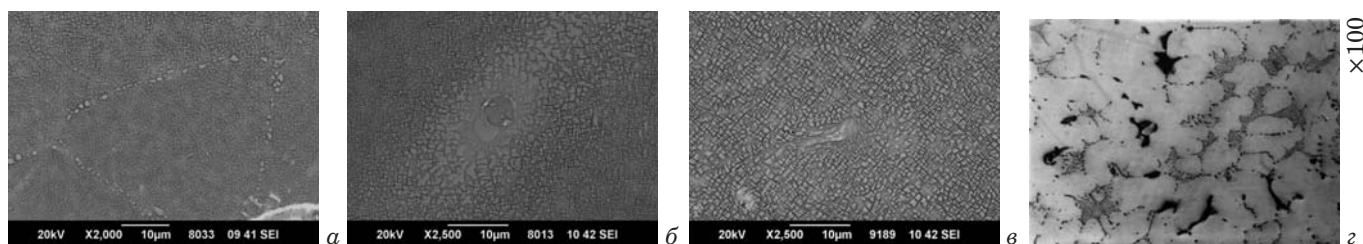


Рис. 7. Рекристаллизованные зерна вблизи поверхности монокристаллического образца из сплава ВЖМ4 (а), литейная пора в междендритной области (б), залеченная пора после ГИП (в) и структура микрорыхлоты на внешней стороне полки (г)

ческого прессования (ГИП) концентрация микропор уменьшилась до 0,01 %. При этом на внешней стороне полки и массивных замках из-за недостаточной подпитки междендритных областей сплава при кристаллизации зафиксировали появление микрорыхлоты.

Таким образом, проведенные исследования выявили ряд особенностей монокристаллической структуры отливок турбинных лопаток из жаропрочных никелевых углеродсодержащих и безуглеродистых сплавов при кристаллизации с кристаллографической ориентацией $\langle 001 \rangle$. Так, к поверхностной рекристаллизации более склонны образцы из безуглеродистых сплавов, имеющие повышенную блочность литой дендритной структуры. Изменения микроструктуры приповерхностной зоны углеродсодержащих сплавов, вероятно, связаны с диффузионным перераспределением легирующих элементов при воздействии высоких температур.

Отмечено появление микрорыхлоты в отливках как из углеродсодержащих, так и безуглеродистых сплавов в местах резкого изменения сечения, при кристаллизации расплава с вогнутым фронтом, при литье сплавов с широким интервалом кристаллизации. В качестве мер предупреждения этого дефекта можно предложить следующее: в конструкции блока предусмотреть дополнительные питатели; повысить температурный градиент на фронте роста монокристалла; обеспечить по возможности полное погружение ло-

патки в жидкометаллический охладитель при кристаллизации. Для устранения закрытой микрорыхлоты небольшого размера обычно достаточно операции ГИП.

Для контроля КГО монокристаллической структуры безуглеродистых сплавов в полке, замке или любых других отдельных областях поверхности, где выявлены субзерна, взамен определения КГО на стартовых конусах целесообразно применять неразрушающие рентгеноструктурные методы с использованием рентгеновского аппарата типа ПРДУ «КРОС» (определение КГО монокристалла производится с помощью специально разработанной программы в интерактивном режиме).

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7 – 17.
3. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Петрушин Н. В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой. Ч. I / Материаловедение. 1997. № 4. С. 32 – 39.
4. Walston S., Cetel A., MacKay R., O'Hara K., Duhl D., Dresfield R. Joint development of a fourth generation single crystal superalloy / Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society. 2004. P. 15 – 24.

5. **Harada H.** Development of Superalloys for 1700 °C ultra-efficient gas turbines / Proc. 9th Liege Conf. "Materials for Advanced Power Engineering 2010". — University of Liège (Belgium). 2010. P. 604 – 614.
6. **Каблов Е. Н., Петрушин Н. В., Светлов И. Л.** Компьютерное конструирование жаропрочного никелевого сплава IV поколения для монокристаллических лопаток газовых турбин / Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С. Т. Кишкина. — М.: Наука, 2006. С. 98 – 115.
7. **Каблов Е. Н., Петрушин Н. В., Елютин Е. С.** Монокристаллические жаропрочные сплавы для газотурбинных двигателей / Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. № SP2. С. 38 – 52.
8. **Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Петрушин Н. В., Висик Е. М.** Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2(35). С. 14 – 25.
9. **Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Петрушин Н. В.** Никелевые жаропрочные сплавы, легированные рутением / Авиационные материалы и технологии. 2004. № 1. С. 80 – 90.
10. **Петрушин Н. В., Оспенникова О. Г., Висик Е. М., Рассохина Л. И., Тимофеева О. Б.** Жаропрочные никелевые сплавы низкой плотности / Литейное производство. 2012. № 6. С. 5 – 11.
11. **Шарова Н. А., Тихомирова Е. А., Барабаш А. Л., Живушкин А. А., Брауэр В. Э.** К вопросу о выборе новых жаропрочных никелевых сплавов для перспективных авиационных ГТД / Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2009. № 3(19). С. 249 – 255.
12. **Сидоров В. В., Ригин В. Е., Бурцев В. Т.** Особенности выплавки ренийсодержащих жаропрочных сплавов для литья монокристаллических лопаток ГТД / Авиационные материалы и технологии. 2004. № 1. С. 72 – 80.
13. **Каблов Е. Н.** Литье лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). — М.: МИСиС, 2006. — 632 с.
14. **Беккерт М., Клемм Х.** Справочник по металлографическому травлению. — М.: Металлургия, 1979. — 336 с.
15. **Герасимов В. В., Петрушин Н. В., Висик Е. М.** Усовершенствование состава и разработка технологии литья монокристаллических лопаток из жаропрочного интерметаллидного сплава / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 3. Ст. 01. On-line: <http://www.viam-works.ru>.
16. **Висик Е. М., Тихомирова Е. А., Петрушин Н. В., Оспенникова О. Г., Герасимов В. В., Живушкин А. А.** Технологическое опробование нового жаропрочного сплава с низкой плотностью при литье турбинных рабочих монокристаллических лопаток / Металлург. 2017. № 2. С. 34 – 40.
17. **Каблов Е. Н., Герасимов В. В., Висик Е. М., Демонис И. М.** Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. № 3. Ст. 01. On-line: <http://www.viam-works.ru>.
18. **Висик Е. М., Герасимов В. В.** Исследование влияния тепловых условий при направленной кристаллизации на параметры структуры интерметаллидного сплава ВКНА-4УМоно / Металлург. 2013. № 11. С. 99 – 104.
19. **Шалин Р. Е., Светлов И. Л., Качанов Е. Б., Толорая В. Н., Гаврилин О. С.** Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. — М.: Машиностроение, 1997. — 336 с.
20. **Каблов Е. Н., Толорая В. Н.** ВИАМ — основоположник отечественной технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 105 – 116.
21. **Kablov E. N.** Strategic directions of the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030 / Aviat. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 7 – 17 [in Russian].
22. **Kablov E. N., Svetlov I. L., Petrushin N. V.** Nickel high-temperature alloys for casting blades with a directional and single-crystal structure. Part I / Materialovedenie. 1997. N 4. P. 32 – 39 [in Russian].
23. **Walston S., Cetel A., MacKay R., O'Hara K., Duhl D., Dreshfield R.** Joint development of a fourth generation single crystal superalloy / Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society. 2004. P. 15 – 24.
24. **Harada H.** Development of Superalloys for 1700 °C ultra-efficient gas turbines / Proc. 9th Liege Conf. "Materials for Advanced Power Engineering 2010". — University of Liège (Belgium), 2010. P. 604 – 614.
25. **Kablov E. N., Petrushin N. V., Svetlov I. L.** Computer Design of Heatproof Nickel Alloy IV Generation for Monocrystalline Blades of Gas Turbines / Foundry heat-resistant alloys. S. T. Kishkin effect. — Moscow: Nauka, 2006. P. 98 – 115 [in Russian].
26. **Kablov E. N., Petrushin N. V., Elyutin E. S.** Monocrystalline high-temperature alloys for gas turbine engines / Vestn. MGTU im. N. E. Bauman. Ser. Mashinostr. 2011. N SP2. P. 38 – 52 [in Russian].
27. **Kablov E. N., Ospennikova O. G., Petrushin N. V., Visik E. M.** A new-generation low-density single-crystal, heat-resistant nickel alloy / Aviat. Mater. Tekhnol. 2015. N 2(35). P. 14 – 25 [in Russian].
28. **Kablov E. N., Svetlov I. L., Petrushin N. V.** Nickel high-temperature alloys doped with ruthenium / Aviat. Mater. Tekhnol. 2004. N 1. P. 80 – 90 [in Russian].
29. **Petrushin N. V., Ospennikova O. G., Visik E. M., Rassokhina L. I., Timofeeva O. B.** High-temperature nickel alloys of low density / Litein. Proizv. 2012. N 6. P. 5 – 11 [in Russian].
30. **Sharova N. A., Tikhomirova E. A., Barabash A. L., Zhivushkin A. A., Brauer V. E.** On the choice of new high-temperature nickel alloys for advanced aircraft GTE / Vestn. Samar. Gos. Aërokosm. Univ. 2009. N 3(19). P. 249 – 255 [in Russian].
31. **Sidorov V. V., Rigin V. E., Burtsev V. T.** Peculiarities of melting rhenium-containing heat-resistant alloys for casting single-crystal GTE blades / Aviat. Mater. Tekhnol. 2004. N 1. P. 72 – 80 [in Russian].
32. **Kablov E. N.** Cast blades of gas turbine engines (alloys, technology, coatings). — Moscow: MISiS, 2006. — 632 p. [in Russian].
33. **Beckert M., Klemm H.** Handbook of Metallographic etching. — Moscow: Metallurgy, 1979. — 336 p.
34. **Gerasimov V. V., Petrushin N. V., Visik E. M.** Improvement of composition and development of technology for casting single-crystal blades from a high-temperature intermetallic alloy / Tr. VIAM: Elektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2015. N 3. Art. 01. On-line: <http://www.viam-works.ru> [in Russian].
35. **Visik E. M., Tikhomirova E. A., Petrushin N. V., Ospennikova O. G., Gerasimov V. V., Zhivushkin A. A.** Technological testing of a new high-temperature alloy with low density during casting of turbine working single-crystal blades / Metallurg. 2017. N 2. P. 34 – 40 [in Russian].
36. **Kablov E. N., Gerasimov V. V., Visik E. M., Demonis I. M.** The Role of Directional Crystallization in Resource-Saving Technology for the Production of GTE Parts / Tr. VIAM: Elektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2013. N 3. Art. 01. On-line: <http://www.viam-works.ru> [in Russian].
37. **Visik E. M., Gerasimov V. V.** Investigation of the influence of thermal conditions on directional crystallization on the parameters of the structure of the intermetallic alloy VKNA-4UMono / Metallurg. 2013. N 11. P. 99 – 104 [in Russian].
38. **Shalin R. A., Svetlov I. L., Kachanov E. B., Toloraya V. N., Gavrilin O. S.** Single crystals of nickel refractory alloys. — Moscow: Mashinostroenie, 1997. — 336 p. [in Russian].
39. **Kablov E. N., Toloraya V. N.** VIAM-founder of the domestic casting technology for single-crystal turbine blades GTE and GTU / Aviat. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 105 – 116 [in Russian].

REFERENCES

1. **Kablov E. N.** Innovative developments of FSUE "VIAM" of the SSC RF for the implementation of "Strategic Directions for the Development of Materials and Technologies for Their Processing until 2030" / Aviat. Mater. Tekhnol. 2015. N 1. P. 3 – 33 [in Russian].

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-44-50

УДК (UDC) 620.192.7:621.438.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА РАЗРУШЕНИЯ ВАЛОВ ВИНТА ИЗ СТАЛИ 40ХН2МА

© Михаил Романович Орлов, Лариса Владимировна Морозова

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия;
e-mail: morozovalv@viam.ru*Статья поступила 24 мая 2017 г.*

Исследованы характер и причины разрушения высоконагруженного вала винта газотурбинного двигателя из стали 40ХН2МА с применением методов растровой электронной и оптической микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Определяли химический состав, микроструктуру и характер разрушения фланцевой части валов винта из стали 40ХН2МА. Установлено, что химический состав материала вала винта соответствует требованиям нормативной документации, дефекты металлургического происхождения как в металле валов, так и в усталостных изломах отсутствуют. Все выявленные трещины образовались в процессе эксплуатации и развивались по усталостному механизму. Очаги зарождения усталостных трещин в валах винта — зоны фреттинг-износа и фреттинг-коррозионного повреждения поверхности в отверстия под шпильки. Причиной образования и развития усталостных трещин на фланце вала винта является высокий уровень контактных напряжений в теле фланца, связанный с неудовлетворительным сопряжением поверхностей шлицевого стыка вследствие значительного фреттинг-коррозионного повреждения шлицев и вибрационных повреждений. На основании проведенных исследований разработан комплекс рекомендаций и мероприятий по устранению неблагоприятных факторов. Для предотвращения образования и развития усталостных трещин в шлицевом фланце вала винта в процессе эксплуатации рекомендовано: оптимизировать усилие затяжки шлицевого стыка; ввести контроль качества сопряжения контактных поверхностей шлицевого стыка при замене воздушных винтов; проработать вопрос динамической балансировки воздушных винтов в процессе производства и при их ремонте.

Ключевые слова: усталостное разрушение; фреттинг-коррозия; сталь; трещины; фрактография; вал; газотурбинный двигатель; фреттинг.

STUDY OF THE NATURE AND CAUSES OF DAMAGE OF 40KhN2MA STEEL PROPSHAFTS

© Mihail R. Orlov, Larisa V. Morozova

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russia; e-mail: morozovalv@viam.ru

Submitted May 24, 2017.

The nature and character of the destruction of the high-loaded airscrew shaft of the gas turbine engine made of steel 40KhN2MA are studied using the methods of scanning electron and optical microscopy and X-ray spectral microanalysis. We determined the chemical composition, microstructure and character of destruction of the flange part of the shaft. It is shown that chemical composition of the shaft material meets the requirements of the regulatory documents and defects of metallurgical origin are absent both in the metal of the shaft and in the fatigue fractures. All the identified cracks have been formed during operation, and developed according to the fatigue mechanism. Zones of fretting-wear and fretting-corrosion damage to the surface in the stud holes are the foci of the fatigue crack birth in the airscrew shaft. The cause of formation and development of the fatigue cracks in the shaft flange is a high level of contact stresses in the flange body, attribute to a poor quality of the interface of the splined joint due to significant fretting corrosion damage to the splines and vibration damages. A set of recommendations and measures aimed at elimination of the adverse factors is elaborated. To exclude the formation and development of fatigue cracks in the splined flange upon operation, we recommend to: optimize the tightening torque of the splined joint; introduce quality control of the interface between

contact surfaces of the splined joint when replacing the airscrews; address the issue of dynamic balancing of the airscrews upon their production and repair.

Keywords: fatigue failure; fretting-corrosion; steel; cracks; fractography; shaft; gas turbine engine; fretting.

В ответственных тяжело нагруженных конструкциях авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) используют термически обрабатываемые среднеуглеродистые и легированные стали, не чувствительные к отпускной хрупкости [1]. К таким конструкциям относятся валы, предназначенные для передачи крутящего момента на воздушный винт. Они подвержены действию крутящих моментов, изгибающих нагрузок, вибраций; образование трещин в области фланца и шлицев может приводить к возникновению аварийных ситуаций в процессе эксплуатации [2 – 4].

Фреттинг представляет собой процесс износа, сопровождающийся повреждением и удалением поверхностных слоев металла. Замкнутость контактного пространства исключает возможность удаления продуктов износа, что приводит к увеличению слоя окисленного металла, имеющего больший объем и твердость, росту напряжений в зоне контакта и возникновению усталостных микротрещин. Механизм фреттинга включает в себя как физико-химические процессы, протекающие на молекулярном уровне, вследствие чего в зоне контакта образуются окислы металлов сопряженных деталей (фреттинг-коррозия), так и механические процессы разрушения и абразивного износа в зоне контакта в субмикроскопических и макроскопических объемах поверхностного слоя деталей. Эти процессы тесно связаны между собой и по-разному влияют на сопротивление усталости (фреттинг-усталость) [5 – 7].

Исследование случаев эксплуатационных разрушений позволяет не только установить причину их возникновения, но и разработать комплекс рекомендаций и мероприятий по устранению неблагоприятных факторов [8 – 12].

Цель работы — исследование причин образования трещин на фланцевой части валов винта авиационного ГТД. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 8.3.: «Высокопрочные наноструктурированные конструкционные стали и диффузионные покрытия («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Вал винта изготавливают из конструкционной легированной стали 40XH2MA следующего химического состава, % масс. (согласно ГОСТ 8479–70 и ТУ 108.13.32–88): 0,37 – 0,44 C; 0,17 – 0,37 Si; 0,50 – 0,80 Mn; 0,60 – 0,90 Cr; 1,25 – 1,65

Ni; 0,15 – 0,25 Mo; <0,025 S; <0,025 P (основа — Fe).

Исследование включало в себя:

визуальный осмотр, фотосъемку валов винта и его фрагментов;

анализ поверхности и впадин шлицев, фланцевой части валов с использованием оптического анализа;

химический анализ на соответствие марке стали;

рентгеноспектральный микроанализ;

фрактографический анализ;

определение микроструктуры;

измерение твердости.

Исследование микроструктуры и изломов стали 40XH2MA проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JSM-6360LA, оснащенном системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) [14, 15]. Поверхность и впадины шлицев, фланцевую часть валов исследовали с применением оптического микроскопа Olympus. Химический состав материала определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре S4 EXPLORER и оптикоэмиссионном спектрометре APL 4460.

Для проведения исследований валам были присвоены условные номера. Выявленные усталостные разрушения валов винта можно разделить на три основные группы:

1) усталостные трещины от фреттинг-коррозионного повреждения шлицев с последующим их развитием в кольцевом направлении по отверстиям под шпильки без выхода на цилиндрическую часть вала и без отделения фланца вала;

2) усталостные трещины от фреттинг-коррозионного повреждения укороченных шлицев или зоны выхода межшлицевой впадины со стороны малого модуля на образующую поверхность отверстия под шпильку с последующим их развитием в радиальном направлении и выходом на цилиндрическую часть вала;

3) усталостные трещины в зоне фреттинг-износа по упорному буртику с последующим их развитием в сторону наружной образующей цилиндрической части, не приводящим к макроразрушению вала винта.

Первая группа разрушений характерна для валов № 1 и 2 (рис. 1). Зарождение усталостных трещин в этих валах начинается на шлицах в

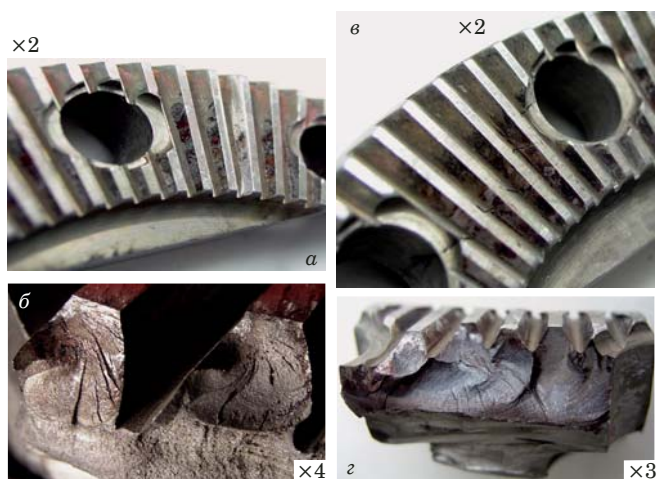


Рис. 1. Усталостное разрушение валов винта № 1 (а, б) и № 2 (в, г): а, в — двустороннее фреттинг-коррозионное повреждение шлицев в зоне зарождения усталостных трещин; б, г — вскрытые усталостные трещины на шлицах

зоне фреттинг-коррозионного повреждения с последующим их развитием в тело фланца в направлении против вращения вала. Для валов, отнесенных по характеру разрушения к первой группе, характерно развитие усталостных трещин в окружном направлении с последующим выходом на отверстия под шпильки. После выхода в отверстия под шпильки движение усталостных трещин прекращается. Как правило, эти трещины не выходят на противоположную поверхность фланца. Развитие усталостных трещин в окружном направлении не приводит к обрыву фланца вала винта в эксплуатации.

Для валов № 3, 4 и 5 характерна вторая группа разрушений. Фрагмент фланца вала № 3 до и после вскрытия усталостной трещины представлен на рис. 2.

Результаты фрактографических исследований показали, что трещина зародилась по впадине укороченных шлицев со стороны малого модуля. В процессе эксплуатации усталостная тре-

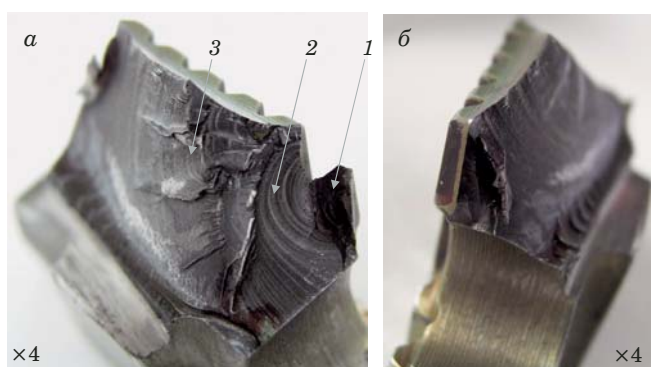


Рис. 3. Усталостное разрушение вала № 4: а — зоны развития усталостных трещин в теле шлица (стрелка 1) и в теле фланца в радиальном направлении (стрелка 2); ответвление усталостной трещины в зону соседнего отверстия под шпильку (стрелка 3); б — встречная усталостная трещина от межшлицевой впадины укороченных шлиц соседнего отверстия под шпильку

щина развивалась в осевом направлении вала с разворотом фронта в сторону отверстия под шпильку и в сторону внутренней поверхности вала. В зоне выхода межшлицевой впадины на гладкую поверхность фланца со стороны малого модуля усталостная трещина раздвоилась (рис. 2, б). Следует предполагать, что в случае невыявления этой трещины при ремонте она должна была развиваться в радиальном направлении с последующим выходом на галтельный радиус перехода фланца к цилиндрической части вала.

Фрагмент фланца вала № 4 со вскрытой усталостной трещиной представлен на рис. 3. Зарождение усталостной трещины началось от зоны фреттинг-коррозионного повреждения укороченного шлица. После развития трещины в тело шлица и выхода на его противоположную поверхность объемные напряжения перераспределились, что привело к развороту направления ее движения вглубь фланца. Когда усталостная трещина вышла на гладкую поверхность фланца со стороны малого модуля, произошло ее раз-



Рис. 2. Усталостное разрушение фланца вала № 3: а — фреттинг-коррозионное повреждение шлицев; б — усталостная трещина по межшлицевой впадине со стороны малого модуля с выходом на внутреннюю коническую поверхность вала; в — фрагмент вскрытой усталостной трещины

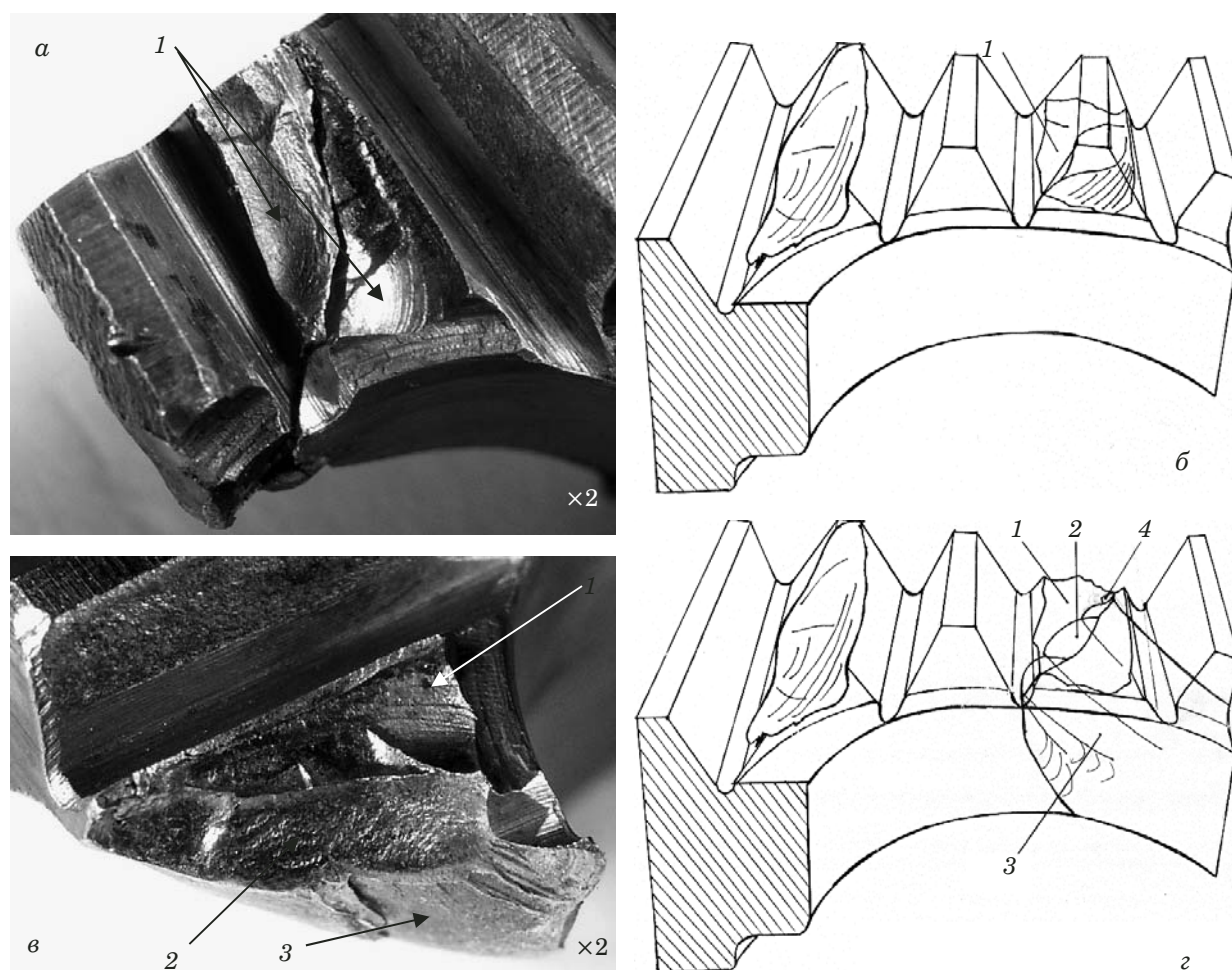


Рис. 4. Фрагмент усталостного разрушения фланца вала винта № 5: *а* — первичная усталостная трещина в теле шлица, развившаяся от участка фреттинг-коррозионного повреждения рабочей поверхности укороченного шлица со стороны малого модуля (зона 1); *б* — схема первого этапа усталостного разрушения фланца вала; *в* — поверхность вторичной усталостной трещины с отмеченными зонами; *г* — схема распространения трещины с отмеченными зонами развития

двоение. Одна усталостная трещина двинулась в сторону соседнего отверстия под шпильку, а вторая — по спирали в сторону галтельного перехода фланца к цилиндрической части вала.

Одновременно с движением усталостной трещины в сторону соседнего отверстия под шпильку от этого отверстия навстречу ей стартовала еще одна усталостная трещина с линейным очагом по межшлицевой впадине со стороны малого модуля. Развитие второй трещины было остановлено разгрузкой фланца в результате движения первичной усталостной трещины. Встречное движение усталостных трещин привело к образованию тонкого «козырька» (рис. 3, б).

С точки зрения интерпретации причины зарождения и развития усталостных трещин в шлицевой части фланца вала винта особый интерес представляет вал № 5. Фрагменты усталостного разрушения фланца вала № 5 и схемы развития трещины представлены на рис. 4, где видно, что первоначальная трещина стартовала от рабочей поверхности укороченного шлица от

места фреттинг-коррозионного повреждения и развивалась в плоскости фланца (зона 1). Вторым этапом усталостного разрушения фланца было зарождение усталостной трещины от поверхности излома шлица (зона 2). Причиной зарождения и развития вторичной усталостной трещины в тело фланца явилась разгрузка укороченного шлица при его усталостном разрушении и возникновение вследствие этого растягивающих напряжений в плоскости основания шлица от усилий затяжки гайки. Зона 2 развития усталостной трещины расположена под углом $\pm 45^\circ$ к плоскости фланца в направлении его вращения. Развитие усталостной трещины в зоне 2 остановилось в момент ее выхода на гладкую внутреннюю поверхность фланца. После этого этапа усталостная трещина разделилась на две (аналогично разрушению вала № 3). Однако преимущественное развитие получила трещина (зона 3), движущаяся в теле фланца в направлении против его вращения под углом $\pm 45^\circ$ к его плоскости.

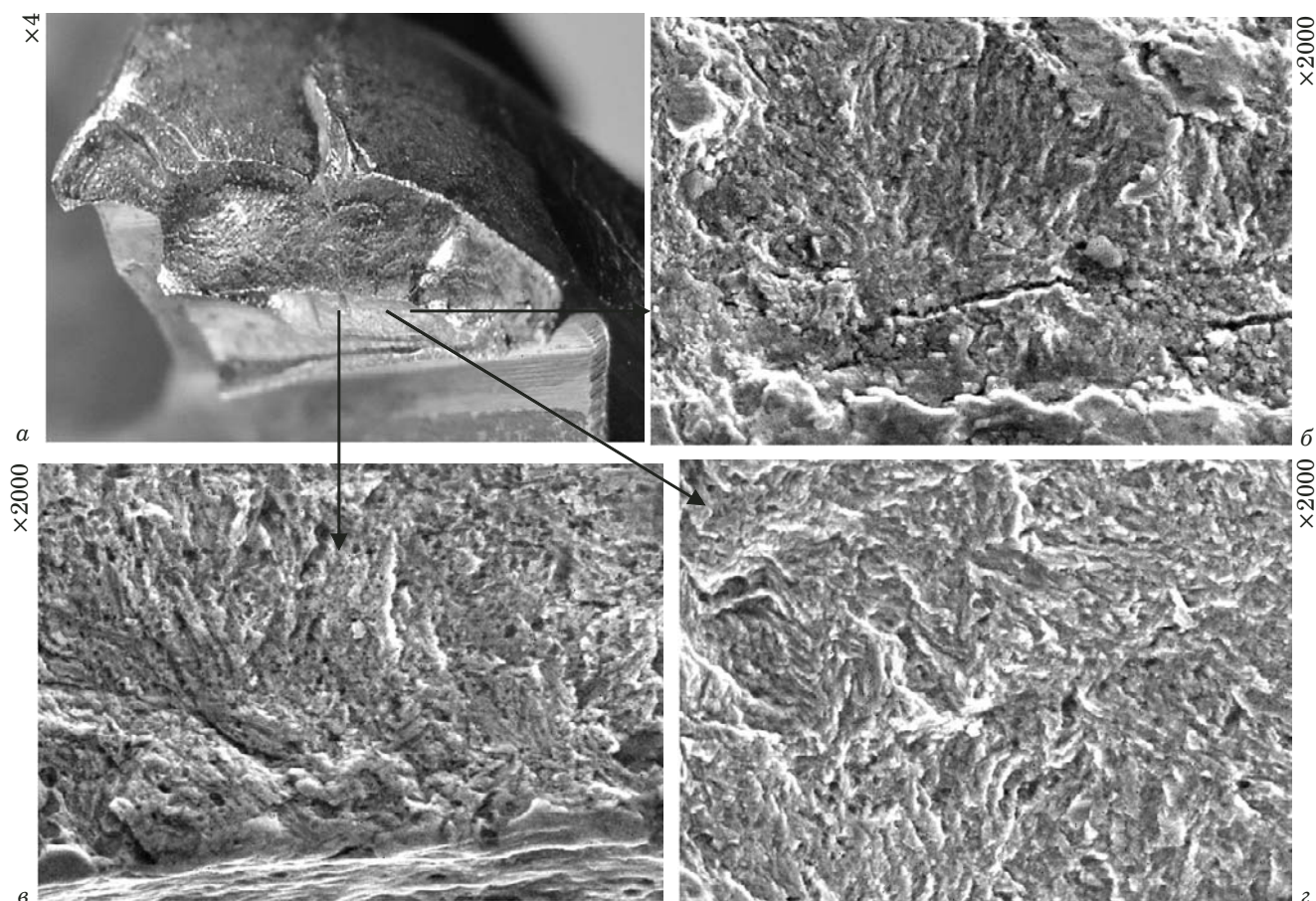


Рис. 5. Морфология усталостного разрушения фланца вала № 5 в зоне 2 на участках сохранившегося микрорельефа: *a* — общий вид фрагмента; *б – г* — поверхность усталостной трещины

По мере развития магистральной трещины (зона 3) в направлении соседнего отверстия под шпильку и радиуса галтельного перехода к цилиндрической части вала, зона 2 усталостного разрушения получила незначительный прирост в направлении вращения вала (зона 4). При вскрытии излома зона 4 усталостного разрушения не была вскрыта, и по внутренней поверхности фланца (в месте ее выхода) изготовлен металлографический шлиф для исследований.

Фрактографические исследования фрагментов усталостных изломов и исследования металлографического шлифа фланца вала винта № 5 показали, что все зоны развития усталостного разрушения имеют значительное повреждение поверхности в результате фреттинга, обусловленного смыканием образующихся поверхностей и их микроперемещением в процессе работы вала. В зонах сохранившегося микрорельефа поверхность усталостных трещин имеет специфическую морфологию, типичную для усталостного разрушения отпущенного мартенсита.

В процессе исследования фрагментов вала № 5 особое внимание было уделено зоне 2 усталостного разрушения (рис. 5). При фрактографиче-

ском исследовании зоны 2 в местах с сохранившимся микрорельефом разрушения поверхность излома имеет вид, типичный для усталостного разрушения стали 40ХН2МА со структурой отпущенного мартенсита (рис. 5, *б – г*). На основании этих результатов можно утверждать, что зона 2 в изломе фланца вала № 5 имеет также усталостный характер и является отражением одного из этапов разрушения фланца.

Анализ металлографического шлифа, изготовленного в месте выхода усталостной трещины (зона 4 на рис. 4) на внутреннюю поверхность фланца вала № 5, показал, что трещина заполнена конгломератом спрессованных окислов металлов, входящих в состав стали 40ХН2МА, пропитанным углеродсодержащим материалом. Значительное содержание в материале, заполняющем трещину, углерода и отсутствие в нем таких химических элементов, как сера, фосфор, азот, кальций, магний, кремний и др., позволяют утверждать, что этот материал не может представлять собой ни один из таких металлургических дефектов, как сульфиды, фосфиды, нитриды, а также шлаковые пленочные включения.

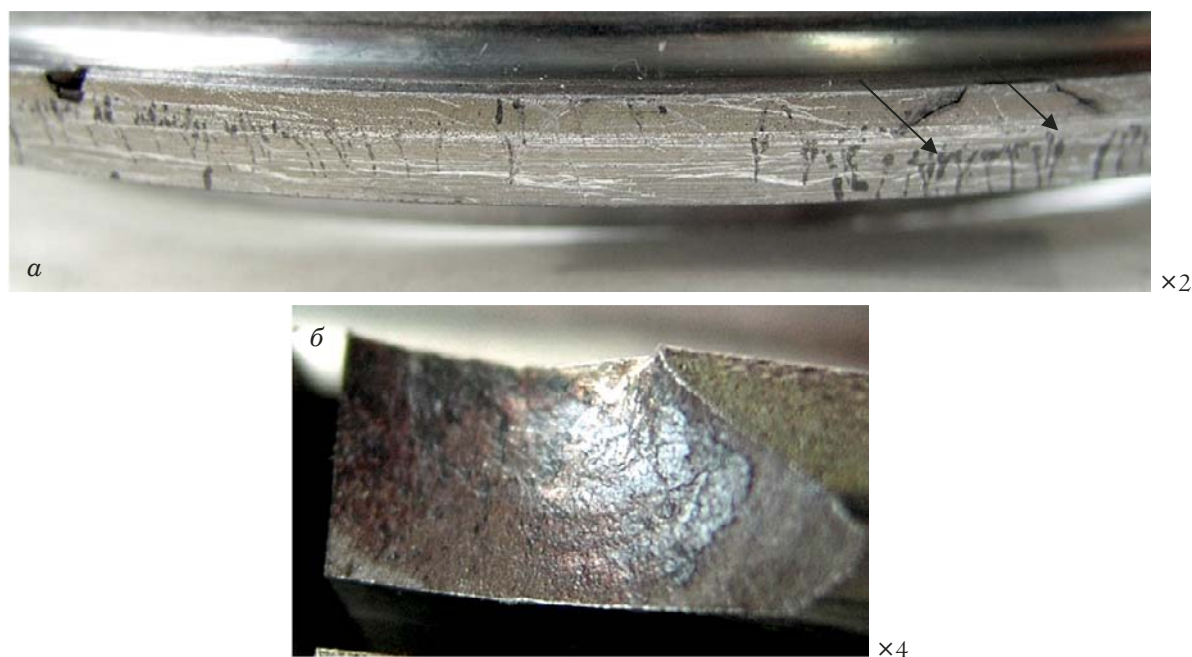


Рис. 6. Усталостные трещины от фреттинг-износа по упорному буртику в зоне галтельного перехода вала винта № 6: *а* — общий вид фрагмента (стрелками отмечены усталостные трещины по упорному буртику); *б* — вскрытая усталостная трещина

Значительное (в сравнении со сталью 40ХН2МА) содержание в материале, заполняющем трещину, углерода исключает возможность образования окислов металла в процессе горячей деформации заготовки вала. Исследование структуры стали в зоне трещины и вдали от нее подтверждает неизменность морфологии высокоотпущенного мартенсита, что свидетельствует об отсутствии каких-либо нагревов (например, связанных с термообработкой вала) в процессе или после образования трещины.

На основании выполненных исследований можно заключить, что материал, заполняющий усталостную трещину, представляет собой промасленные продукты фреттинг-коррозионного износа.

После металлографических исследований шлифа фрагмента вала № 5 усталостная трещина (зона 4) была вскрыта для фрактографических исследований. На поверхности вскрытой трещины обнаружены спрессованные продукты фреттинг-износа, которые были удалены с поверхностей излома с помощью ультразвуковой очистки с использованием органического растворителя. Анализ вскрытой трещины с выходом на поверхность металлографического шлифа показал, что в зоне 4 усталостная трещина имеет характерные линии остановки фронта ее движения, соответствующие полетным циклам. На поверхности излома, смежной с поверхностью металлографического шлифа, отчетливо проявляется микроструктура мартенсита, вытравленная в

процессе препарирования металлографического шлифа для электронно-микроскопических исследований. Микроструктура мартенсита на поверхности усталостного излома очередной раз подтверждает отсутствие каких-либо нагревов металла после возникновения трещины в зоне 4.

Таким образом, исследования фланца вала винта № 5 полностью подтверждают усталостный механизм развития трещины от ее зарождения до выхода за пределы фланца, а также отсутствие в изломе каких-либо металлургических дефектов.

Третья группа разрушения присуща валу № 6, фрагмент которого представлен на рис. 6. Особенностью этого вида усталостного разрушения является появление фреттинг-износа опорного буртика $\varnothing 120$ мм вследствие ослабления затяжки деталей пакета на валу винта. Зарождение усталостных трещин на всех валах этой группы происходит практически в одном и том же месте с последующим развитием трещин в сторону наружного диаметра в направлении фланца вала. Эти усталостные трещины не приводят к образованию кольцевой усталостной трещины с последующим обрывом фланца.

Исследование методом растровой электронной микроскопии поверхности усталостной трещины на фрагменте вала № 6, представленном на рис. 6, б, после удаления продуктов фреттинг-коррозионного износа позволило обнаружить множество участков сохранившегося рельефа усталостного разрушения, имеющих харак-

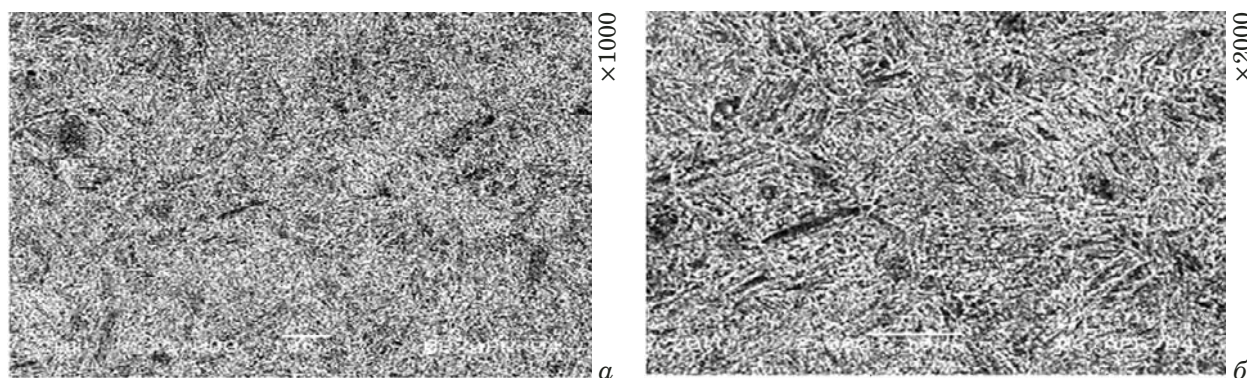


Рис. 7. Микроструктура отпускаемого мартенсита в стали 40XH2MA после травления шлифа в 5 %-ном растворе HNO_3 в этиловом спирте

терную для мартенситной стали морфологию, идентичную представленной на рис. 5.

Спектральный анализ фрагментов исследованных валов подтвердил соответствие их состава химическому составу стали 40XH2MA согласно требованиям нормативной документации.

Твердость образцов, вырезанных из исследуемых фрагментов валов, также отвечает требованиям нормативной документации (290 – 331 HB).

В микроструктуре металла валов отсутствовали какие-либо металлургические дефекты; она представляла собой отпускаемый мартенсит (рис. 7).

В результате исследований разрушенных валов винта из стали 40XH2MA получены следующие результаты:

1) химический состав материала вала винта соответствует требованиям нормативной документации к стали 40XH2MA;

2) дефекты металлургического происхождения как в металле валов, так и в усталостных изломах отсутствуют;

3) фрактографический анализ фрагментов валов винта с трещинами (№ 1 – 6) показал, что несмотря на условное разделение разрушений на три группы, все трещины образовались в процессе эксплуатации и имеют усталостный характер;

4) очагами зарождения усталостных трещин в валах винта являются зоны фреттинг-износа опорного буртика, фреттинг-коррозионного повреждения поверхности шлицев и мест перехода межшлицевых впадин укороченных шлицев (со стороны малого модуля) в отверстия под шпильки;

5) причиной образования и развития усталостных трещин на фланце вала винта является высокий уровень контактных напряжений в теле фланца, связанный с неудовлетворительным сопряжением поверхностей шлицевого стыка вследствие значительного фреттинг-коррозион-

ного повреждения шлицев и вибрационных повреждений.

Для исключения образования и развития усталостных трещин в шлицевом фланце вала винта в процессе эксплуатации рекомендовано:

оптимизировать усилие затяжки шлицевого стыка;

ввести контроль качества сопряжения контактных поверхностей шлицевого стыка при замене воздушных винтов в эксплуатации;

проработать вопрос динамической балансировки воздушных винтов в производстве и при их ремонте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. России нужны материалы нового поколения / Редкие земли. 2014. № 3. С. 8 – 13.
2. Каблов Е. Н. Материалы для авиакосмической техники / Все материалы: Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7 – 27.
3. Каблов Е. Н. Авиакосмическое материаловедение / Все материалы: Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2 – 14.
4. Петухов А. Н. Фреттинг-коррозия и фреттинг-усталость в малоподвижных соединениях / Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С. П. Королёва (национального исследовательского университета). 2006. № 2 – 1(10). С. 115 – 120.
5. Микла С. Влияние фреттинг-коррозии на усталостную прочность валов горных машин / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 1999. № 6. С. 87.
6. Хаинг Мин, Петухов А. Н., Павлов Ю. И. Фреттинг-коррозия в деталях ГТД / Научные труды (Вестник МАТИ). 2009. № 15(87). С. 102 – 105.
7. Мубояджян С. А., Коннова В. И., Горлов Д. С., Александров Д. А. Исследование фреттингостойкости стали ЭП866Ш / Труды ВИАМ. 2015. № 7. С. 1. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.06.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-1-1.
8. Турченков В. А., Баранов Д. Е., Гагарин М. В., Шишкин М. Д. Методический подход к проведению экспертизы материалов / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 1. С. 47 – 53.
9. Орлов М. Р., Оспенникова О. Г., Наприенко С. А., Морозова Л. В. Исследование усталостного разрушения конических шестерен редуктора центрального привода газотурбинного двигателя, изготовленных из стали 20ХЗМВФ / Деформация и разрушение материалов. 2014. № 7. С. 18 – 26.

10. 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. 2016. № 1. С. 9. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.06.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-62-79.
11. Фрактография: средство диагностики разрушенных деталей / Под ред. М. А. Балтер. — М.: Машиностроение, 1987. — 160 с.
12. 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-s4-65-69.
13. 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.
14. 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. 2013. № 5. С. 6. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.06.2016).
15. Бронфин М. Б., Алексеев А. А., Чабина Е. Б. Металлофизические исследования. Возможности и перспективы / Авиационные материалы 75 лет. Избранные труды. Юбилейный научно-технический сборник. — М.: ВИАМ, 2007. С. 353 – 365.
6. Khaing Min, Petukhov A. N., Pavlov Yu. I. Fretting corrosion in details of gas turbine engines / Nauchn. Tr. (Vestn. MATI). 2009. N 15(87). P. 102 – 105 [in Russian].
7. Muboyadzhyan S. A., Konnova V. I., Gorlov D. S., Aleksandrov D. A. Research of resistance to EP866Sh steel fretting / Trudy VIAM. 2015. N 7. P. 1. <http://www.viam-works.ru> (accessed 31.06.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-1-1 [in Russian].
8. 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].
9. Orlov M. R., Ospennikova O. G., Naprienko S. A., Morozova L. V. Research of fatigue failure of conic gear wheels of reducer of the central drive of the gas turbine engine, made of steel 20Kh3MVF / Deform. Razrush. Mater. 2014. N 7. P. 18 – 26 [in Russian].
10. Orlov M. R., Grigorenko V. B., Morozova L. V., Naprienko S. A. Research of operational destructions of bearings by methods of optical, raster electron microscopy and x-ray spectral microanalysis / Trudy VIAM. 2016. N 1. P. 9. <http://www.viam-works.ru> (accessed 31.06.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-62-79.
11. Fraktografy: means of diagnostics of the destroyed details / M. A. Balter (ed.). — Moscow: Mashinostroenie, 1987. — 160 p. [in Russian].
12. Grigorenko V. B., Orlov M. R., Morozova L. V., Zhuravleva P. L. Research of static destruction of bolts from steel 30KhGSA in use / Aviats. Mater. Tekhnol. 2014. N S4. P. 125 – 135. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-65-69 [in Russian].
13. Kablov E. N. Innovative development FSUE “VIAM” on implementation “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].
14. 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 structural and phase condition of materials / Trudy VIAM. 2013. N 5. P. 6. <http://www.viam-works.ru> (accessed 31.06.2016) [in Russian].
15. Bronfin M. B., Alekseev A. A., Chabina E. B. Metalphysical researches. Opportunities and perspectives / Aviation materials are 75 years old. Selected works. Jubilee scientific and technical collection. — Moscow: VIAM, 2007. P. 353 – 365. [in Russian].

REFERENCES

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-52-57

УДК (UDC) 620.178/16:621.762.53

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА Al_2O_3 + Г, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ*

© Владимир Владимирович Столяров^{1, 2}, Анна Александровна Мисоченко^{1, 2}, Евгений Григорьевич Григорьев², Анатолий Георгиевич Жолнин², Елизавета Андреевна Кляцкина³

¹ Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Москва, Россия; e-mail: vlstol@mail.ru

² Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия.

³ Политехнический университет Валенсии, Валенсия, Испания.

Статья поступила 13 июня 2017 г.

Исследовано влияние содержания аллотропной модификации углерода — графена (Г) в интервале концентраций 0,5 – 2,0 % вес. на трибологические, прочностные и структурные характеристики нанокompозита оксид алюминия — графен ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Г}$). Нанокompозит получен методом плазменно-искрового спекания при температуре 1550 °С в течение 10 мин и давлении 50 МПа смеси нанопорошков, предварительно подвергнутых ультразвуковому диспергированию в органическом растворителе. Представлены результаты его испытаний на трение и износ без смазки на трибометре под нагрузкой 20 Н при комнатной температуре — при круговом движении рубинового шарика-индентора по диску, кинетического индентирования с определением нанотвердости и модуля упругости, а также наблюдений структуры поверхности изломов и дорожек трения в растровом микроскопе. Для определения микроструктуры в объеме нанокompозита и подтверждения термической стабильности графена в процессе плазменно-искрового спекания использованы методы просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг в темном и светлом полях и Рамановской спектроскопии соответственно. Показано, что введение графена способствует повышению микро- и нанотвердости, модуля упругости, износостойкости на два-три порядка и небольшому уменьшению коэффициента трения. Повышение содержания графена до 2 % вес. изменяет механизм износа от хрупкого отрывом до вязкого сдвигом, что связано с усилением связи матричных зерен и наличием агломератов. Подтверждено отсутствие деградации графена и сохранение его термической стабильности. Морфология частиц графена свидетельствует об их преимущественном расположении внутри зерен корунда и более редком — на границах зерен.

Ключевые слова: композит; графен; корунд; спекание; структура; трение; износ.

FRICITION AND WEAR OF NANOCOMPOSITE Al_2O_3 + G PROCESSED BY SPARK PLASMA SINTERING

© Vladimir V. Stolyarov^{1, 2}, Anna A. Misochenko^{1, 2}, Evgeniy G. Grigoriev², Anatoly G. Zholnin², Elizaveta A. Klyatskina³

¹ Mechanical Engineering Research Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: vlstol@mail.ru

² National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia.

³ Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain

Submitted June 13, 2017.

The effect of allotropic carbon modification content, graphene (G), in the range of 0.5 – 2.0 wt.% on tribological, strength and structural characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{G}$ nanocomposite processed by 10-min plasma spark sintering (pressure 50 MPa, temperature 1550 °C) of nanopowder mixture previously subjected to ultrasonic dispersion in organic solvent is studied. The results of tests for friction and wear without lubricant on a tribometer under a load of 20 N at room temperature and roundabout motion of a ruby ball penetrator on a disk are presented along with data on kinetic indentation with determination of the nanohardness and elastic module and observations of the fracture surface structure and friction track using a scanning microscope. Methods of the transmission electron microscopy of thin foils in dark and bright fields and Raman spectroscopy, respectively, were used to determine the

* Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ, контракт с Министерством образования и науки РФ № 02.A03.21.0005, 27.08.2013 и РФФИ (проект № 16-19-10213).

microstructure in the bulk of a nanocomposite and prove the graphene thermal stability during plasma spark sintering. It is shown that introduction of graphene contributes to the increase of micro- and nanohardness, elastic modulus, wear resistance by two or three orders of magnitude and a slight decrease in the coefficient of friction. Increase in graphene content to 2 wt.% changes the wear mechanism from brittle breakage to viscous shear due to strengthening in coupling of matrix grains and presence of agglomerates. Lack of degradation and retention of graphene thermal stability are proved. The morphology of graphene particles indicates to their preferential arrangement inside the corundum grains and more rarely — on the grain boundaries.

Keywords: composite; graphene; alumina; sintering; structure; friction; wear.

В настоящее время интерес к классу наноструктурных (НС) материалов в областях как фундаментально-прикладной науки, так и промышленности постоянно увеличивается. Это обусловлено стремлением к миниатюризации изделий, уникальными свойствами НС материалов, появлением современных приборов для исследования, диагностики и модификации наноматериалов, развитием и внедрением технологий литографии, получения нанопорошков и т.п.

В автомобильной, аэрокосмической и многих других отраслях промышленности широко используют новые материалы — металлокерамические композиты (МКК). Они обладают большей прочностью, но меньшей пластичностью, чем традиционные металлические материалы, что ограничивает их более широкое применение. Для создания качественных МКК можно использовать наночастицы разного типа (нанотрубки, фуллерены, графен) при условии их однородного распределения в объеме матрицы. Благодаря работам Новоселова и Гейма в 2005 г. была получена двумерная аллотропная модификация углерода, известная как графен [1]. Этот новый материал обладает рядом уникальных электрофизических, механических, тепловых свойств [2 – 5]. В частности, слоистая модификация графена может быть использована как армирующая добавка в композитные материалы [1, 6]. Изготовленные композиты демонстрируют более высокие прочность на растяжение и особенно относительное удлинение. Оказалось, что свойства таких композитов зависят от материала и дисперсности матрицы, а также метода введения графена.

Особый интерес представляет композит на основе нанопорошка корунда и малых добавок многослойного графена [5, 7], полученный методом плазменно-искрового спекания, или в зарубежной терминологии — spark plasma sintering (SPS). Идея метода заключается в быстром нагреве (до 2500 °C/мин) короткоимпульсным током большой величины (до 5000 А, длительностью импульса <5 мс) порошковой смеси до температуры спекания при одновременном приложении давления, что позволяет ограничить рост частиц порошка в процессе консолидации. Использование данного метода позволяет получать

керамики с плотностями, близкими к теоретическому значению, и размером зерен, близким к размеру частиц исходного порошка. Поскольку плазменно-искровое спекание порошкового материала осуществляют в токопроводящей графитовой пресс-форме, то данная технология не имеет ограничений по типам спекаемых материалов [8].

Что касается свойств композита на основе нанопорошка корунда и малых добавок многослойного графена (Г), то предполагается, что чешуйки графена как вторая фаза вызовут значительное уменьшение износа вследствие снижения сил трения на контакте нанометрических и субмикроскопических структурных элементов [5]. Однако сведения о трибологических свойствах таких композиций практически отсутствуют.

Цель работы — исследования трибологических свойств нанокompозита оксид алюминия — графен (Al_2O_3 + Г), полученного методом плазменно-искрового спекания.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовали нанопорошки $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и чешуйки графена. Порошки $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ получены в ИМЕТ РАН окислением дисперсного алюминия в воздушной плазме электродугового разряда, средний размер частиц 45 нм.

На рис. 1, а видно, что частицы порошка оксида алюминия имеют преимущественно округлую форму, а их размер находится в интервале 25 – 250 нм.

Графен изготовлен методом ультразвуковой эксфолиации микрокристаллических кристаллов графита в различных органических растворителях (затем растворитель испаряют), поставлен в Россию фирмой Graphene-tech (Zaragoza, Spain). Он представлял собой неокисленные, многослойные чешуйки черного цвета толщиной 3,0 нм (около пяти атомных слоев) и площадью 10×10 мкм (рис. 1, б). Чтобы избежать агломерации графена, получаемой при смешивании его с порошком оксида «сухим» способом, порошки перемешивали ультразвуковым диспергатором, используя растворитель (диметилформамид). За-

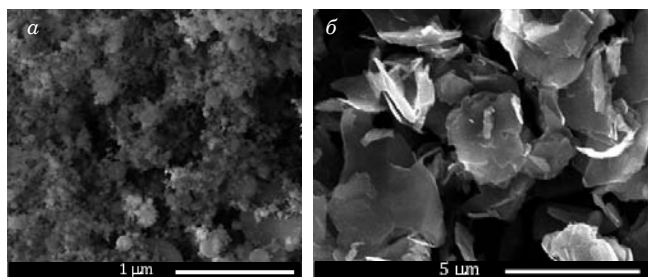


Рис. 1. Вид исходных материалов в растровом электронном микроскопе: *а* — нанопорошок Al_2O_3 ; *б* — чешуйки графена

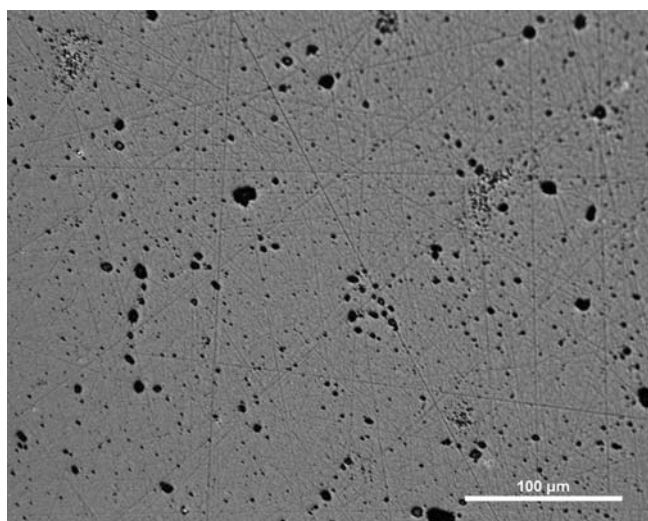


Рис. 2. Распределение графеновых включений в нанокompозите $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ вес. Г

тем смесь сушили на воздухе. Использовали смеси, в составе которых варьировали содержание графена от 0 до 2 % вес.

После ультразвукового диспергирования в растворителе и последующей сушки образцы размером $\varnothing 15 \times 2$ мм компактировали в графитовой пресс-форме при температуре 1550°C и скорости нагрева $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ в течение 10 мин при давлении 50 МПа в вакуумной установке плазменно-искрового спекания LABOX-625 (SinterLand, Nagaoka city, Japan) [7]. В установке используется совместное воздействие на порошковый материал импульсного тока и механического давления. После спекания образцы для последующих экспериментов были механически отшлифованы и полированы для получения шероховатости поверхности около $R_z = 0,25$ мкм.

Объемную плотность образцов измеряли методом Архимеда в воде, микротвердость по Виккерсу (HV) — на микротвердомере FM-800 Future-Tech (Kawasaki-City, Japan) вдоль диаметра при нагрузке 20 Н, приложенной в течение 10 с, нанотвердость (H) и модуль упругости (E) —

на нанотвердомере Model G200 (MTS Company, USA) по методу Oliver-Pharr [9]. В последнем случае использовали алмазный индентор Берковича с радиусом иглы 20 нм, который позволил выполнить измерения на глубине около 2 мкм.

Фрактографические исследования изломов и структурный анализ распределения графена выполняли на приборах FESEM, ZEISS ULITRA 55 (Oxford Instrument) и Hitachi SU8000. Оптимизацию аналитических измерений проводили в рамках описанного ранее подхода [10, 11]. Для анализа структурной стабильности графена использовали Раман-спектроскопию при комнатной температуре на спектрометре Renishaw с длиной волны лазера $\lambda = 532$ нм.

Трибологические исследования проводили на приборе Tribometer (CSM Instruments) при вращении по схеме шар – диск при нагрузке 20 Н и скорости 10 см/с в течение 15 ч согласно европейскому стандарту [12]. В качестве индентора использовали рубиновый шар $\varnothing 6$ мм. Скорость износа W вычисляли по объему дорожки трения (мм^3), размеры которой измеряли на профилометре:

$$W = ahv_{\text{инд}}, \quad (1)$$

где a и h — ширина и глубина дорожки, мм; $v_{\text{инд}}$ — линейная скорость кругового движения индентора, мм/ч.

Экспериментальные результаты

Оптическая металлография поверхности (без травления) первых спеченных композитов выявила особенности диспергирования и агломерации графена. Видно (рис. 2), что распределение видимых частиц графена по размеру от 10 до 25 мкм достаточно неоднородно, их расположение относительно друг друга хаотично. Тем не менее большая доля частиц имеет размеры менее 1 мкм. Данные оптической микроскопии были подтверждены и результатами измерения микротвердости, которые показали заметный разброс значений при попадании индентора в места, обогащенные или обедненные графеном. Особенно сильно это проявилось для композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\%$ вес. Г. В последующем подбор растворителя и оптимизация режима диспергирования позволили заметно повысить равномерность распределения графена.

Результаты измерения плотности, твердости и модуля упругости композита при различном содержании графена представлены в табл. 1. Относительная плотность композита уменьшается с увеличением содержания графена неравномерно, наиболее заметно — для повышенного

содержания графена. Проведенный анализ показывает, что общее снижение плотности компакта связано с меньшим удельным весом графена и возможным образованием микропор вследствие его агломерации.

Из данных табл. 1 следует, что добавки графена в пределах ошибки измерений не влияют на микротвердость. Однако нанотвердость и модуль упругости, измеренные методом кинетического наноиндентирования, показывают заметное упрочнение матрицы композита даже с малым содержанием графена по сравнению с обычным корундом [13].

Подобное различие в твердости, измеренной разными методами, скорее всего, обусловлено методическими особенностями — различной локальностью мест индентирования и скоростью деформации, которые отличаются на несколько порядков [14]. Отметим, что точность измерений наномеханическим методом повышается с увеличением глубины наноиндентирования.

Это свидетельствует о сильном влиянии поверхностных сил натяжения, резко уменьшающихся при удалении от поверхности. Точность измерений зависит и от размера отпечатка. При измерении микротвердости размеры отпечатка составляют десятки микрон, что соответствует нескольким зернам корунда и говорит о возможном попадании под индентор агломерированных участков «мягкого» графена. Напротив, при наноиндентировании под индентором на площади размером в десятки нанометров практически всегда располагается матричная фаза. Таким образом, разные методы отражают свойства разномасштабных объектов. Наблюдаемое упрочнение матричных зерен корунда может быть связано с возникающими внутренними напряжениями от химического или механического взаимодействия частиц графена с Al_2O_3 , однако это требует дополнительного исследования. При этом важно представлять, где располагаются частицы графена — внутри матричных зерен или на их границах.

В этой связи были проведены структурные исследования методами просвечивающей (ПЭМ)

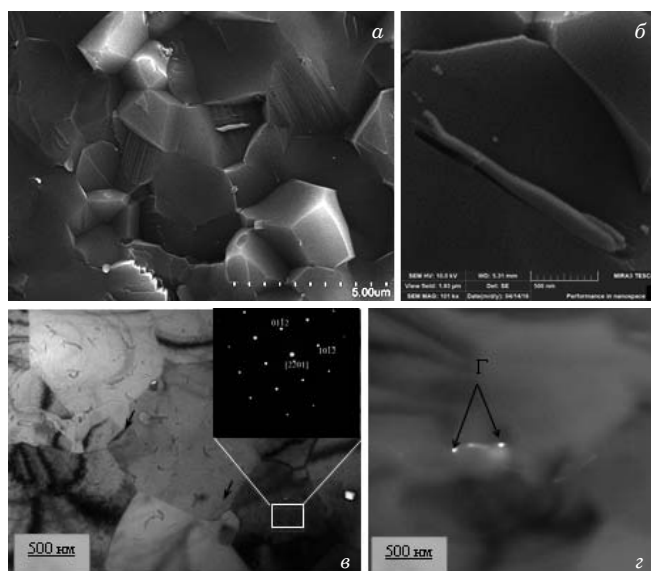


Рис. 3. Распределение графена на поверхности (а, б) и границах (в, з — темное поле) зерен субмикроструктурного композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5$ % вес. Г: а, б — РЭМ; в, з — ПЭМ

и растровой (РЭМ) электронной микроскопии, результаты которых показаны на рис. 3. Видно, что чешуйки графена могут располагаться не только внутри зерен (на поверхности разрушения) корунда (рис. 3, а, б), но и на границах корундовых зерен (рис. 3, в, з) [15]. При спекании вследствие рекристаллизации и миграции границ большая часть графена остается внутри больших матричных зерен и лишь малая его часть сохраняется в границах исходных нанозерен. Эти данные свидетельствуют, что графен равномерно распределен в композите и физически связан с матрицей, электронная дифракция от которой соответствует корунду Al_2O_3 .

Расположение чешуек графена на границах зерен благодаря химическому и физическому взаимодействию атомов углерода с атомами в решетке оксида алюминия должно увеличивать поверхностные свойства композита, что подтвердили трибологические испытания, результаты которых представлены в табл. 2. Они свидетельствуют, что при незначительном уменьшении ко-

Таблица 1. Значения твердости, модуля упругости и плотности композита в зависимости от содержания в нем графена

Параметры	Содержание графена, % вес.			
	0	0,5	1,0	2,0
Относительная плотность, %	99,1	99,0	98,0	96,0
Микротвердость, ГПа	$22,4 \pm 0,5$	$23,1 \pm 0,1$	$22,7 \pm 0,2$	$22,7 \pm 0,7$
Нанотвердость, ГПа	$24 \pm 2,5^*$	$27,4 \pm 2,5^*$	—	—
Модуль упругости, ГПа	$380 \pm 30^*$	$456 \pm 40^*$	—	—

* Погрешность измерений указана для глубины отпечатка более 500 нм.

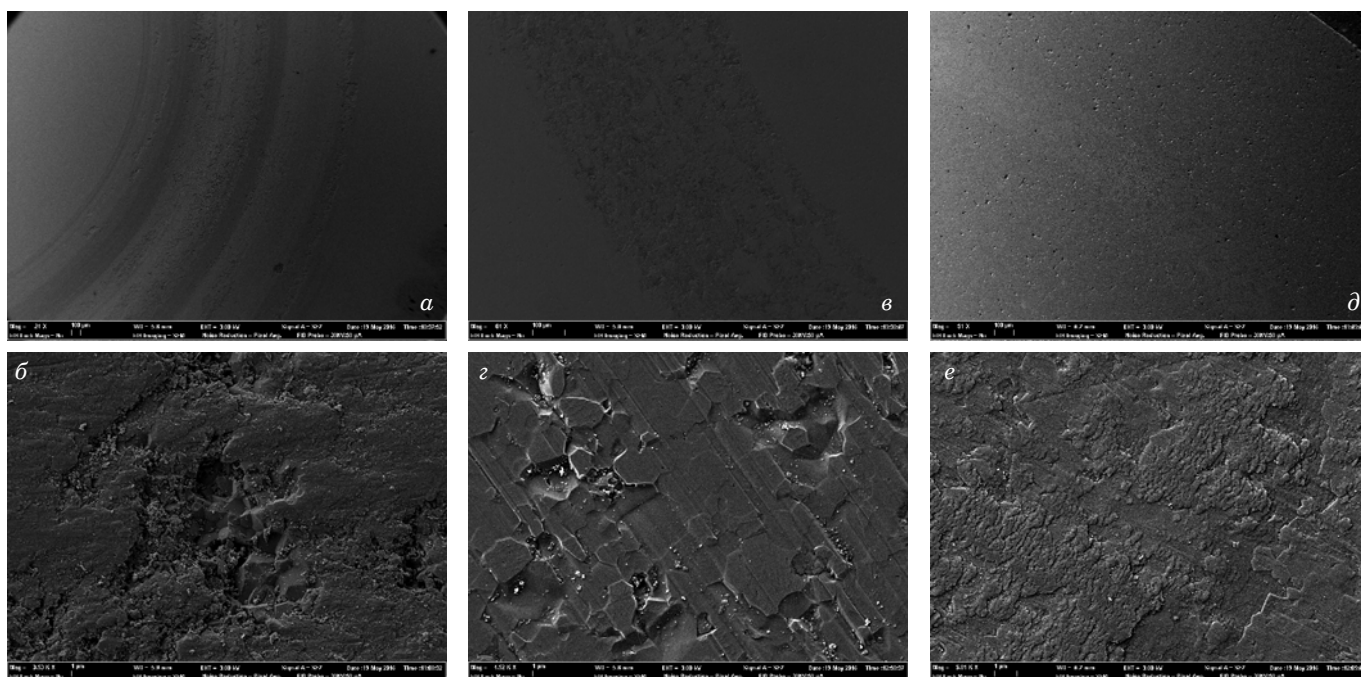


Рис. 4. Вид дорожек трения для образцов без графена (а, б), а также с 1 % вес. (в, г) и 2 % вес. (д, е)

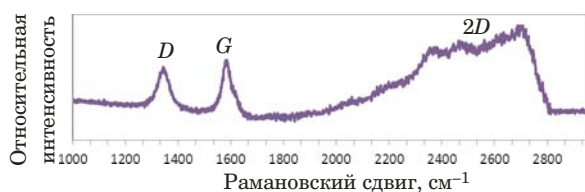


Рис. 5. Рамановский спектр нанокompозита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ вес. Г

эффицента трения скорость износа для образцов с графеном уменьшается на два порядка по сравнению с образцами без графена. Фрактографическое исследование следов трения в растровом электронном микроскопе с разным увеличением показало, что с повышением содержания графена до 2 % вес. заметно изменяются геометрические размеры и характер разрушения дорожки (рис. 4). Так, глубина/ширина дорожки уменьшаются с 5,5/550 мкм в образце без графена (рис. 4, а) до 0,4/100 мкм в образцах с 1 и 2 % вес. Г (рис. 4, в – е). В процессе трения характер разрушения меняется от многочисленных макровыворотов в местах несплошности в безграфеновых образцах (рис. 4, б) до единичных мик-

роразрушений, соответствующих агломерированным областям образцов с 1 % вес. Г (рис. 4, г). В образцах с 2 % вес. Г микроразрушения дорожек трения отсутствуют, вместо них появляются пластифицированные слои волнообразной формы, фронт которых перпендикулярен направлению дорожки трения (рис. 4, е). Можно предположить, что механизм трения с увеличением содержания графена меняется от хрупкого отрывом до пластического сдвигом.

Важным требованием к процессу получения композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Г}$ является сохранение структурной стабильности графена при высокой температуре спекания. Отсутствие деградации графена при спекании была подтверждена методом Рамановской спектроскопии. Из рис. 5 видно, что графен представлен тремя важными пиками: *D* (при $\sim 1351\text{ см}^{-1}$) соответствует разрыву трансляционной симметрии гексагональной решетки и характеризует дефектность; *G* (при $\sim 1580\text{ см}^{-1}$) связан с тангенциальной вибрационной модой атомов С–С в чешуйке графена; *2D* (при $\sim 2700\text{ см}^{-1}$) [16]. В случае керамического композита увеличение отношения интенсивностей пиков I_D/I_G свидетельствует о повышении степени разупорядочения и уменьшении размера кристаллов; *2D*-пик, состоящий из двух пиков — *D*₁ и *D*₂, численно оценен двумя линиями Лоренца, соответствующими графену с числом слоев менее пяти [17, 18].

Выше было упомянуто о возможной агломерации графена и необходимости его диспергирования. В этой связи выполнен фрактографиче-

Таблица 2. Коэффициент трения (K_f) и скорость износа (W) нанокompозита

Содержание графена, %	$W, \text{мм}^3/\text{ч}$	K_f
0	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,77
1	$<3 \cdot 10^{-6}$	0,45
2	$<2 \cdot 10^{-6}$	0,63

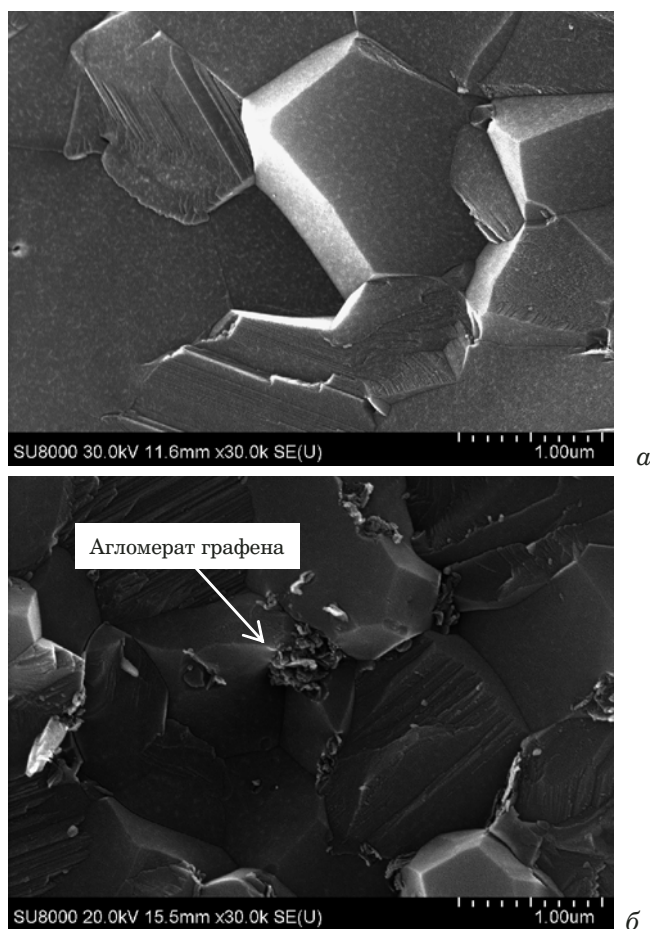


Рис. 6. РЭМ-изображения изломов образцов с содержанием графена 0,5 % вес. (а) и 2 % вес. (б)

ский анализ поверхности изломов в РЭМ, который выявил отличия образцов с различным содержанием графена (рис. 6).

При минимальном содержании графена — 0,5 % вес. Г агломераты практически отсутствуют (рис. 6, а), увеличение его до 2 % вес. приводит к образованию субмикроструктурных агломератов графена (рис. 6, б). Для обеих концентраций графена отмечается значительное увеличение размера матричных зерен по сравнению с размером исходных частиц порошка (см. рис. 1, а), связанное с их ростом при спекании, и возникновение неоднородности в распределении графена.

Методом энергодисперсионного анализа доказано, что в зоне агломератов интенсивность линий кислорода и алюминия падает почти до нуля и на два порядка повышается интенсивность линий углерода (рис. 7). В общем случае наличие агломератов графена в спеченном композите можно объяснить остатками неразрушенных при ультразвуковой диспергации исходных агломератов графена в порошке или их формированием в процессе спекания под воздействием импульсных магнитных полей.

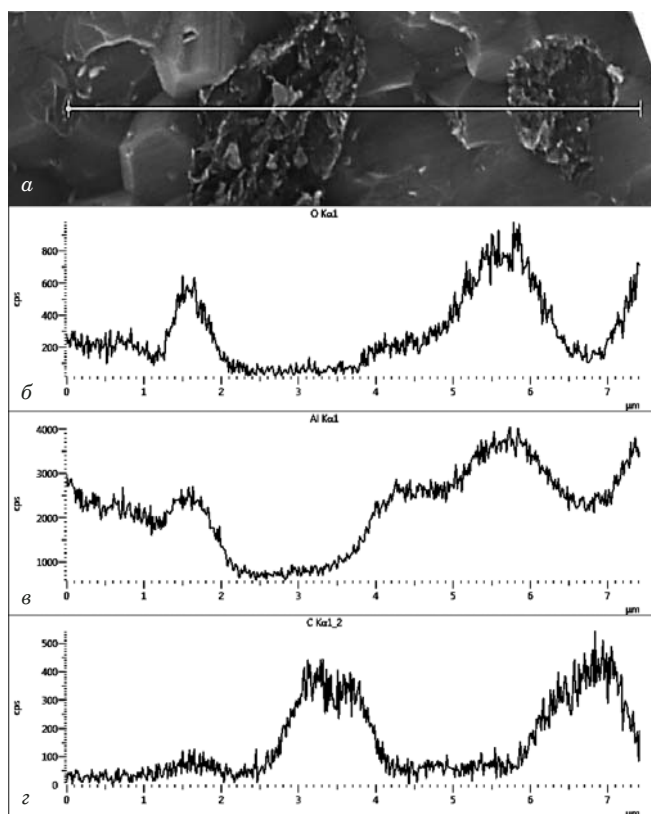


Рис. 7. Фрактография поверхности излома с агломератами графена (а) и распределение интенсивностей линий кислорода (б), алюминия (в) и углерода (г)

Таким образом, композиты $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\%$ вес. Г, полученные методом SPS, отличаются от чистого корунда и композитов с меньшим содержанием графена. В них присутствуют агломераты графена, неразрушенные при ультразвуковом диспергировании смеси порошков или сформированные в процессе спекания под воздействием импульсных магнитных полей. Кроме того, при трении на дорожке износа образуется вязкая субстанция, имеющая хорошую адгезию к подложке (иначе она бы вытеснялась индентором на края дорожки износа).

Для выбранных режимов диспергирования и компактирования графен в структуре композита в основном сосредоточен в объеме корундовых зерен. Наиболее чувствительными к содержанию графена являются такие поверхностные свойства, как коэффициент трения, микротвердость, износостойкость, последние два из которых повышаются до 30 % и на 2–3 порядка соответственно. Более высокий потенциал графена может быть реализован за счет его ориентации и преимущественного расположения на границах матричных зерен.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Novoselov K. S. et al.** Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / *Nature*. 2005. Vol. 438. P. 197 – 200.
2. **Xia H., Zhang X., Shi Z., Zhao C., et al.** Mechanical and thermal properties of reduced graphene oxide reinforced aluminum nitride ceramic composites / *Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 639. P. 29 – 36.
3. **Kim H. J. et al.** Unoxidized Graphene/Alumina Nanocomposite: Fracture and Wear Resistance Effects of Graphene on Alumina Matrix / *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. P. 5176 – 5185.
4. **Centeno A., Rocha V. G., Alonso B., Fernández A., et al.** Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 333. P. 201 – 321.
5. **Borrell A., Torrecillas R., Rocha V. G., Fernández A., et al.** Effect of CNFs content on the tribological behaviour of spark plasma sintering ceramic-CNFs composites / *Wear*. 2012. Vol. 274. P. 94 – 99.
6. **Stankovich S. et al.** Graphene-based composite materials / *Nature*. Vol. 42006. N 42. P. 282 – 286.
7. **Zholnin A. G., Kovaleva I. V., Yurlova M. C., Ilina A. M., et al.** Uniaxial magnetic pulsed compaction of δ - Al_2O_3 nano powders followed by conventional and spark-plasma sintering / *Phys. Chem. Mat. Procs.* 2015. Vol. 2. P. 73 – 79.
8. **Yu M., Grasso S., McKinnon R., Saunders T. J., Reece M. J.** Review of flash sintering: materials, mechanisms and modeling / *Advances in Applied Ceramics*. 2016. December. P. 1 – 37.
9. **Oliver W. C., Pharr G. M.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. P. 1564 – 1583.
10. **Kachala V. V., Khemchyan L. L., Kashin A. S., Orlov N. V., Grachev A. A., Zalesskiy S. S., Ananikov V. P.** Target-oriented analysis of gaseous, liquid and solid chemical systems by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy / *Russ. Chem. Rev.* 2013. Vol. 82. P. 648 – 685.
11. **Kashin A. S., Ananikov V. P.** A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering / *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2011. Vol. 60. P. 2602 – 2607.
12. ASTM International: (2003) ASTM G99-03: Standard test method for wear testing with a pin-on-disc apparatus. ASTM annual book of standards. — West Conshohocken: ASTM International.
13. **Zholnin A. G., Kovaleva I. V., Rytenko V. Yu., Pahilo-Daryal I. O., et al.** Effect of particle size of alumina powder on spark-plasma sintering / *Phys. Chem. Mat. Procs.* 2016. Vol. 1. P. 53 – 63.
14. **Golovin Yu. I.** Introduction to nanotechnology. — M.: Mashinostroenie, 2007. — 496 p. [in Russian].
15. **Klyatskina E. A., Grigoriev E. G., Zholnin A. G., Salvador M. D., et al.** Structure and properties of alumina reinforcement with graphene nanoplatelets obtained by spark plasma sintering / *J. Ceram. Sci. Techn.* 2018.
16. **Benavente R., Pruna A., Borrell A., Salvador M. D., et al.** Fast route to obtain Al_2O_3 -based nanocomposites employing graphene oxide: Synthesis and sintering / *Mater. Res. Bull.* 2015. Vol. 64. P. 245 – 251.
17. **Inam F., Vo T., Bhat B. R.** Structural stability studies of graphene in sintered ceramic nanocomposites / *Ceram Int.* 2014. Vol. 40. P. 16227 – 16233.
18. **Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P. C.** Raman scattering from high-frequency phonons in supported *n*-graphene layer films / *Nano Lett.* 2006. Vol. 6. P. 2667 – 2673.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-59-62

УДК (UDC) 620.17:531.741

УГЛОМЕР ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ НА КРУЧЕНИЕ

© Александр Дмитриевич Хван, Дмитрий Владимирович Хван,
Алексей Алексеевич Воропаев, Юрий Борисович Рукин

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия; e-mail: tpm@vorstu.ru

Статья поступила 11 июля 2017 г.

В обработке металлов давлением широко используют различного рода измерительные устройства. В статье представлена разработанная и изготовленная конструкция угломера для измерения угловых деформаций при упругом и пластическом кручении круглых образцов, в основу которого положен принцип работы планетарного механизма без подвижного солнечного центрального колеса. Угломер создан на основе конструкции угломера Бояршинова, в которую добавлены круглый транспортер с делениями от 0 до 360° и вращающаяся на оси стрелка для фиксации углового перемещения. Использование планетарной передачи позволило значительно повысить точность измерения углов поворота поперечных сечений образца друг относительно друга на расстоянии расчетной длины. В целях уменьшения веса угломера его основные детали были изготовлены из алюминиевого сплава Д16Т. При этом номинальные диаметры окружностей центрального колеса и сателлита составили соответственно $D_1 = 220$ мм, $D_3 = 20$ мм; модуль зацепления $m = 1$ мм; число зубьев на колесе равно 220, а на сателлите — 20. На крутильной машине КМ-50 проведены лабораторные испытания угломера на цилиндрическом образце диаметром 15 мм и рабочей длиной 120 мм из стали 40Х, результаты которых позволили определить упругий модуль сдвига с отклонением ~2,5 % от его справочного значения. По опытным данным построена диаграмма кручения, на основе которой по формуле П. Людвига получена диаграмма сдвига $\tau = \tau(\gamma)$. Эта диаграмма пересчитана с использованием теории пластичности Мизеса в кривую упрочнения материала $\sigma = \sigma(e)$. Полученные механические характеристики позволяют сделать вывод о достаточной точности измерения угловых перемещений с помощью данного угломера. Исходя из этого, разработанный угломер можно рекомендовать в качестве испытательной техники для определения механических характеристик материала в условиях сдвиговых деформаций. Угломер достаточно прост в исполнении и при эксплуатации.

Ключевые слова: угломер; угловые деформации; пластическое кручение; круглые образцы.

ANGLE GAGE FOR TORSION TESTING

© Alexander D. Khvan, Dmitry V. Khvan, Alexey A. Voropaev, Yury B. Rukin

Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia; e-mail: tpm@vorstu.ru

Submitted July 11, 2017.

Processing of metals by pressure suggests using of various measuring devices. We developed and manufactured a device for measuring angular deformations upon elastic and plastic torsion of circular specimens. The design is based on the operation principle of the planetary mechanism without a movable solar central wheel. Design of the device is based on the Boyarshinov concept added with a round protractor with a graduated scale from 0 to 360° and rotating needle placed on the axis to indicate the angular displacement. The use of the planetary gear significantly improves the accuracy of measuring the angles of rotation of the cross sections of the sample relative to each other at a distance of the calculated length. To low the weight of the device, the main parts were made of aluminum alloy D16T. Rated diameters of the central wheel and satellite are $D_1 = 220$ mm, $D_3 = 20$ mm, respectively; the linkage module $m = 1$ mm; the number of teeth on the wheel and satellite is 220 and 20, respectively. Laboratory tests of the device were carried out on a KM-50 torsional machine using a cylindrical sample with a diameter of 15 mm and a working length of 120 mm made of steel 40Kh. The results provided determination of the elastic shear modulus with a deviation of ~2.5% of the reference value. Experimental data were used to plot the torsion diagram and then to get shear diagram $\tau = \tau(\gamma)$ according to P. Ludwik's formula. This diagram was transformed into the hardening curve $\sigma = \sigma(e)$ using von Mises theory of the plasticity. The obtained mechanical characteristics allowed us to draw a conclusion on the essential accuracy of measuring angular displacements using the developed device. Thus, the

developed and easy to use device can be recommended as testing equipment for determination of the mechanical characteristics of materials under conditions of shear deformations.

Keywords: angle gage; angular deformation; elastic and plastic torsion; circular specimens.

Существующие конструкции угломеров для проведения испытаний на кручение цилиндрических образцов могут быть использованы только для измерения упругих перемещений. Однако для исследований сопротивляемости материалов пластическому сдвигу очень часто возникает необходимость измерения неупругих конечных деформаций в целях, например, построения диаграммы сдвига или оценки эффекта Баушингера по результатам испытаний на реверсивное кручение. При этом, как правило, закручивают круглые образцы сплошного сечения, так как тонкостенные трубки вследствие потери устойчивости деформировать на большие относительные углы нельзя.

Нередко в лабораторной практике при испытаниях на кручение угловые перемещения измеряют с точностью отсчета в один градус по транс-

портиру крутильной машины, установленному на ней соосно с деформируемым образцом. При этом определяют относительный поворот поперечных сечений, разделяющих головки образца и его рабочую часть и отстоящих друг от друга на расстоянии рабочей длины l_p . В связи с проявлением краевого эффекта согласно принципу Сен-Венана это угловое перемещение не будет точно соответствовать относительному повороту поперечных сечений в образце, расстояние между которыми равно расчетной длине l_0 . Поэтому диаграммы сдвига исследуемых материалов, построенные по указанным данным, будут в какой-то мере отличаться от истинных.

В работе предлагается конструкция угломера для исследования пластического кручения цилиндрических образцов. На рис. 1 представлены схема (а) и фотография (б) угломера, представляющего собой планетарную передачу.

Угломер включает кольцо 1, изготовленное как одно целое с центральным колесом, имеющим расчетный диаметр D_1 . С центральным колесом по цилиндрической поверхности диаметром D_2 по подвижной посадке сопряжено водило 2, имеющее два жестко скрепленных с ним в диаметральной плоскости кронштейна 3, на одном из которых параллельно оси кольца 1 установлена по неподвижной посадке ось 4. Сателлит 5 с расчетным диаметром D_3 неподвижно соединен по торцевой поверхности соосно с круглым транспортом 6, имеющим шкалу с ценой деления в один градус, и установлен по подвижной посадке на ось 4. На последней размещен также по подвижной посадке с возможностью фиксации указатель 7, предназначенный для отсчета угловых перемещений по транспорту 6. Кольцо 8 соединено с кронштейном 9, в отверстие которого вставлен с возможностью закрепления на нем параллельно оси образца цилиндрический шток 10.

В целях увеличения передаточного числа, необходимого для повышения точности определения деформаций при закручивании образцов, транспортер 6 закрепляют на сателлите 5, а не на центральном колесе.

При сборке угломера вначале устанавливают кольца 1 и 8 соосно с испытуемым образцом в его поперечных сечениях, отстоящих друг от друга на расстоянии l_0 . Кольца крепят тремя ввернутыми в них под углом 120° винтами 11 с острыми коническими концами. Затем шток 10 свободным концом вставляют в отверстие второго крон-

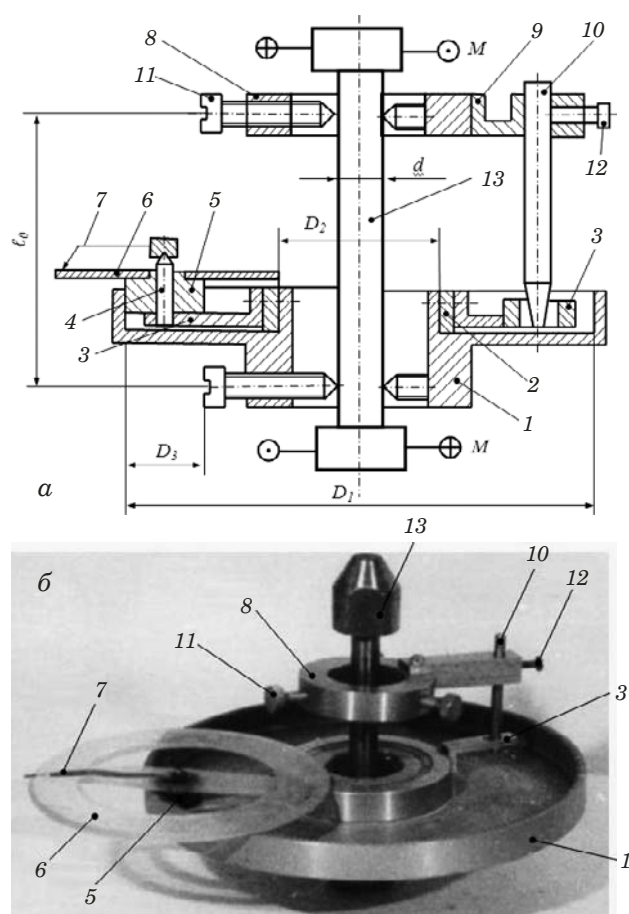


Рис. 1. Конструктивная схема угломера (а) и его внешний вид: 1 — кольцо; 2 — водило; 3 — кронштейн; 4 — ось; 5 — сателлит; 6 — транспортер; 7 — указатель; 8 — кольцо; 9 — верхний кронштейн; 10 — шток; 11 — винт (М5); 12 — винт (М3); 13 — образец

штейна 3 для реализации кинематической взаимосвязи колец 1 и 8, образующих совместно с водилом 2 и сателлитом 5 планетарную передачу. Для упрощения совместной сборки колец на испытуемом образце в кронштейне 3 для соединения его со штоком 10 выполняют сквозной паз, вытянутый в радиальном направлении, шириной менее диаметра штока; свободную концевую часть штока изготавливают в форме усеченного конуса. Зазор в окружном направлении между боковыми стенками паза в кронштейне 3 и штоком выбирают перемещением последнего вдоль оси отверстия кронштейна 9. Шток закрепляют в кронштейне с помощью винта 12.

Простейший одноступенчатый планетарный механизм обычно состоит из двух центральных колес — подвижного (называемого солнечным) и неподвижного, сателлита и водила. На рис. 2, а приведена кинематическая схема такого механизма, передаточное число которого равно отношению угловой скорости солнечного колеса к угловой скорости водила [1]. Габаритные размеры данного механизма в основном определяются расчетным диаметром неподвижного центрального колеса. При его заданных параметрах, уменьшая размеры подвижного центрального колеса, можно увеличить передаточное число.

Для нормальной работы механизма требуется высокая точность изготовления его элементов и их сборки. Следует отметить, что применение планетарной передачи для проведения испытаний на кручение привело бы к существенному усложнению элементов конструкции из-за наличия солнечного центрального колеса. Поэтому преимущество планетарного механизма, касающееся получения большого передаточного числа при его малых габаритах, практически нельзя было бы использовать для повышения точности измерения угловых перемещений. В связи с этим в угломере, представленном на рис. 1, рассматривается планетарная передача без солнечного центрального колеса. При этом кинематическая цепь передачи сокращается на одну ступень, значительно упрощается конструкция угломера, поскольку не требуется относительно высокая точность изготовления его элементов и их сборки на испытуемом образце. Это является существенным фактором, обеспечивающим достаточную простоту и точность измерения перемещений при испытаниях на кручение. Кинематическая схема рассматриваемого устройства представлена на рис. 2, б. В данном случае передаточное число

$$i_{23} = \omega_2 / \omega_3, \quad (1)$$

где ω_2 и ω_3 — соответственно угловые скорости сателлита и водила.

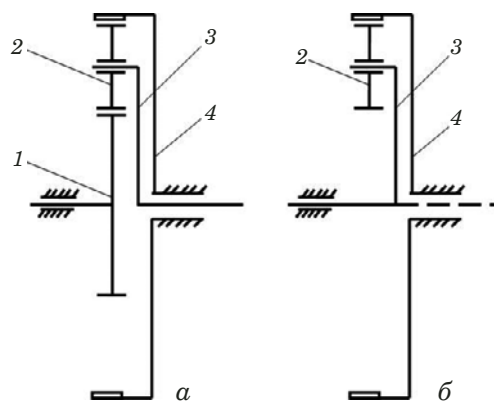


Рис. 2. Кинематические схемы исходного (а) и предлагаемого (б) планетарного механизма: 1 — подвижное центральное колесо; 2 — сателлит; 3 — водило; 4 — неподвижное центральное колесо

Образец 13 в сборе с угломером (см. рис. 1) устанавливается головками в захваты испытательной машины и нагружается моментом M . При его закручивании кольцо 8 с кронштейном 9, штоком 10 и соединенное с ним через кронштейн 3 водило 2 будут поворачиваться относительно кольца 1. Благодаря наличию планетарной передачи сателлит 5, вращаясь на оси 4, будет обкатываться по сопрягаемой с ним расчетной поверхности центрального колеса. Заодно с сателлитом повернется также и транспортер 6 на соответствующий угол, который отсчитывается по указателю 7. Взаимный поворот поперечных сечений закручиваемого образца, в которых крепятся кольца 1 и 8, определяется с учетом неподвижности одного из них относительно другого по формуле

$$\varphi = \varphi_1 / i_{23}, \quad (2)$$

где φ_1 — измеренный по транспортеру угол в градусах. Принимая во внимание то обстоятельство, что за один оборот водила сателлит должен полностью обкатать центральное колесо по сопрягаемой с ним расчетной цилиндрической поверхности и совершить при этом D_1/D_3 оборотов, а также учитывая (2), можно записать данное выражение в виде

$$\varphi = \varphi_1 D_3 / D_1. \quad (3)$$

Для проведения испытаний для угломера была изготовлена планетарная зубчатая передача с внутренним зацеплением, характеризующаяся следующими кинематическими параметрами: номинальные диаметры делительных окружностей центрального колеса и сателлита — $D_1 = 220$ мм, $D_3 = 20$ мм; модуль зацепления $m = 1$ мм; число зубьев на колесе — 220, а на сателлите — 20. Номинальный диаметр D_2 сопрягаемых цилиндрических поверхностей водила и

колеса принят равным 70 мм. Все основные детали угломера в целях уменьшения его веса изготавливали из алюминиевого сплава Д16Т. Опыты проводили на крутильной машине КМ-50 закручиванием образца из стали 40Х диаметром 15 мм и рабочей длиной $l_p = 120$ мм. При этом кольца 1 и 8 крепили тремя закаленными стальными винтами М6 на образце в поперечных сечениях, отстоящих друг от друга на расстоянии $l_0 = 80$ мм.

Для проверки точности измерения упругих угловых перемещений с помощью предлагаемого угломера определяли по данным опыта модуль сдвига, значение которого для исследованной стали составило $7,8 \cdot 10^4$ МПа, что меньше справочного значения ($8 \cdot 10^4$ МПа) на 2,5 %. В целях проверки достоверности полученных экспериментальных данных были сопоставлены также пластические деформации сдвига γ на рабочей поверхности образца после полной его разгрузки, определенные с помощью угломера и рассчитанные по формуле

$$\gamma = \operatorname{tg} \xi, \quad (4)$$

где ξ — измеренный на инструментальном микроскопе БМИ-1 угол между риску (шириной и глубиной ~ 20 мкм), нанесенной до нагружения на рабочую поверхность образца параллельно его оси, и последней. Расчет сдвиговой деформации по данным, полученным с помощью предлагаемого угломера, проводили по формуле

$$\gamma = \pi \phi d / 360 l_0, \quad (5)$$

где d — диаметр образца; ϕ — угол, определенный по формуле (4).

На рис. 3 приведена диаграмма сдвига $\tau = \tau(\gamma)$ (1), построенная по результатам дифференцирования диаграммы кручения $M = M(\gamma)$ согласно формуле П. Людвига [2]. Здесь же представлена кривая упрочнения $\sigma = \sigma(e)$ (2), построенная с учетом соотношений теории пластичности [3]

$$\sigma = \tau / \sqrt{3}; \quad e = \gamma / \sqrt{3}. \quad (6)$$

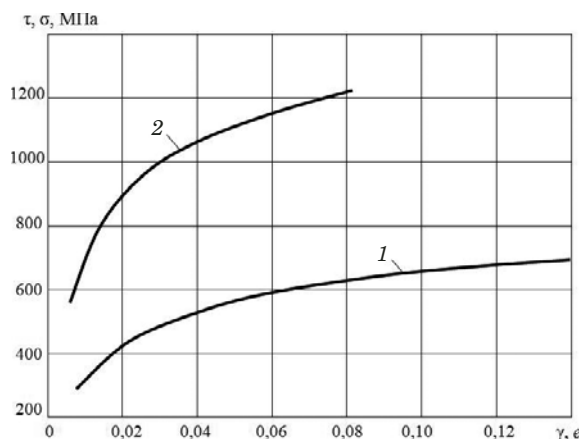


Рис. 3. Диаграмма сдвига (1) и кривая упрочнения (2)

Таким образом, приведенные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о достаточно высокой точности измерения угловых перемещений с помощью рассмотренного угломера как при упругих, так и при пластических деформациях. В связи с этим угломер рекомендован к применению при испытаниях круглых образцов на кручение.

Разработанная конструкция угломера для замера угловых деформаций при пластическом кручении круглых образцов позволяет определять основную характеристику подвергаемых пластической обработке давлением металлов — кривую упрочнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов М. Н. Детали машин. М.: Высшая школа, 2000. — 383 с.
2. Людвик П. Основы технологической механики. Расчеты на прочность. Вып. 15. — М.: Машиностроение, 1970. — 197 с.
3. Ишлинский А. Ю., Ивлев Д. Д. Математическая теория пластичности. — М.: Физматлит, 2003. — 704 с.

REFERENCES

1. Ivanov M. N. Machine parts. — Moscow: Vysshaya shkola, 2000. — 383 p. [in Russian].
2. Ludvik P. Fundamentals of engineering mechanics. Strength calculations. Issue 15. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1970. — 197 p. [in Russian].
3. Ishlinskiy A. Yu., Ivlev D. D. The mathematical theory of plasticity. — Moscow: Fizmatlit, 2003. — 704 p. [in Russian].

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-63-68

УДК (UDC) 53.089.68:543.613.23:543.573:543.51

ЭТАЛОННАЯ УСТАНОВКА НА ОСНОВЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ В СОСТАВЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ГЭТ 173

© Мария Юрьевна Медведевских, Мария Павловна Крашенинина,
Анна Сергеевна Сергеева, Ольга Сергеевна Шохина

Уральский научно-исследовательский институт метрологии (ФГУП «УНИИМ»), г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: lab241@uniim.ru

Статья поступила 12 января 2018 г.

В настоящей статье обсуждается вопрос обеспечения прослеживаемости результатов определения воды в твердых и жидких веществах и материалах. Рассмотрены этапы разработки и совершенствования, а также состав Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173. Выявлены проблемы ограниченной применимости эталона для разделения воды с различными энергиями связи, а также невозможности идентификации отличных от воды летучих соединений при термической обработке исследуемых материалов. Представлены результаты совершенствования ГЭТ 173 путем включения в его состав дополнительной эталонной установки, реализующей методы термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрии (МС). Описаны состав и принцип действия новой эталонной установки. Представлен алгоритм оценки неопределенности воспроизведения единицы массовой доли воды с применением данной эталонной установки и выявлены источники неопределенности. Приведены результаты эксперимента по установлению нижней границы диапазона воспроизведения единицы массовой доли воды. Рассмотрены результаты сличений результатов определения воды в кристаллогидратах, полученные с использованием усовершенствованного эталона и высокоточных установок метрологических и ведущих отраслевых институтов европейских стран. Представлены результаты разработки стандартного образца массовой доли воды в дигидрате молибдата натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ СО УНИИМ) ГСО 10911–2017, предназначенного для метрологического обеспечения средств измерений и методик измерений, основанных на использовании термогравиметрического метода. Описаны дополнительные возможности, открывающиеся в результате введения новой эталонной установки в состав государственного первичного эталона ГЭТ 173, такие как идентификация и определение отличных от воды летучих компонентов, установление и корректировка режимов сушки как в лабораторных условиях, так и в ходе технологического процесса, а также определение воды как одной из основных примесей при оценке массовой доли основного компонента высокочистых веществ.

Ключевые слова: эталонная установка; государственный первичный эталон; термогравиметрический анализ; масс-спектрометрия; химически связанная вода; стандартные образцы; сличения.

A REFERENCE INSTALLATION BASED ON THERMO-GRAVIMETRIC ANALYSIS WITH MASS-SPECTROMETRIC DETECTION AS A PART OF THE STATE PRIMARY STANDARD GET 173

© Mariya Yu. Medvedevskikh, Mariya P. Krasheninina,
Anna S. Sergeeva, Olga S. Shokhina

Ural Scientific Research Institute for Metrology (UNIIM), Ekaterinburg, Russian Federation; e-mail: lab241@uniim.ru

Submitted January 12, 2018.

The issue of assuring the traceability of the results of water determination in solid and liquid substances and materials is discussed. The stages of development and improvement, as well as composition of the State primary measurement standard of mass fraction and mass (molar) concentration of water in liquid and solid substances and materials (GET 173) are considered. The problems of the limited applicability of GET 173 in case of separation of water with different binding energies and impossibility of conducting qualitative analysis of non-water volatile compounds during heating of substances and materials are revealed. The results regarding upgrading of GET 173 due to incorporation of additional reference installation which implements the methods of thermo-gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and mass-spectrometry (MS) are presented. The composition and operating principle of the new reference unit are described. An algorithm for estimating the uncertainty of reproducing a unit mass fraction of water using this reference facility is presented and sources of the uncertainty are identified. The results of the experiment on determination of the lower limit of the reproduction range for a unit water mass fraction are presented. We also present the results of comparisons regarding determination of the water mass fraction in crystalline hydrates obtained using the improved State primary standard and high-precision installations of the metrological and leading sectorial research institutes of the European countries. The results of developing a certified reference material of water mass fraction in sodium molybdate dihydrate ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CRM UNIM 10911–2017 intended for metrological support of measurement instruments and measurement procedures based on thermo-gravimetric method are presented. Additional possibilities which result from the introduction of a new reference installation into the state primary standard of GET 173 are disclosed: identification and the quantification of non-water volatile components, adjustment of drying regimes both in laboratory and process conditions, determination of water content as one of the main impurities in estimating mass fraction of the main component of high-purity substances.

Keywords: reference installation; State primary standard; thermo-gravimetric analysis; mass spectrometry; chemically bound water; reference materials; comparisons.

В Российской Федерации прослеживаемость результатов определения воды в твердых и жидких веществах и материалах обеспечивается применением стандартных образцов и средств измерений утвержденных типов, прошедших поверку согласно поверочной схеме [1] с Государственным первичным эталоном единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2013.

Эталон был разработан и исследован в Уральском научно-исследовательском институте метрологии (ФГУП «УНИИМ») в период 2006 – 2008 гг. и утвержден в 2009 г. с наименованием «Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах» и присвоением номера ГЭТ 173–2008 [2].

В состав ГЭТ 173–2008 вошли эталонные установки, реализующие различные модификации термогравиметрического метода: высокотемпературная вакуумная сушка, воздушно-тепловая сушка, низкотемпературная вакуумная сушка, сушка в токе инертного газа, а также оборудование для измерения плотности методом Архимеда.

В период с 2011 по 2013 г. во ФГУП «УНИИМ» эталон был усовершенствован и утвержден с присвоением номера ГЭТ 173–2013 [3]. В его состав были включены эталонные установки, реализующие химические методы определения воды: высокотемпературная кулонометрия в тонкой пленке пентоксида фосфора, волюмо-

метрическое и кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера [4]. Результатами усовершенствования стали расширение диапазона измерений и включение в область применения эталона жидких веществ и материалов.

Особенностью физико-химических методов определения воды, положенных в основу эталонных установок ГЭТ 173–2013, является проведение двухстадийного анализа. На первом этапе происходит извлечение воды из матрицы материала либо путем нагревания и перевода воды в пар (для термогравиметрических установок и высокотемпературной кулонометрии), либо в результате растворения и экстракции (для метода Карла Фишера), а на втором — определение количества извлеченной воды. При использовании термогравиметрических методов воду определяют по «потере массы при нагреве», которая может быть обусловлена не только выделением воды, но и других летучих соединений, что приводит к завышенным результатам измерений. И, наоборот, заниженные результаты измерений могут быть получены вследствие неполного удаления воды в процессе сушки. Таким образом, для получения достоверных результатов определения воды, особенно при анализе веществ сложного состава, выбор режимов сушки должен сопровождаться идентификацией всех выделяющихся при нагревании соединений.

Задача четкой идентификации и установления химического состава выделяющихся при нагревании соединений является актуальной на стадии разработки и в процессе производства

высокоочищенных веществ в ряде отраслей промышленности, таких как электронная промышленность, приборостроение, авиационно-космическое машиностроение, оборонная промышленность, а также при анализе химических реактивов и фармацевтических препаратов. При оценке чистоты химических веществ определяют не только основное вещество, но и все содержащиеся примесные соединения. Одной из основных примесей, оказывающих крайне негативное воздействие как на физические, так и на эксплуатационные свойства создаваемых материалов, является вода. При этом важно не только определить общее содержание воды с высокой точностью, но и выделить в ее составе кристаллизационную воду. Однако рассмотренный выше двухстадийный характер определения воды, реализованный на эталонных установках ГЭТ 173–2013, ограничивает применение эталона для разделения механически, физико-химически и химически связанной (кристаллизационной) воды [5].

Задача поочередного выделения воды с различными энергиями связи, идентификации и, по возможности, определения выделяющихся отличных от воды летучих компонентов может быть решена с применением термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с масс-селективным детектированием (далее — ТГА/ДСК-МС), как это было сделано в работах [6 – 12]. При этом ТГА позволяет определять изменение массы образца под действием температуры, температурную стабильность образца и количество стадий разложения. ДСК дает возможность определять количество теплоты, необходимое для удаления из анализируемого материала летучих при заданной температуре компонентов, а также температуру и теплоту фазовых переходов. Наличие в системе ТГА/ДСК-МС масс-селективного детектора позволит идентифицировать выделяющиеся газы, в том числе, воду.

Настоящая статья посвящена результатам совершенствования ГЭТ 173 2013 путем включения в его состав дополнительной эталонной установки на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием.

Устройство и принцип действия эталонной установки, реализующей методы ТГА/ДСК-МС

В состав эталонной установки входят следующие средства измерений: синхронный термоанализатор STA 449 F5 Jupiter, квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 D Aëolos, весы аналитические I (специального) класса точности по

[13] CPA225D Sartorius, а также вспомогательные устройства, принадлежности и реактивы.

Синхронный термоанализатор STA 449 F5 Jupiter, объединяющий в себе функции дифференциального сканирующего калориметра и высокочувствительных аналитических весов, предназначен для синхронного определения калориметрических эффектов и изменения массы при нормальном давлении, в динамической и статической атмосферах. Конструктивно STA 449 F5 Jupiter выполнен в металлическом корпусе, на котором смонтирована высокотемпературная карбидо-кремниевая печь с верхней вертикальной загрузкой, оснащенная автоматическим подъемным устройством. Внутри корпуса термоанализатора расположены высокочувствительные весы в термостатированном кожухе, электронная схема управления и электрический привод подъемного устройства. Охлаждение и термостатирование встроенных высокочувствительных весов осуществляются при помощи воды, для поддержания заданной температуры которой используется термостат (охладитель с циркуляционной ванной и водяным фильтром). Кроме того, в STA 449 F5 Jupiter предусмотрена защита системы взвешивания от агрессивных сред и выделяющихся газов непрерывным продуванием азота.

STA 449 F5 Jupiter способен выполнять измерения в динамическом потоке газа, статической газовой атмосфере и вакууме. Для этого термоанализатор можно присоединять к баллону(нам) с газами или к генераторам газов через три встроенных регулятора расхода газов (один — для контроля расхода защитного газа и два — для контроля продувочных газов). Он также оснащен вакуумирующим устройством AutoVac, осуществляющими автоматическое вакуумирование и последующее заполнение прибора газом с помощью ротационного лопастного насоса.

Квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos предназначен для идентификации и определения компонентов газовой смеси, выделяющихся в процессе термогравиметрического анализа в режиме реального времени. QMS 403 C Aëolos снабжен источником с пересекающимися пучками для получения высокой линейности сигналов при низкой фрагментации молекул и детектором Channeltron (SEM-Secondary Electron Multiplier/ вторичный электронный умножитель) для быстрого и точного анализа данных. Вакуум создается двумя насосами: турбомолекулярным и мембранным, соединенными последовательно. Для удаления адсорбированных газов можно использовать функцию автоматического прогрева вакуумной емкости.

Основные технические характеристики установки представлены ниже:

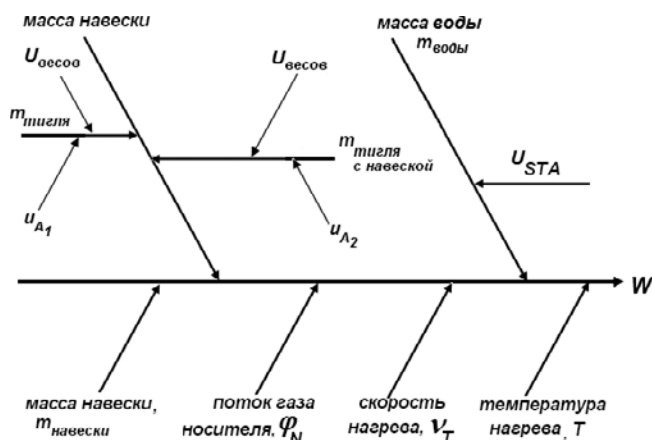


Рис. 1. Источники неопределенности при реализации метода ТГА/ДСК-МС

Диапазон показаний температур, °С. От 25 до 1600
 Скорость нагревания, °С/мин От 0,001 до 50
 Максимальный начальный вес (НПВ), г 35
 Дискретность показаний
 потери массы, г $1 \cdot 10^{-7}$
 Диапазон измерений удельной теплоты
 фазовых переходов, кДж/кг От 10 до 1000
 Продувочные газы (атмосфера
 в камере образца) Инертные,
 окислительные,
 восстановительные
 Ионизация электронным ударом, эВ 5 – 100
 Диапазон измеряемых атомных масс, а.е.м. 1 – 300

Метод воспроизведения массовой доли воды основан на термогравиметрическом анализе, результатом которого являются зависимости потери массы от температуры, называемые термическими кривыми или термограммами. В ходе анализа пары воды, выделяющиеся из анализируемой пробы под воздействием высокой температуры, переносятся газом-носителем (осушенным азотом) через систему сопряжения в ионный источник масс-спектрометра, где подвергаются бомбардировке пучком электронов. При этом молекулы распадаются на заряженные фрагменты. Вид и количество таких фрагментов, а также механизм распада молекул характеризуют определенное соединение. В анализаторе прибора за счет действия квадрупольного электрического поля происходит разделение ионов по отношению массы к заряду (m/z).

Значение массовой доли воды вычисляют по уравнению:

$$W = \frac{m_{\text{воды}}}{m_{\text{тигль+навески}} - m_{\text{тигль}}} \cdot 100 + \Delta^0 + \Delta\Pi, \quad (1)$$

где $m_{\text{тигль}}$ — масса тигля, мг; $m_{\text{тигль+навески}}$ — масса тигля с навеской, мг; $m_{\text{воды}}$ — масса воды на ТГ/МС (потеря массы при высушивании), мг;

Δ^0 — стандартная ошибка результатов определения воды, %; $\Delta\Pi$ — смещение, связанное с влиянием факторов, установленных методикой воспроизведения, %.

Результаты исследования метрологических характеристик

Метрологические характеристики эталонной установки на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, реализующей методы ТГА/ДСК-МС, при воспроизведении и передаче единицы массовой доли воды установлены при анализе кристаллогидратов с различным содержанием кристаллизационной воды, стандартных образцов утвержденного типа, высокочистых веществ, минерального сырья, пищевых продуктов и лекарственных средств.

Оценка неопределенностей воспроизведения единицы массовой доли воды с использованием эталонной установки была выполнена в соответствии с руководством [14]. Стандартную неопределенность типа А воспроизведения единицы массовой доли воды оценивали как среднеквадратическое отклонение результатов восьми независимых измерений, стандартную неопределенность типа В — с учетом источников неопределенности, представленных в виде диаграммы «причина – следствие» на рис. 1.

При расчете неопределенности определения массы тигля ($m_{\text{тигль}}$) и массы тигля с навеской ($m_{\text{тигль+навески}}$) учитывали расширенную неопределенность весов ($U_{\text{весов}}$) в соответствии с сертификатом калибровки, а также стандартные неопределенности типа А результатов измерений массы тигля (u_{A1}) и массы тигля с навеской (u_{A2}) на весах CPA225D Sartorius с дискретностью взвешивания 0,01 мг. При расчете неопределенности определения массы воды (потери массы при нагревании) учитывали расширенную неопределенность встроенных весов STA 449 F5 Jupiter (u_{STA}), обеспечивающих дискретность взвешивания 0,0001 мг. Для проведения калибровки встроенных весов использовали гири номинальной массой 0,2 и 0,5 мг, прослеживаемые к национальному первичному эталону массы Великобритании на основании сертификатов калибровки, выданных Национальным управлением по измерениям и регулированию Великобритании (National Measurement and Regulation Office — NMRO) [15]. Влияние факторов, установленных методикой воспроизведения — массы навески исследуемого вещества ($m_{\text{навески}}$), скорости потока газа носителя (φ_N), скорости нагрева (v_T), температуры нагрева (T) — оценивали путем проведения полнофакторного эксперимента [16] с вычис-

лением коэффициентов регрессии $b_1(m_{\text{навески}})$, $b_2(\varphi_N)$, $b_3(v_T)$, $b_4(T)$. Типичные вклады от различных источников в суммарную неопределенность результатов воспроизведения единицы массовой доли воды представлены на рис. 2.

Повышение точности осуществляется в основном за счет снижения неопределенности измерения массы воды (потери массы при высушивании) на встроенных весах термоанализатора STA 449 F5 Jupiter благодаря проведению описанной выше процедуры калибровки, выбора параметров измерения (времени, температуры и скорости нагрева, интенсивности потока газа-носителя), а также тщательной гомогенизации пробы и проведения большого количества параллельных измерений.

Для установления нижней границы диапазона воспроизведения единицы массовой доли воды с применением эталонной установки, реализующей методы ТГА/ДСК-МС, готовили искусственные смеси, состоящие из прокаленного песка, не имеющего в составе воды, с добавлением одного кристаллика дигидрата молибдата натрия (смесь № 1) и глюкозы (смесь № 2). Кристаллики отбирали с применением стереоскопического панкратического микроскопа (ОАО «ЛОМО», С.-Петербург). Значения массовой доли воды устанавливали с использованием данных, полученных двумя методами: термогравиметрическим (по потере массы) и масс-спектрометрическим (по площади пика иона с $m/z = 18$). Данные, представленные в табл. 1, демонстрируют согласованность результатов, полученных двумя методами.

Таким образом, введение эталонной установки, реализующей методы ТГА/ДСК-МС, позволило снизить нижнюю границу диапазона воспроизведения единицы массовой доли воды в 5 раз (с 0,005 до 0,001 %).

Метрологические характеристики усовершенствованного эталона ГЭТ 173–2013, установленные в результате проведенных исследований, приведены в табл. 2.

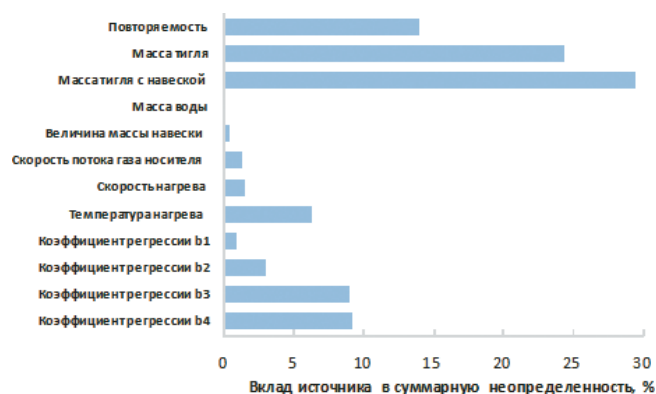


Рис. 2. Типичные вклады от различных источников в суммарную неопределенность результатов воспроизведения единицы массовой доли воды

Результаты международных сличений

В период 2014 – 2016 гг. ФГУП «УНИИМ» принял участие в выполнении научно-исследовательской темы ЕВРАМЕТ SRT-s23 «Метрология влажных материалов» (MetefNet), основными участниками которой являлись метрологические и ведущие отраслевые институты европейских стран: NPL и LGC (Великобритания), DTI (Дания), BRML (Румыния), UME (Турция), UT (Эстония), INRiM (Италия), MIKES (Финляндия) и др. Объектами сличений были выбраны кристаллогидраты: моногидрат α -D-лактозы, гексагидрат сукцината натрия и моногидрат оксалата кальция со значениями массовой доли воды 5, 12 и 40 % соответственно. В качестве примера на рис. 3 представлены результаты определения

Таблица 1. Результаты воспроизведения единицы массовой доли воды в искусственных смесях

Объект	Масса навески, мг	Массовая доля воды, %	
		ТГ	МС
Смесь № 1	418,818	0,0039	0,0040
Смесь № 2	484,818	0,0018	0,0012

Таблица 2. Метрологические характеристики первичного эталона

Наименование характеристики	Диапазон		Относительная стандартная неопределенность типа A, u_{A0} , %	Относительная стандартная неопределенность типа B, u_{B0} , %	Относительное среднеквадратическое отклонение S_0 , %	Относительная неисключенная систематическая погрешность, θ_0 , %
Массовая доля воды, %	0,001 – 0,1	I	3,0 – 0,6	2,0 – 0,6	3,0 – 0,6	4,0 – 1,2
	0,1 – 100,0	II	0,6 – 0,01	0,6 – 0,015	0,6 – 0,01	1,5 – 0,04
Массовая концентрация воды, кг/м ³	0,05 – 1,0	I	3,0 – 0,6	2,0 – 0,6	3,0 – 0,6	3,0 – 1,2
	1,0 – 900	II	0,6 – 0,01	0,6 – 0,2	0,6 – 0,01	1,5 – 0,5
Молярная концентрация воды, моль/дм ³	$2,0 \cdot 10^{-3}$ – 0,05	I	3,0 – 0,6	2,0 – 0,6	3,0 – 0,6	3,2 – 1,2
	0,05 – 55,5	II	0,6 – 0,2	0,6 – 0,2	0,6 – 0,2	1,2 – 0,4

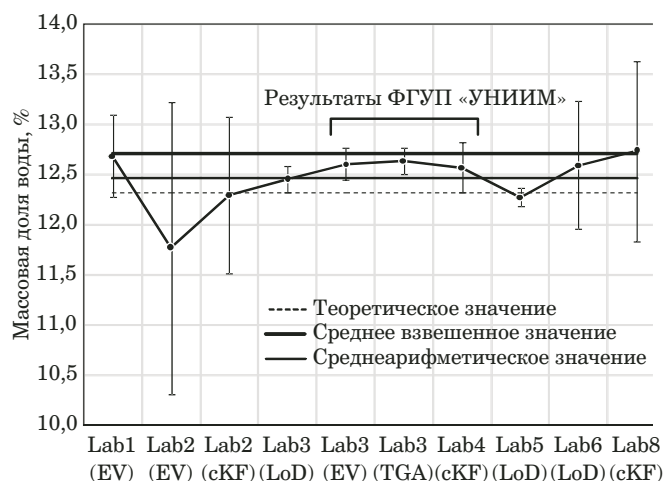


Рис. 3. Результаты определения воды в моногидрате оксалата кальция, полученные при сличениях MetefNet различными методами

воды в моногидрате оксалата кальция, полученные при сличениях MetefNet различными методами: высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора (EV), титрованием по Карлу Фишеру (сKF), высокотемпературной сушки (LoD), термогравиметрии с масс-спектрометрическим детектированием (TGA).

Результаты сличений являются положительными. Результаты для других кристаллогидратов рассмотрены в работе [17].

Разработка стандартного образца

В 2017 г. ФГУП «УНИИМ» разработал стандартный образец массовой доли воды в дигид-

рате молибдата натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ СО УНИИМ) ГСО 10911–2017. В качестве материала стандартного образца был выбран дигидрат молибдата натрия с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %. Массовую долю воды устанавливали с использованием эталонной установки на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, реализующей методы ТГА/ДСК-МС, совместно с эталонной установкой воздушно-тепловой сушки. Метрологические характеристики ГСО 10911–2017 приведены ниже:

Интервал допускаемых значений	
массовой доли воды, %	14,70 – 15,00
Границы допускаемых значений	
абсолютной погрешности аттестованного значения при $P = 0,95$, %	$\pm 0,10$
Расширенная неопределенность	
аттестованного значения	
(коэффициент охвата $k = 2$), %	0,10

В паспорте на стандартный образец (срок годности экземпляра — 12 месяцев) в качестве дополнительных сведений представлены кривые потери массы (температура начала выделения воды — 117,5 °С, температура максимального выделения — 133,8 °С, температура прекращения выделения воды — 200 °С), ионного тока с массовым числом $m/z = 18$ и теплового эффекта процесса, полученные при установлении метрологических характеристик партии стандартного образца (рис. 4).

ГСО 10911–2017 предназначен для испытаний в целях утверждения типа, поверки и калиб-

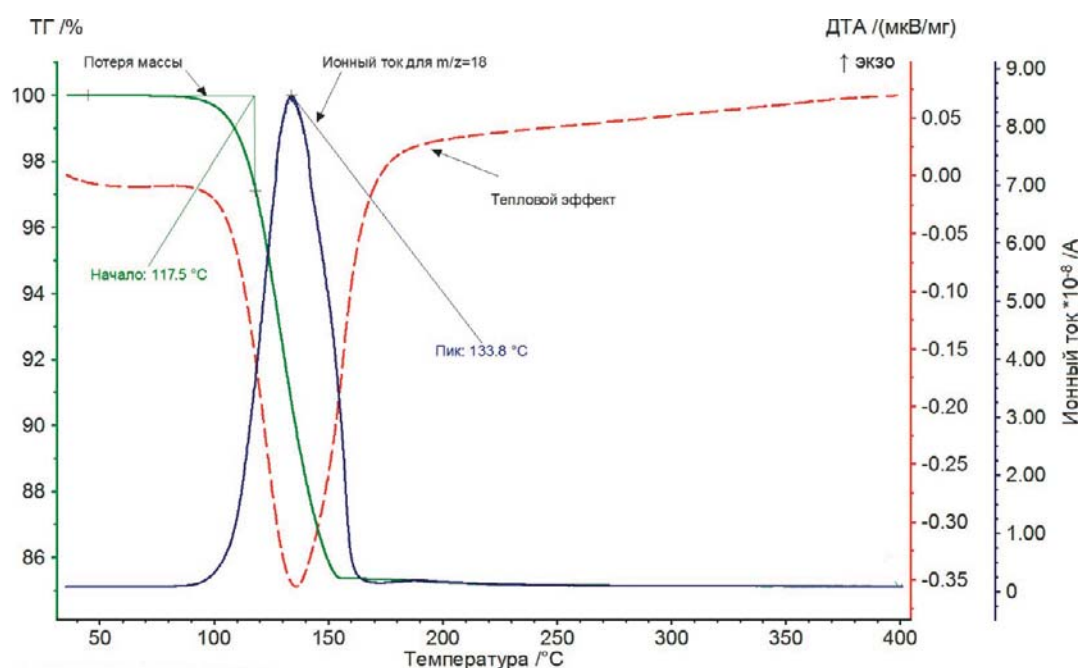


Рис. 4. Зависимости потери массы, ионного тока ($m/z = 18$) и теплового эффекта процесса сушки от температуры для ГСО 10911–2017

ровки средств измерений, аттестации и контроля показателей точности методик измерений, основанных на использовании термогравиметрического метода.

Таким образом, введение в состав Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2013 эталонной установки на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, реализующей ТГА/ДСК-МС, предоставляет следующие дополнительные возможности:

расширение диапазона воспроизведения единицы массовой доли воды с 0,005 до 0,001 %;

идентификация и определение отличных от воды летучих компонентов;

корректировка режимов сушки как в лабораторных условиях, так и в ходе технологического процесса;

разработка новых методик измерений;

определение воды (в том числе, кристаллизационной) как одной из основных примесей при оценке массовой доли основного компонента высокочистых веществ, химических реактивов и фармацевтических препаратов;

проведение испытаний стандартных образцов с получением дополнительных сведений о термической стабильности анализируемого вещества, тепловом эффекте процесса сушки и выделяющихся при нагревании соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 8.630–2013. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания влаги в твердых веществах и материалах. — М.: Стандартинформ, 2014. — 12 с.
- Горшков В. В., Коряков В. И., Медведевских М. Ю., Медведевских С. В. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах / Измерительная техника. 2010. № 4. С. 24 – 27.
- Медведевских С. В., Медведевских М. Ю., Карпов Ю. А. Общие подходы к оценке неопределенности результатов воспроизведения единиц содержания воды в твердых веществах и материалах / Измерительная техника. 2015. № 8. С. 65 – 70.
- Митчелл Дж., Смит Д. Аккуметрия. — М.: Химия, 1980. — 600 с.
- Рибиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. — М.: Наука, 1966 — 399 с.
- Redman-Furey N., Poiesz K., Miller J., Grundner C. An evaluation of primary water standards by TG/DTA and vapor sorption analysis / J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. Vol. 102. N 2. P. 633 – 639.
- Kociba K. J., Gallagher P. K. A study of calcium oxalate monohydrate using dynamic differential scanning calorimetry and other thermoanalytical techniques / Thermochem. Acta. 1996. Vol. 282 – 283. P. 277 – 296.
- Matejtschuk P., Duru C., Malik K., et al. Use of thermogravimetric analysis for moisture determination in difficult lyophilized biological samples / American J. Anal. Chem. 2016. N 7. P. 260 – 265.
- Vuataz G., Meunier V., Andrieux J. C. TG-DTA approach for designing reference methods for moisture content determination in food powders / Food Chem. 2010. Vol. 122. N 2. P. 436 – 442.
- Kimihiko Y., Yasuhide T. Water content using karl-fisher aquametry and loss on drying determinations using thermogravimeter for pesticide standard materials / J. Health Sci. 2004. Vol. 50. N 2. P. 142 – 147.
- Медведевских М. Ю., Медведевских С. В., Соби-на Е. П., Горшков В. В. Дополнительные исследования источников неопределенности результатов измерений массовой доли влаги в зерне и зернопродуктах с помощью ГЭТ 173–2008 в рамках подготовки к ключевым сличениям / Измерительная техника. 2012. № 9. С. 66 – 69.
- Медведевских М. Ю., Медведевских С. В., Сергеева А. С., Звягинцев Н. И. Стандартный образец моногидрата оксалата кальция / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 62 – 66.
- ГОСТ OIML R 76-1-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания. — М.: Стандартинформ, 2013. — 133 с.
- Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях»: руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. — С.-Петербург: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. — 141 с.
- <https://www.gov.uk/government/organisations/national-measurement-and-regulation-office>.
- Дерффель К. Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. — М.: Мир, 1994. — 268 с.
- Heinonen M., Bell S., Choi B. I., et al. New primary standards for establishing SI traceability for moisture measurements in solid materials / Int. J. Thermophys. 2018. Vol. 39. P. 20.

REFERENCES

- RF State Standard 8.630–2013. State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for measuring of moisture content of firm and loose materials. — Moscow: Standartinform, 2014. — 12 p. [in Russian].
- Gorshkov V. V., Koryakov V. I., Medvedevskikh M. Yu., Medvedevskikh S. V. State primary standard of unit of mass fraction and unit of mass concentration of moisture in solid substances and solid fabricated materials / Measur. Tech. 2010. Vol. 53. N 4. P. 386 – 390.
- Medvedevskikh S. V., Medvedevskikh M. Yu., Karpov Yu. A. General approaches to the estimation of uncertainty in the results of reproducing units of water content in solids and materials / Measur. Tech. 2015. Vol. 58. N 8. P. 926 – 933.
- Mitchell J., Smith D. Aquametry. Part I. A treatise on methods for the determination of water. — New York: John Wiley & Sons, 1977. — 632 p.
- Rebinder P. A. Physicochemical mechanics of dispersed structures. — Moscow: Nauka, 1966 — 399 p. [in Russian].
- Redman-Furey N., Poiesz K., Miller J., Grundner C. An evaluation of primary water standards by TG/DTA and vapor sorption analysis / J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. Vol. 102. N 2. P. 633 – 639.
- Kociba K. J., Gallagher P. K. A study of calcium oxalate monohydrate using dynamic differential scanning calorimetry and other thermoanalytical techniques / Thermochem. Acta. 1996. Vol. 282 – 283. P. 277 – 296.
- Matejtschuk P., Duru C., Malik K., et al. Use of thermogravimetric analysis for moisture determination in difficult lyophilized biological samples / American J. Anal. Chem. 2016. N 7. P. 260 – 265.
- Vuataz G., Meunier V., Andrieux J. C. TG-DTA approach for designing reference methods for moisture content determination in food powders / Food Chem. 2010. Vol. 122. N 2. P. 436 – 442.
- Kimihiko Y., Yasuhide T. Water content using karl-fisher aquametry and loss on drying determinations using thermogravimeter for pesticide standard materials / J. Health Sci. 2004. Vol. 50. N 2. P. 142 – 147.

11. Medvedevskikh M. Yu., Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Gorshkov V. V. Additional studies of sources of uncertainty of results of measurement of mass fraction of moisture in grain and grain products by means of get 173 – 2008 as part of preparation for key comparisons / Measur. Tech. 2012. Vol. 55. N 9. P. 1102 – 1107.
12. Medvedevskikh M. Yu., Medvedevskikh S. V., Sergeeva A. S., Zvyagintsev N. I. Standard samples of calcium oxalate monohydrate / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 12. P. 62 – 66 [in Russian].
13. OIML R 76-1:2006 Non-automatic weighing instruments. Part 1. Metrological and technical requirements. Tests. — Paris: International Organization of Legal Metrology, 2006. — 144 p.
14. EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement. — London: Laboratory of the Government Chemist, 2000. — 121 p.
15. <https://www.gov.uk/government/organisations/national-measurement-and-regulation-office>.
16. Doerffel K. Statistics in analytical chemistry. — Moscow: Mir, 1994. — 268 p. [Russian translation].
17. Heinonen M., Bell S., Choi B. I., et al. New primary standards for establishing SI traceability for moisture measurements in solid materials / Int. J. Thermophys. 2018. Vol. 39. P. 20.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-70-76

УДК (UDC) 519.24

РОЛЬ И ЗНАЧЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ ОТНОШЕНИЯ ПРАВДОПОДОБИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

© Галина Ивановна Бебешко¹, Георгий Георгиевич Омелянюк^{1, 2},
Александр Иванович Усов^{1, 2, 3}

¹ Российский федеральный центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации, Москва, Россия; e-mail: 109382@mail.ru

² Российский университет дружбы народов, Москва, Россия; e-mail: g.omelyanyuk@sudexpert.ru

³ МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия; e-mail: a.usov@sudexpert.ru

Статья поступила 26 февраля 2018 г.

Статья представляет собой краткий обзор по применению байесовской концепции отношения правдоподобия в судебно-экспертной деятельности. Обосновано, что с помощью отношения правдоподобия можно оценить меру неопределенности истинности или ложности предположения экспертизы с учетом априорных шансов и новой появляющейся в ходе экспертного исследования информации. В качестве примера представлен возможный имитационный эксперимент для расчета набора значений отношения правдоподобия из валидационной базы данных при криминалистической экспертизе звукозаписей. Показаны разные подходы к использованию отношения правдоподобия для оценки правильности судебного доказательства. Концепция отношения правдоподобия принимается в качестве стандарта при судопроизводстве для разных видов экспертиз, используется в практике лабораторий, в том числе, в рамках Европейской сети судебно-экспертных учреждений (ENFSI).

Ключевые слова: байесовская концепция отношения правдоподобия (LR); имитационный эксперимент; правильность и воспроизводимость значений LR; оценка правильности судебного доказательства.

THE ROLE AND SIGNIFICANCE OF THE LIKELIHOOD RATIO CONCEPT IN ASSESSMENT AND INTERPRETATION OF THE RESULTS OF FORENSIC ACTIVITIES

© Galina I. Bebeshko¹, Georgiy G. Omel'yanyuk^{1, 2}, Aleksandr I. Usov^{1, 2, 3}

¹ The Russian Federal Centre of Forensic Science of the Ministry of Justice of the Russian Federation, Moscow, Russia; e-mail: 109382@mail.ru

² Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, Russia; e-mail: g.omelyanyuk@sudexpert.ru

³ N. I. Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia; e-mail: a.usov@sudexpert.ru

Submitted February 26, 2018.

A brief review on using the Bayesian concept of the likelihood ratio (LR) in forensic activities is presented. It is proved that the use of the likelihood ratio provides assessing the measure of uncertainty

regarding the truth or falsity of the assumption of expertise when taking into account a priori chances and new information appearing in the course of expert research. A possible simulation experiment is presented as an example to calculate a set of the likelihood ratio values from the validation database for forensic examination of sound recordings. Different approaches of using the likelihood ratio in assessing the trueness of the judicial evidence are considered. The concept of the likelihood ratio has been adopted as the standard procedure for different types of examinations used in the laboratory practice, including that of the European network of forensic institutes (ENFSI).

Keywords: Bayesian concept of the likelihood ratio (LR); simulation experiment; trueness and reproducibility of LR values; assessment of the trueness of the judicial evidence.

Современное российское судопроизводство осуществляется на основе принципов состязательности и равноправия сторон, при их практической реализации все большее внимание уделяется механизмам объективизации и обеспечения всесторонности проведения судебно-экспертных исследований. В связи с этим в настоящее время продолжается изучение вопросов использования байесовских методов, включая применение концепции правдоподобия.

На уровне Европейской сети судебно-экспертных учреждений (ENFSI) ведущие зарубежные ученые заявляют, что концепция отношения правдоподобия является логически наиболее подходящей основой для оценки результатов судебно-экспертного исследования. Это заявление распространено в ряде статей в рецензируемых научных изданиях по судебной экспертизе и общим наукам, включая ряд базовых научных трудов [1 – 5].

Отношение правдоподобия или коэффициент Байеса в теореме вероятности предположений может использоваться для оценки шансов в пользу рассматриваемого события, что фактически позволяет оценить меру неопределенности истинности или ложности предположения экспертизы с учетом новой информации, появляющейся в ходе судебно-экспертного исследования.

Цель работы — краткий обзор и демонстрация важной роли отношения правдоподобия в оценке качества судебно-экспертной деятельности в современном судопроизводстве.

Результаты работы и их оценка

Математическое выражение отношения правдоподобия (likelihood ratio, LR) может быть представлено следующим образом.

Пусть событие S обусловлено или зависит от R , вероятность S обозначается как $P(S|R)$. Тогда отрицание события или дополняющее событие, обозначаемое как $\bar{S}$, является событием, которое «истинно, если S ложно» и «ложно, если S истинно».

Теорема Байеса, предназначенная для вычисления вероятности зависимых событий, или условной вероятности, дает возможность перехода

от априорных (первоначальных или субъективных) вероятностей $P(S)$ к апостериорным (объективным) вероятностям $P(S|R)$ на основании вновь полученных данных.

При делении условной вероятности для события S на условную вероятность для события $\bar{S}$ получается теорема Байеса в форме шансов:

$$\frac{P(S|R)}{P(\bar{S}|R)} = \frac{P(R|S)}{P(R|\bar{S})} \frac{P(S)}{P(\bar{S})}. \quad (1)$$

По сути шансы в пользу события показывают, во сколько раз вероятность наступления его больше вероятности наступления противоположного или дополняющего события. В выражении (1) $P(S)/P(\bar{S})$ — априорные шансы в пользу S , т.е. шансы, которые существуют до получения информации о событии R ; $P(\bar{S}|R)/P(S|R)$ — апостериорные шансы в пользу S , которые появляются после получения информации о событии R ; $P(R|S)/P(R|\bar{S})$ — отношение вероятностей не в форме шансов. В числителе и знаменателе этого члена — разные обуславливающие события, а событие R , вероятность которого необходимо определить, является одним и тем же. Здесь вероятность R при условии, что S истинно, делится на вероятность R , если S ложно. *Отношение вероятностей одного и того же события, обусловленного двумя взаимоисключающими событиями, называется отношением правдоподобия (LR).*

В судебно-экспертной практике часто сравнивают вероятности с точки зрения двух конкурирующих предположений, одно из которых, например, выдвинуто стороной обвинения, а второе — стороной защиты. В частных случаях взаимоисключающих и исчерпывающих предположений их также считают дополняющими, полагая, что они составляют полную группу событий и к ним можно применять отношение правдоподобия. При этом принимают, что априорные шансы характеризуют относительную вероятность конкурирующих гипотез до представления доказательств, а апостериорные — после представления.

Роль судебного эксперта в судебном процессе ограничивается представлением заключения,

о том, происходят ли доказательства (улики) из двух разных мест или из одного источника.

Субъекты судопроизводства с различными априорными вероятностями могут получать одинаковые результаты судебно-экспертного исследования, которые для них будут иметь одинаковое правдоподобие. «Правдоподобие» — термин, используемый для описания вероятности наблюдения данных, зависящих от значения параметров. Апостериорные вероятности будут сближаться по мере накопления установленных обстоятельств дела и увеличения количества правдоподобия. Правдоподобие станет доминировать над априорностью.

В рамках концепции отношения правдоподобия судебные эксперты на основе изучения свойств известной и сомнительной проб устанавливают их соответствие одному из конкурирующих предположений: H_{so} — обе пробы одинакового происхождения (same origin); H_{do} — пробы разного происхождения (different origin). Отношение правдоподобия рассчитывают по формуле:

$$LR = \frac{P(E|H_{so})}{P(E|H_{do})},$$

где E — судебное доказательство, а именно, свойства и состояние проб известного и сомнительного происхождения. Степень отклонения LR от 1 является количественным выражением силы доказательства в поддержку одного предположения по отношению к другому.

Используя несложные математические преобразования, можно показать, что для расчета апостериорной вероятности необходимо комбинировать априорные шансы с LR . Однако как априорные, так и апостериорные шансы предположения не находятся в сфере деятельности судебного эксперта. Основываясь на всей возможной информации, эксперту необходимо оценить не апостериорную вероятность, а силу доказательства, определяемую или измеряемую величиной LR .

В ряде публикаций для выявленной совокупности криминалистически значимых признаков отношение правдоподобия принимается как результативность судебно-экспертного исследования и обозначается V . В работе Эйткена и Тарони [6] предложена качественная интерпретация данных, выраженных в шкале результативности:

$1 < v \leq 10$ — ограниченная аргументированность;

$10 < v \leq 100$ — умеренная аргументированность;

$100 < v \leq 1000$ — умеренно сильная аргументированность;

$1000 < v \leq 10\,000$ — сильная аргументированность;

$v > 10\,000$ — очень сильная аргументированность.

Вероятности принимают значения от 0 до 1 включительно, из чего следует, что отношение правдоподобия принимает значения от 0 до ∞ . В случае доказательства в виде результата исследования, например, ДНК, отношение правдоподобия может достигать очень больших значений. Распространено использование формулировки «экстремально сильное доказательство», если его отношение правдоподобия ≥ 1 млн.

Так как при больших значениях отношения правдоподобия качественная шкала становится неадекватной, было предложено [6] использовать логарифм отношения правдоподобия, что находит широкое применение на практике.

Судебные исследователи уделяют пристальное внимание и разрабатывают различные подходы к проблемам *оценки правильности и воспроизводимости* значений LR . Ошибочные значения LR могут привести к принятию судом несправедливого решения, поэтому необходимы процедуры, позволяющие контролировать использование концепции отношения правдоподобия в процессе судопроизводства.

В зарубежных публикациях [5–8] используются термины «точность» (validity, accuracy) и «надежность» (reliability, calibration). Первый означает близость данного значения LR к принятому опорному значению, второй — близость результатов друг к другу, небольшой разброс значений от среднего. Мы будем в соответствии с Международным словарем по метрологии [9] для первого понятия использовать термин «правильность» (trueness), а для второго — «прецизионность или воспроизводимость» (precision).

Для *оценки правильности* отношения правдоподобия обычно служит имитационный эксперимент, в котором рассчитывают набор значений LR из так называемой валидационной базы данных, которая должна быть представительной и подходящей: в нее должны входить известные пробы, свойства и состояние которых достаточно близки к сомнительным пробам.

Общая процедура эксперимента следующая.

Берут большое число тестируемых пар проб, некоторое количество из которых известно как пары одинакового, а остальные — как пары различного происхождения. Каждую пару анализируют с помощью выбранной методики измерения или тестирования и в каждом случае определяют, является ли выходное значение хорошим или плохим, а именно, согласуется ли это значение с требуемым значением по статусу входной величины: пара общего происхождения или разного.

Если анализ показывает, что пробы имеют одинаковое происхождение, когда они разного происхождения, — это ложноположительный результат, если устанавливают, что две пробы имеют разное происхождение, когда в действительности оно одинаковое, — это ложноотрицательный результат.

Для расчета LR и подтверждения одного предположения делят число правильных положительных результатов на число ложных положительных, для противоположного предположения по аналогии делят число правильных отрицательных результатов на число ложных отрицательных.

В качестве примера представим возможный имитационный эксперимент для оценки отношения правдоподобия в криминалистической экспертизе звукозаписей.

На судебном заседании рассматривается вопрос о принадлежности голоса и звучащей речи одного из участников разговора, зафиксированных на фонограмме (далее — спорная фонограмма, СФ, являющаяся вещественным доказательством), подозреваемому в совершении преступления. Суд рассматривает два предположения: 1) голос и звучащая речь, зафиксированные на СФ, принадлежат подозреваемому (предположение стороны обвинения, H_p); 2) голос и звучащая речь, зафиксированные на СФ, не принадлежат подозреваемому (предположение стороны защиты, H_d).

Априорные шансы, по мнению суда, в пользу какого-либо из этих предположений равны между собой, т.е. $P(H_p)/P(H_d) = 1$. Суд назначает криминалистическую экспертизу звукозаписей, которая должна решить вопрос о принадлежности голоса и звучащей речи на СФ подозреваемому. Эксперты, проводящие назначенную судебную экспертизу, располагают СФ и сведениями об условиях ее проведения, а также могут получить в необходимом объеме образцы голоса и звучащей речи подозреваемого.

В методике, используемой экспертами, сравнение пары голосов дикторов x и y проводят по следующей схеме [10]:

- 1) выделение по некоторому алгоритму вектора идентификационных признаков голоса и звучащей речи диктора x ;

- 2) выделение по такому же алгоритму вектора идентификационных признаков, соответствующих выделенным на предыдущем этапе признакам голоса и звучащей речи диктора y ;

- 3) определение по установленной методикой метрике расстояния между векторами идентификационных признаков дикторов x и y .

Выделенное расстояние на последнем этапе будет являться новой информацией E .

Существует несколько подходов к оценке полученной информации. Эксперт может самостоятельно сформулировать вывод о наличии/отсутствии тождества голоса и звучащей речи диктора на СФ и голоса и звучащей речи подозреваемого, которые представлены ему в образцах, или проводить оценку полученной информации согласно гипотезам H_p и H_d , т.е. с использованием критерия отношения правдоподобия. Рассмотрим в общих чертах возможность реализации второго способа.

Предполагается наличие в распоряжении эксперта трех баз данных, элементами которых являются голоса и звучащая речь различных дикторов:

- 1) потенциальная база, используемая для моделирования всего множества дикторов, говорящих на русском языке (если на СФ зафиксирована речь на русском языке и методика проведения идентификационного исследования является зависимой от языкового фактора). Такая база содержит большое количество элементов (n элементов), поскольку должна являться представительной выборкой из множества всех возможных дикторов;

- 2) опорная база, содержащая образцы голоса и звучащей речи подозреваемого и состоящая из сравнительно небольшого количества записей (m элементов), которые сделаны в тех же условиях, что и СФ;

- 3) контрольная база образцов голоса и звучащей речи подозреваемого, служащая для моделирования его внутрдикторской вариативности и содержащая сравнительно небольшое количество записей (k элементов), сделанных в различных условиях.

Формирование и ведение первой базы осуществляет эксперт (или компетентный орган в составе экспертных учреждений), вторую и третью базы предоставляет суд в соответствии с запросом эксперта.

В зависимости от качества записи СФ, ее продолжительности, пола диктора и других параметров потенциальную базу подбирают таким образом, чтобы ее элементы максимально соответствовали по указанным параметрам СФ (из опорной базы, состоящей из n элементов, выбирают l элементов, сопоставимых с голосом и речью на СФ).

Далее один из элементов опорной базы по имеющейся методике сравнивают с голосом и звучащей речью диктора на СФ, в результате чего появляется новая информация $E = a$.

На следующем этапе происходит оценка внутрдикторской вариативности голоса и звучащей речи подозреваемого: по имеющейся методике попарно сравнивают каждый из m элементов

опорной базы с каждым из k элементов контрольной базы. Таким образом, получается mk значений E , по которым строят функцию плотности вероятности E . В силу выборки баз данных для расчета E плотность вероятности отражает значение $P(E|H_p)$ — числителя LR . Далее по полученной плотности вероятности находят значение вероятности для E : $P(E|H_p) = p_{pa}$.

Следующий этап аналогичен предыдущему, только элементы опорной базы сравнивают с элементами потенциальной базы. Количество сравнений в данном случае будет существенно больше (всего ml сравнений), поэтому данный подход в большинстве случаев применяется при автоматизированной методике идентификации говорящего. На этом этапе вычисляют значение знаменателя LR $P(E|H_d) = p_{da}$.

Заключительным этапом является вычисление $LR = P(E|H_p)/P(E|H_d) = p_{pa}/p_{da}$.

Полученное значение LR используется экспертом при интерпретации результатов судебно-экспертного исследования.

Поскольку априорные вероятности по судебному делу не находятся в сфере компетенции судебного эксперта, предлагается рассчитывать значения LR в имитирующем эксперименте для широкой области априорных вероятностей и находить функцию зависимости от них. Найденная функциональная зависимость будет указывать на связь с ожидаемым поведением, которое должно иметь правильное значение LR .

С помощью экспериментально найденных функций плотности вероятности оценивают меру неопределенности истинности или ложности предположения экспертизы с учетом новой информации, появляющейся в ходе судебно-экспертного исследования.

В работах Брюммера и дю Прее [11] и ван Лиувен и Брюммера [12] разработано понятие цены (или штрафа за неверный прогноз) логарифмического отношения правдоподобия,

которую рассчитывают по формуле:

$$C_{ILR} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N_{so}} \sum_{i=1}^{N_{so}} \log_2 \left(1 + \frac{1}{LR_{so_i}} \right) + \frac{1}{N_{do}} \sum_{j=1}^{N_{do}} \log_2 (1 + LR_{do_j}) \right], \quad (2)$$

где N_{so} , N_{do} и LR_{so} , LR_{do} — число и значения отношения правдоподобия LR , полученные для известных пар проб общего и различного происхождения соответственно. Выражение (2) в математическом плане является комбинацией априорных шансов с отношением правдоподобия. Использование логарифма по основанию 2 объясняется в работе [13] и связано с информационно-теоретической интерпретацией C_{ILR} .

Первое слагаемое в выражении (2) является средним значением функции вида $f(x) = \log_2 \left(1 + \frac{1}{x} \right)$, примененной ко всем отношениям правдоподобия, полученным из сравнений проб одинакового происхождения, второе слагаемое — средним значением функции вида $g(x) = \log_2(1 + x)$, примененной ко всем LR , полученным из сравнений проб разного происхождения, а C_{ILR} является средним этих двух значений (рис. 1).

На рис. 1 видно, что идеально сравнение проб общего происхождения должно отражаться большим положительным $\lg LR$ и будет требовать очень маленького штрафного значения C_{ILR} . Штрафное значение увеличивается с ростом абсолютной величины отрицательного логарифма отношения правдоподобия и приводит к более сильной поддержке противоположной гипотезы разного происхождения. Например, в экспертизе распознавания голосов получение отрицательного логарифма отношения правдоподобия при сравнении одного и того же говорящего приводит к поддержке гипотезы разных говорящих и требует большего штрафного значения C_{ILR} .

Если при сравнительном исследовании доказательств наблюдается равенство отношения правдоподобия полученного доказательства как в предположении общего, так и разного происхождения, тогда C_{ILR} равно единице. Пространство, в котором C_{ILR} меньше 1 (см. рис. 1), указывает на область правильности системы: чем ниже C_{ILR} , тем лучше правильность судебного доказательства.

Понятие цены логарифмического отношения правдоподобия (C_{ILR}) было использовано при автоматизированном распознавании говорящего

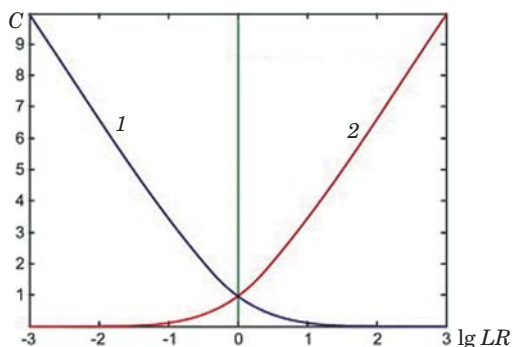


Рис. 1. Зависимость C_{ILR} от $\lg LR$ для проб одинакового (1) и различного (2) происхождения

[11] и впоследствии применено в судебно-экспертном сравнении голосов [14]. Увеличение популярности понятия (C_{LLR}) отмечено в 6 из 18 статей, представленных на 2-м Американско-Иберийском совещании по акустике в ноябре 2010 г. [7].

В работе Рамоса и Гонсалеса – Родригеса [8] для оценки правильности отношения правдоподобия при доказательстве судебного предположения предлагают использовать функциональную зависимость для LR в виде эмпирического сечения энтропии ECE (Empirical Cross-Entropy). Энтропию понимают как меру неопределенности.

Выражение для ECE в терминах априорных шансов и LR имеет следующий вид:

$$ECE = -\frac{P(H_p|I)}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \log_2 \left[1 + \frac{1}{LR_i O(H_p)} \right] + \frac{P(H_d|I)}{N_d} \sum_{j=1}^{N_d} \log_2 [1 + LR_j O(H_p)], \quad (3)$$

где N_p и N_d — число, LR_i и LR_j — значения LR имитированных случаев, когда известно, что предположение H_p и H_d , соответственно, является истинным; O — шансы.

Функция ECE , как и функция C_{LLR} , зависит от априорных шансов и LR , определяемых в имитационном эксперименте из валидационного набора данных. По существу отличие этого подхода оценки правильности отношения правдоподобия заключается в другом представлении функции распределения плотности вероятности.

Авторы работы [8] также варьируют априорные вероятности в широкой области и наглядно представляют их графически (рис. 2).

На рис. 2 сплошная кривая характеризует правильность оценки отношения правдоподобия в валидационном наборе данных. Чем ниже кривая, тем лучше правильность судебного доказательства.

Пунктирная ECE -кривая получена после трансформации валидационного набора LR с использованием PAV-алгоритма [8]. Кривая показывает эффективность валидационного набора оптимально калиброванных LR -значений: чем ниже кривая и меньше различие между ней и сплошной кривой, тем лучше калибровка.

Точечная кривая — нейтральный эталон. Он представляет собой сравнительную эффективность так называемой нейтральной оценки доказательства, при которой $LR = 1$ для каждого случая, т.е. оба рассматриваемых случая равновероятны. Нейтральный эталон берется как граница эффективности. Кривая правильности должна быть ниже эталона.

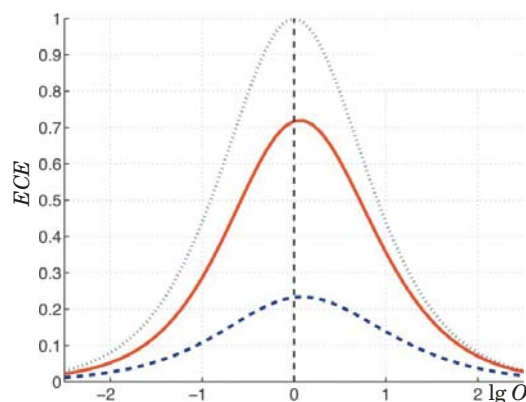


Рис. 2. Зависимости эмпирического сечения энтропии от априорных шансов

Следует отметить, что в литературе встречаются и другие подходы к оценке правильности судебного доказательства.

Наряду с оценкой правильности в судебной науке в плане метрологии исследователи уделяют внимание оценке воспроизводимости или надежности значений LR , так как она связана с оценкой доверительного интервала или неопределенности значений.

Процедура нахождения доверительного интервала достаточно подробно описана в работе [15]. Продемонстрируем важность его оценки.

Например, при сравнении известных и сомнительных проб было найдено, что $\lg LR = 3 \pm 2$ при $P = 95\%$. Это в данном случае означает, что для отношения правдоподобия, равного 1000, с вероятностью 95 % значение отношения правдоподобия может находиться в интервале от 10 до 100 000 в пользу предположения общего происхождения проб.

Простая констатация $\lg LR = 3$ в отсутствие другой информации позволяет принимать его в качестве силы доказательства и считать, что предположение общего происхождения в 1000 раз более вероятно, чем предположение различного происхождения. Напротив, если предоставлена более широкая информация, в частности, о том, что установлена неопределенность значения LR , правоприменитель может по своему усмотрению выбрать значение LR ближе к нейтральному эталону, например, значение 10 из 95 %-ного доверительного интервала.

Пример взят из работы [7]. Он представляется нам экзотичным из-за широты вероятного интервала, или чрезмерно большой погрешности определения, однако является весьма наглядным.

Чтобы содействовать конкретному субъекту судопроизводства, решающему вопрос о принятии своего решения, для получения надежных выводов по судебно-экспертному исследованию

судебный эксперт должен представить всю имеющуюся информацию, включая отчет о выявленной совокупности криминалистически значимых признаков, оценку правильности и воспроизводимости полученных результатов, значение отношения правдоподобия и его доверительный интервал.

В заключение следует отметить, что концепция отношения правдоподобия принята в качестве стандарта для судопроизводства при сравнении ДНК-профилей [17, 18] и постепенно принимается в других областях судебно-экспертной науки, в том числе, при сравнении голосов [14 – 16], почерков [19], отпечатков пальцев [20], видов обуви [21], стекла [22]. Количество исследователей, занимающихся вопросами оценки неопределенности в судебной экспертизе, постоянно увеличивается, а области практического использования концепции отношения правдоподобия при производстве судебных экспертиз неуклонно расширяются. При этом в рамках ENFSI разработан директивно-методический документ — руководство по оценочной отчетности [23, 24], которое основано на апробированных и опубликованных результатах многолетних исследований.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Evett I. W.** Expressing evaluative opinions: A position statement / *Science and Justice*. 2011. Vol. 51. P. 1 – 2.
2. **Berger C. E. H., Berger E. H., Buckleton J., et al.** Evidence evaluation: A response to the Court of Appeal judgment in *R v T* / *Science and Justice*. 2011. Vol. 51. P. 43 – 49.
3. **Robertson B., Vignaux G. A., Berger C. E. H.** Extending the confusion about Bayes / *Modern Law Rev.* 2011. Vol. 74. P. 444 – 455.
4. **Fenton N.** Improve statistics in court / *Nature*. 2011. Vol. 479. N 3. P. 36 – 37.
5. **Morrison G. S.** The likelihood-ratio framework and forensic evidence in court: A response to *R v T* / *Int. J. Evidence and Prof.* 2012. Vol. 16. P. 1 – 29.
6. **Aitken C. G. G., Taroni F.** Statistics and the evaluation of evidence for forensic scientists. — London: Wiley, 2004. — 510 p.
7. **Morrison G. S.** Measuring the validity and reliability of forensic likelihood-ratio systems / *Science and Justice*. 2011. Vol. 51. P. 91 – 98.
8. **Ramos D., Gonzalez-Rodriguez J.** Reliable support: Measuring calibration of likelihood ratios / *Forensic Sci. Int.* 2013. Vol. 230. N. 1 – 3. P. 156 – 169.
9. The international vocabulary of Metrology. Basic and General concepts and related terms. — St. Petersburg: NPO “Professional”, 2010. — 82 p. [in Russian].
10. **Bebeshko G., Voytov S., Omelyanyuk G., Usov A.** Applying Bayesian methods for metrological evaluation and interpretation of forensic evidence / *Teor. Prakt. Sudeb. Ėkspert.* 2014. N 1(33). P. 148 – 158 [in Russian].
11. **Brümmer N., du Preez J.** Application independent evaluation of speaker detection / *Computer Speech and Language*. 2006. Vol. 20. P. 230 – 275.
12. **Van Leeuwen D. A., Brümmer N.** An introduction to application-independent evaluation of speaker recognition systems / in C. Müller (ed.). *Speaker Classification I: Selected Projects*. — Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. P. 330 – 353.
13. **Ramos D.** Forensic evaluation of the evidence using automatic speaker recognition systems: Ph. D. Thesis. <http://atvs.i.uam.es>, 2007 (accessed February 26, 2018).
14. **Morrison G. S.** Likelihood-ratio forensic voice comparison using parametric representations of the formant trajectories of diphthongs / *J. Acoustical Society of America*. 2009. Vol. 125. P. 2387 – 2397.
15. **Morrison G. S., Zhang C., Rose P.** An empirical estimate of the precision of likelihood ratios from a forensic-voice-comparison system / *Forensic Sci. Int.* 2011. Vol. 208. P. 59 – 65.
16. **Rose P.** Technical forensic speaker recognition / *Computer Speech and Language*. 2006. Vol. 20. P. 159 – 191.
17. **Curran J. M., Buckleton J. S., Triggs C. M., Weir B. S.** Assessing uncertainty in DNA evidence caused by sampling effects / *Sci. Justice*. 2002. Vol. 42. N. 1. P. 29 – 37.
18. **Foreman L. A., Champod C., Evett I. W., et al.** Interpreting DNA evidence: A review / *Int. Statistical Rev.* 2003. Vol. 71. P. 473 – 495.
19. **Hepler A. B., Saunders C. P., Davis L. J., Buscaglia J.** Score-based likelihood for handwriting evidence / *Forensic Sci. Int.* 2012. Vol. 219. P. 129 – 140.
20. **Neumann C., Evett I. W., Skerrett J.** Quantifying the weight of evidence from a forensic fingerprint comparison: A new paradigm / *J. Royal Statistical Society: Series A*. 2012. Vol. 175. N. 2. P. 371 – 415.
21. **Skerrett J., Neumann C., Mateos-Garcia I. A.** Bayesian approach for interpreting shoemark evidence in forensic case-work: Accounting for wear features / *Forensic Sci. Int.* 2011. Vol. 210. N 1 – 3. P. 26 – 30.
22. **Zadora G., Ramos D.** Evaluation of glass samples for forensic purposes — an application of likelihood ratio model and information-theoretical approach / *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 2010. Vol. 102. P. 63 – 83.
23. ENFSI Guideline for evaluative reporting in forensic science / Approved version 3.0.2016. http://enfsi.eu/wp-content/uploads/2016/09/m1_guideline.pdf (accessed February 26, 2018).
24. **Gradusova O. B., Kuz'min S. A.** Probability Interpretation of Forensic Evidence / *Teor. Prakt. Sudeb. Ėkspert.* 2017. Vol. 12. N 4. P. 27 – 33 [in Russian].