

№ 7

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

КОЛОНКА РЕДКОЛЛЕГИИ

Орлов А. И. Параметрические и непараметрические статистические методы 5

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Романова Ю. Н., Мусина Н. С., Марютина Т. А. Влияние различных видов волнового воздействия на разрушение стойких гелеобразующих водонефтяных эмульсий. 7

Китаева Д. Х., Буяновская А. Г., Левинская О. А., Дзвонковский С. Л. Определение низких содержаний хлора в органических соединениях и полимерах с использованием кулонометрического анализатора «Эксперт-006» 16

Кочетова Ж. Ю., Маслова Н. В., Суханов П. Т. Спектрофотометрическое определение нефтепродуктов в воздухе 21

Торопов Л. И., Мокрушина Е. Р. Атомно-эмиссионное определение макросостава катализатора синтеза метанола с фотоэлектрическим анализатором спектров 26

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Мишакин В. В., Серебряный В. Н., Гончар А. В., Ключников В. А. Измерение характеристик текстуры конструкционной стали 15ЮТА акустическим методом при усталостном разрушении. 30

Ананьин В. М., Морохов П. В., Калинин Б. А., Кузьмин Р. С., Севрюков О. Н. Исследование плавления и кристаллизации сплава Cu – Р на универсальном вакуумном вискозиметре с применением термического анализа. 34

Крылов В. П. Моделирование электромагнитных свойств многокомпонентного материала 38

Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Е. Ю., Шель Н. В., Князева Л. Г., Дорохов А. В., Урядников А. А. Моделирование коррозионно-агрессивных атмосфер для оценки эффективности летучих ингибиторов 42

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Москвичев В. В., Чабан Е. А. Анализ развития усталостных трещин в подкрановых балках. 47

Загидулин Р. В., Загидулин Т. Р., Осипов К. О. Исследование влияния структуры и элементного состава сплава на результаты магнитного контроля напряженного состояния металла 55

Курашкин К. В. О способе ультразвукового контроля механических напряжений. 62

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мохов А. С., Толчеев В. О. Анализ публикационной активности ведущих стран в области квантовых технологий 67

Тырсин А. Н. Скалярная мера взаимозависимости между случайными векторами 76

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 18.07.2018

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. хим. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, докт. техн. наук Г. И. БЕ-
БЕШКО, чл.-корр. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КА-
РАНДАШЕВ, 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

№ 7 2018
VOL. 84

Published since 1932

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

CONTENTS

EDITORIAL COLUMN

Orlov A. I. Parametric and nonparametric statistical methods. 5

SUBSTANCES ANALYSIS

Romanova Yu. N., Musina N. S., Maryutina T. A. The impact of different types of wave action on the destruction of stable gel-containing water-oil emulsions. 7

Kitaeva D. Kh., Buyanovskaya A. G., Levinskaya O. A., Dzvonkovski S. L. Determination of low chlorine content in organic compounds and polymers using an "Expert-006" coulometer. 16

Kochetova Zh. Yu., Maslova N. V., Sukhanov P. T. Spectrophotometric determination of petroleum products in air. 21

Toropov L. I., Mokrushina E. R. Atomic-emission determination of the macro composition of the catalyst of methanol synthesis with a photoelectric spectrum analyzer. 26

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

Mishakin V. V., Serebryany V. N., Gonchar A. V., Klyushnikov V. A. Acoustic study of the texture characteristics of 15YuTA construction steel in fatigue failure conditions. 30

Ananyin V. M., Morokhov P. V., Kalin B. A., Kuzmin R. S., Sevryukov O. N. Study of melting and crystallization of Cu – P alloy using a universal vacuum viscometer and thermal analysis. 34

Krylov V. P. Modelling of electromagnetic properties of multicomponent material. 38

Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Shel E. Yu., Shel N. V., Knyazeva L. G., Dorokhov A. V., Uryadnikov A. A. Modeling of corrosive atmospheres for evaluation of the efficiency of volatile inhibitors. 42

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Moskvichev V. V., Chaban E. A. Analysis of the fatigue cracks development in crane girders and assessment of their residual life. 47

Zagidulin R. V., Zagidulin T. R., Osipov K. O. The effect of structure and elemental composition of the alloy on the results of magnetic control of the stress-strain state of metal. 55

Kurashkin K. V. On the method of ultrasonic control of mechanical stresses. 62

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

Mokhov A. S., Tolcheev V. O. Analysis of publication activity of the leading countries in the field of quantum technologies. 67

Tyrsin A. N. Scalar measure of the interdependence between random vectors. 76

Editorial Office Address:

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

Phone/fax: +7 (499) 135-62-75,
phone: +7 (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

The journal is included in the list of publications recommended by the Higher Attestation Commission for the PhD thesis presentations.

© JSC Izdatel'stvo "TEST-ZL", "Zavodskaya laboratoriya.Diagnostics materialov", 2018

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



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

Editorial Board:

Editor-in-chief

Academician of RAS

Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS

S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (Norway),

Doctor of Phys. and Math. Sci.

V. T. BUBLIK,

Corresponding Member of RAS

K. V. GRIGOROVICH,

Academician of RAS

A. G. DEDOV,

Prof.

V. A. ZHUKOVA (Spain),

Academician of RAS

Yu. A. ZOLOTOV,

Doctor of Technical Sciences

L. K. ISAEV,

Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)

Prof.

D. A. KATSKOV (SAR),

Academician of RAS

V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (Croatia),

I. I. KUSELMAN (Israel),

Doctor of Technical Sciences

Yu. G. MATVIENKO,

Doctor of Technical Sciences

V. M. MATYUNIN,

Corresponding Member of RAS

N. A. MAKHUTOV,

Doctor of Technical Sciences

E. M. MOROZOV,

Prof.

D. N. MURAVIEV (Spain),

Corresponding Member of RAS

D. A. NOVIKOV,

Deputy Editor-in-Chief

M. E. NOSOVA,

Doctor of Technical Sciences

A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,

Corresponding Member of RAS

O. A. SHPIGUN

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

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

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

Signed in print 18.07.2018
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 Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Doctor of Technical Sciences **G. I. Bebeshko**; 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 **S. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V. Dobatkin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **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

Колонка редколлегии**Editorial column****ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ И НЕПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ
СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

© А. И. Орлов

*Статья поступила 16 марта 2018 г.***PARAMETRIC AND NONPARAMETRIC STATISTICAL METHODS**

© А. I. Orlov

Submitted March 16, 2018.

Статистические методы анализа данных (результатов изменений, наблюдений, испытаний, анализов, опытов, обследований) опираются на математическую статистику как теоретическую базу. Эта наука прошла в своем развитии ряд этапов, которые отразились в методической и справочной литературе. Каждый следующий этап в определенном смысле отрицает предыдущий, и противоречия между этапами иногда создают трудности у лиц, начинающих заниматься анализом данных. Обсудим одну из трудностей — часто обсуждаемую проблему соотношения параметрических и непараметрических статистических методов.

Математическая статистика как наука создана в начале XX в. Одна из основных задач того времени — описание статистических данных. Для ее решения К. Пирсон предложил использовать четырехпараметрическое семейство распределений. В настоящее время более популярны его подсемейства — нормальных распределений, экспоненциальных, логарифмически-нормальных, гамма-распределений, распределений Вейбулла – Гнеденко. Все они зависят от одного, двух или трех параметров, поэтому для полного описания распределения достаточно знать или оценить одно, два или три числа.

Следующий этап в развитии математической статистики — создание теории и алгоритмов оценивания параметров и проверки гипотез в предположении, что исходные данные описываются случайными величинами, распределения которых входят в то или иное подмножество четырехпараметрического семейства распределений Пирсона. На этом этапе математическая статистика пополнилась замечательными математическими теоремами, например, описывающими асимптотическое поведение оценок метода максимального правдоподобия и одношаговых оценок, задающих нижнюю границу дисперсии несмещенной оценки параметра (неравенство Рао –

Крамера). Накопленные научные результаты позволили составить учебники математической статистики, по которым и сейчас проводится обучение.

Многие специалисты, связанные с анализом данных, и в настоящее время думают, что распределения рассматриваемых ими случайных величин являются нормальными. Сотрудничая с подобными специалистами, математики без сопротивления принимают указанный постулат нормальности и развивают математический аппарат статистики.

Есть ли основания априори предполагать нормальность результатов измерений?

Иногда утверждают, что если погрешность измерения (или иная случайная величина) определяется в результате совокупного действия многих малых факторов, то в силу Центральной Предельной Теоремы (ЦПТ) теории вероятностей эта величина хорошо приближается (по распределению) нормальной случайной величиной. Это утверждение, вообще говоря, неверно.

Точнее, такое утверждение справедливо, если малые факторы действуют аддитивно и независимо друг от друга. Если же они действуют мультипликативно (и независимо друг от друга), то в силу той же ЦПТ аппроксимировать распределение рассматриваемой величины надо логарифмически нормальным распределением. В прикладных задачах обосновать аддитивность, а не мультипликативность действия малых факторов обычно не удается.

Если же зависимость имеет общий характер, не приводится к аддитивному или мультипликативному виду, а также нет оснований принимать известные модели, дающие экспоненциальное, Вейбулла – Гнеденко, гамма или иные распределения, то о распределении итоговой случайной величины практически ничего не известно, кроме внутриматематических свойств типа регулярности в том или ином смысле.

При обработке конкретных данных иногда по традиции считают, что погрешности измерений имеют нормальное распределение. На предположении нормальности построены классические модели регрессионного, дисперсионного, факторного анализов, метрологические модели, которые еще продолжают встречаться как в отечественной нормативно-технической документации, так и в международных стандартах. На то же предположение опираются модели расчетов максимально достигаемых уровней тех или иных характеристик, применяемые при проектировании систем обеспечения безопасности функционирования экономических структур, технических устройств и объектов. Однако теоретических оснований для такого предположения нет. Необходимо экспериментально изучать распределения погрешностей.

Это было сделано. Оказалось, что практически все распределения реальных данных являются ненормальными. Такой вывод был сделан по результатам изучения многих тысяч выборок. Сводки экспериментальных данных приведены, например, в статьях А. И. Орлова¹. Следовательно, параметрическая статистика не является адекватной при анализе реальных статистических данных. Необходимы другие инструменты статистического анализа, не опирающиеся на конкретный вид функций распределения.

Совокупность таких инструментов называют непараметрической статистикой. Эта область математической статистики развивается с довоенных времен. К третьему этапу развития математической статистики относятся, в частности, критерии Колмогорова, Смирнова, коэффициенты ранговой корреляции Спирмена и Кендалла. К настоящему времени с помощью непараметрической статистики можно решать тот же набор задач, что и с помощью параметрической статистики.

Несмотря на приведенные выше факты, у отдельных исследователей возникает желание применить тот или иной метод параметрической статистики. Они начинают с проверки нормальности. Если гипотеза нормальности не отклоняется, применяют алгоритмы, основанные на нормальности. К сожалению, такой подход некорректен. Дело в том, что отклонение от нормальности должно быть весьма выражено, чтобы

обычно используемые критерии привели к отклонению гипотезы нормальности. Весьма полезен вывод о том, что по выборкам объема 6 – 50, как правило, не удастся отличить нормальное распределение от других видов распределений².

Для определения функции распределения с точностью 0,01 с помощью критерия согласия Колмогорова необходимо несколько тысяч наблюдений³, что для большинства задач прикладной статистики нереально. Поскольку функция $\Phi(x)$ стандартного нормального распределения с математическим ожиданием 0 и дисперсией 1 и функция

$$\Psi(x) = e^x(1 + e^x)^{-1}$$

стандартного логистического распределения удовлетворяют соотношению

$$\sup_{x \in R^1} |\Phi(x) - \Psi(1,7x)| < 0,01,$$

то из сказанного следует, что различить по реальным данным нормальное и логистическое распределения почти всегда невозможно.

Учебники по математической статистике были составлены в первой половине XX в. и содержали результаты параметрической статистики. С небольшими модификациями эти учебники используются и в настоящее время, обычно в них упоминаются лишь отдельные непараметрические методы. Как правило, обсуждают критерий согласия Колмогорова, критерии однородности двух независимых выборок Смирнова и Вилкоксона, ранговые коэффициенты корреляции Спирмена и Кендалла. Отсутствие общего взгляда на непараметрическую статистику приводит к тому, что в среде пользователей статистических методов распространены различные заблуждения. Например, считают, что непараметрические методы — это методы ранговой статистики, в которой статистические критерии являются функциями от рангов наблюдений. Это заблуждение резко сужает сферу применения непараметрической статистики. Необходимо составить адекватное представление о непараметрической статистике, ее структуре⁴ и отразить это в научной, учебной и методической литературе.

¹ Орлов А. И. Часто ли распределение результатов наблюдений является нормальным? / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1991. Т. 57. № 7. С. 64 – 66; Орлов А. И. Распределения реальных статистических данных не являются нормальными / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2016. № 117. С. 71 – 90.

² Селезнев В. Д., Денисов К. С. Исследование свойств критериев согласия функции распределения данных с гауссовой методом Монте-Карло для малых выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 1. С. 68 – 73.

³ Орлов А. И. Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 671 с.

⁴ Орлов А. И. Структура непараметрической статистики (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 62 – 72.

Анализ вещества**Substances analysis**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-7-15

УДК (UDC) 542.928.543.24

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
НА РАЗРУШЕНИЕ СТОЙКИХ ГЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ
ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

© **Юлия Николаевна Романова^{1,2}, Наталья Сергеевна Мусина^{2,3},
Татьяна Анатольевна Марютина^{2,3}**

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия; e-mail: romanova-u@mail.ru

² ООО «Центр изучения и исследования нефти» (ООО «ЦИИН»), Москва, Россия.

³ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия; e-mail: musinanatalya@gmail.com, t_maryutina@mail.ru

Статья поступила 13 февраля 2018 г.

Предложен оригинальный способ волновой пробоподготовки промышленных стойких гелеобразующих водонефтяных эмульсий в целях выделения водной и нефтяной фаз, входящих в их состав, для их последующего анализа. Объектами исследования являлись реальные образцы промышленных стойких водонефтяных эмульсий, отличающиеся между собой по составу (содержание воды, «геля», сульфида железа и механических примесей). Изучено влияние интенсивности и длительности волнового воздействия различной природы на полноту выделения фаз нефти и воды из реальных образцов промышленных эмульсий различного состава. Показана принципиальная возможность выделения фаз нефти и воды из состава устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами, с помощью волнового воздействия (постоянное магнитное поле, постоянное и переменное электромагнитное поле, ультразвуковые колебания). При воздействии на водонефтяную эмульсию постоянного магнитного поля с индукцией 0,1 – 0,57 Тл в течение 1 – 3 мин степень выделения воды из исследуемых образцов эмульсии варьируется от 48 до 71 % в зависимости от состава разрушаемой эмульсии. Аналогичные результаты были получены при воздействии постоянного и переменного электромагнитного поля с индукцией 0,1 – 1,0 Тл. Для полного выделения из стойких гелеобразующих водонефтяных эмульсий водной и нефтяной фаз предложено использовать ультразвуковое воздействие совместно с добавкой суспензии нанопорошка оксида алюминия в ацетонитриле. При этом наблюдали полное разрушение «геля» и 100 %-ное выделение водной и нефтяной фаз.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия; волновое воздействие; магнитное поле; ультразвук.

**THE IMPACT OF DIFFERENT TYPES OF WAVE ACTION ON THE DESTRUCTION
OF STABLE GEL-CONTAINING WATER-OIL EMULSIONS**

© **Yuliya N. Romanova, Natalya S. Musina, Tatyana A. Maryutina**

¹ D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia; e-mail: romanova-u@mail.ru

² "Petroleum Studies and Research Centre" (LLC "PSRC"), Moscow, Russia.

³ V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKhI RAS), Moscow, Russia; e-mail: musinanatalya@gmail.com, t_maryutina@mail.ru

Submitted February 13, 2018.

An original method of wave sample preparation of commercial stable gel-containing water-oil emulsions is developed to separate water and oil phases present in the composition for their subsequent analysis. Real samples of commercial stable water-oil emulsions, differing in composition (water content, "gel," iron sulphide and mechanical impurities) are studied. The effect of the intensity and duration of the wave action of different nature on the completeness of phase separation in the real samples of commercial emulsions of different composition are studied. A possibility in principle of isolating oil and water phases from the composition of stable water-oil emulsions stabilized by gel-like associates under wave action (magnetostatic and electromagnetic field, ultrasonic vibrations) is shown. When the

water-oil emulsion is exposed to a permanent magnetic field with an induction range of 0.1 – 0.57 T for 1 – 3 minutes, the degree of water isolation from the emulsion samples under study varies from 48 % to 71 %, depending on the composition of the emulsion under study. Similar results are obtained under the effect of electromagnetic field with an induction of 0.1 – 1.0 T. For complete separation of water and oil phases from gel-containing water-oil emulsions, we proposed to use ultrasonic treatment combined with addition of a suspension prepared from aluminum oxide nanopowder in acetonitrile which provide complete destruction of “gel” and 100 % separation of water and oil phases.

Keywords: water-oil emulsion; wave action; magnetic field; ultrasound.

Разработка нефтяных месторождений характеризуется непрерывным увеличением доли трудноизвлекаемых запасов нефти, обводнением пластов и продукции, что приводит к необходимости использования различных реагентов для интенсификации процесса нефтедобычи, добавление которых к нефти зачастую сопровождается образованием устойчивых водонефтяных эмульсий [1, 2].

Образующиеся в ходе нефтедобычи промышленные водонефтяные эмульсии являются грубодисперсными системами с размером частиц от 0,1 мкм и выше. Водонефтяная эмульсия содержит воду, растворенные соли, газовую фракцию, механические примеси и органические вещества [3]. Устойчивость водонефтяных эмульсий зависит от ее дисперсности (величины глобул воды) и прочности структуры межфазного (нефть – вода) стабилизирующего слоя, который формируется за счет присутствия в нефти природных эмульгаторов — асфальтенов, смол, порфиринов, высокоплавких парафинов и других твердых частиц, являющихся природными поверхностно-активными веществами [4]. На формирование водонефтяных эмульсий наибольшее влияние оказывают следующие показатели [5]:

химический состав эмульгаторов и стабилизаторов эмульсий;

физико-химические и коллоидные свойства нефти и пластовой воды;

содержание легких углеводородных фракций; наличие механических примесей;

технологические параметры добычи, подготовки, хранения и транспортирования высоковязких нефтей.

Водонефтяные эмульсии можно условно подразделить на следующие группы [4].

I группа — эмульсии обратного типа (вода в нефти, В/Н). В зависимости от концентрации дисперсной фазы данный тип эмульсий подразделяют на разбавленные или слабоконцентрированные (содержание дисперсной фазы — менее 20 %), концентрированные (до 74 %) и высококонцентрированные (свыше 74 %);

II группа — эмульсии прямого типа (нефть в воде, Н/В). Они образуются в процессах разрушения обратных эмульсий, при высоком содержа-

нии воды в продукции скважин и при деэмульсации нефти. Стойкие эмульсии прямого типа могут формироваться также в процессе паротеплового воздействия на пласт.

III группа — «множественная эмульсия». Данный тип представляет собой эмульсию в эмульсиях (вода – нефть – вода или нефть – вода – нефть) и характеризуется повышенным содержанием различных механических примесей. При подъеме обводненной нефти от забоя скважины до ее устья и дальнейшем движении по промысловым коммуникациям происходит непрерывное перемешивание нефти с водой, сопровождаемое образованием стойких эмульсий в результате адсорбции на границе раздела фаз нефть – вода асфальтово-смолистых веществ и тугоплавких парафинов и флотации капельками воды частиц механических примесей. Данный тип эмульсий часто образуется при добыче тяжелых высоковязких нефтей [6, 7].

Для разрушения водонефтяных эмульсий и выделения из них водной и нефтяной фаз, как правило, применяют следующие приемы [8 – 15]:

гравитационное холодное разделение (отстаивание);

фильтрация;

разделение в поле центробежных сил (центрифугирование);

электрическое воздействие;

термическое воздействие (нагревание, последовательное замораживание-оттаивание эмульсий);

добавление деэмульгаторов, в том числе на основе различных наночастиц;

добавление микроорганизмов;

волновое воздействие (микроволновое, ультразвуковое, магнитное, электромагнитное в диапазоне высоких и сверхвысоких частот, а также их комбинации).

В последние годы особое внимание уделяется разработкам новых способов разрушения и обезвоживания эмульсий, которые можно применять в качестве пробоподготовки при определении компонентов, входящих в их состав, и в технологических целях. Особый интерес вызывают методы, основанные на волновых воздействиях. Согласно литературным данным для обезвоживания нефти и разрушения водонефтяных эмуль-

сий в промышленной подготовке применяют: магнитное, электромагнитное и импульсное магнитное поле [16 – 22]; ультразвук [23 – 26]; смешивание эмульсии с обработанным в магнитном поле деэмульгатором [16, 19]; смешивание водонефтяной эмульсии с магнитной жидкостью и разделение полученной смеси в градиентном магнитном поле [17]; устройства, содержащие магнитные элементы и электроды [20, 21]. Применение волнового воздействия позволяет снизить расход деэмульгатора, сократить время отстаивания, снизить содержание солей и воды [24 – 26].

Особую сложность при добыче тяжелых высоковязких нефтей представляет задача разрушения аномально стойких водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами.

Цель настоящей работы — изучение возможности применения различных видов волновых воздействий для разрушения водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами, в целях выделения водной и нефтяной фаз, входящих в их состав.

Объекты исследования. Объектами исследования являлись реальные образцы промышленных стойких водонефтяных эмульсий, различающиеся по составу (содержание воды, «геля», сульфида железа и механических примесей). В табл. 1 представлен состав исследуемых эмульсий.

Исследуемые водонефтяные эмульсии, стабилизированные гелеобразными ассоциатами, относятся к III группе — «множественная эмульсия» (дисперсная фаза эмульсии одновременно является дисперсной средой для еще более мелкой дисперсной фазы). Они являются самыми устойчивыми к расслоению. Причиной образования гелеобразных ассоциатов в таких эмульсиях считается применение большого количества реагентов-деэмульгаторов, содержащих гидрофобные высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (блоксополимеры окисей этилена и пропилена).

В качестве добавок при волновой обработке эмульсий применяли нанопорошок оксида алюминия (Al_2O_3) субмикронных размеров (<100 нм), обладающий гидрофильной поверхностью, и полярный апротонный растворитель ацетонитрил.

Определение воды в водонефтяных эмульсиях и отделившейся нефти. В работе использовали титратор Фишера «ЭКСПЕРТ-007М».

Для определения в образцах содержания воды выше 1 % масс. применяли волюмометрическое титрование, а для контроля следовых количеств (от 0,001 до 1 % масс.) — кулонометрическое титрование по ГОСТ 24614–81.

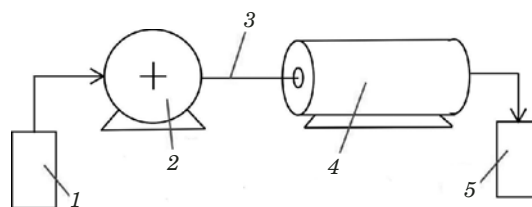


Рис. 1. Схема проточной установки с постоянными кольцевыми магнитами: 1 — емкость для исходного образца; 2 — перистальтический насос; 3 — тefлоновая трубка; 4 — постоянные кольцевые самарий-кобальтовые магниты; 5 — емкость для обработанного образца

Обработка водонефтяных эмульсий постоянным магнитным полем. Обработку образцов эмульсий постоянным магнитным полем проводили с использованием проточной установки (рис. 1), состоящей из: 10 последовательно соединенных постоянных кольцевых самарий-кобальтовых магнитов с индукцией 0,57 или 1,02 Тл (для изменения интенсивности постоянного магнитного поля между кольцевыми магнитами размещали текстолитовые пластины, тем самым уменьшая их силу воздействия), с помощью которых создается круговое по направлению течения жидкости постоянное магнитное поле; тefлоновой трубки диаметром 5 мм и перистальтического насоса (Gilson, США) для прокачивания образцов с возможностью варьирования скорости потока в диапазоне 2 – 15 мл/мин.

Обработка водонефтяных эмульсий постоянным или переменным электромагнитным полем. Обработку образцов эмульсий электромагнитным полем проводили с использованием проточной установки (рис. 2), состоящей из: устройства, создающего встречные модулированные электромагнитные поля с помощью электромагнитов с источником постоянного и переменного тока; тefлоновой трубки диаметром 5 мм; перистальтического насоса (LongerPump, Китай)

Таблица 1. Состав промышленных стойких водонефтяных эмульсий

Компонент	Содержание, % масс.		
	Эмульсия № 1	Эмульсия № 2	Эмульсия № 3
Вода	53,0	62,0	58,0
«Гель»	25,0	8,0	16,0
Сульфид железа*	9865	3167	5053
Механические примеси	2,8	1,4	0,8
Асфальтены	3,11	2,65	2,85
Смолы	5,90	8,40	6,48
Парафины	0,32	2,41	1,67

* Содержание приведено в мг/дм³.

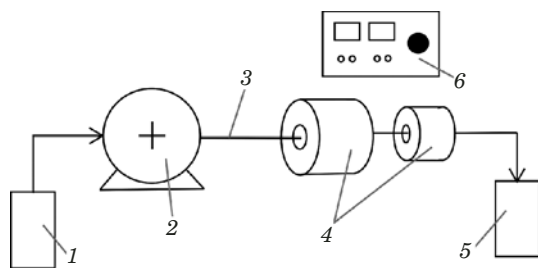


Рис. 2. Схема установки с электромагнитами с источником постоянного и переменного тока: 1 — емкость для исходного образца; 2 — перистальтический насос; 3 — тefлоновая трубка; 4 — соленоиды (электромагниты); 5 — емкость для обработанного образца; 6 — источник постоянного и переменного тока

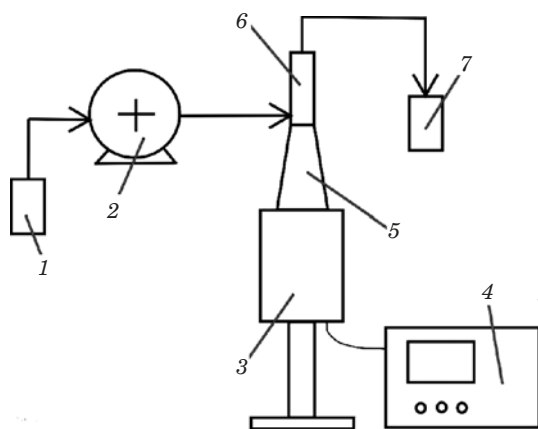


Рис. 3. Схема ультразвуковой установки: 1 — емкость для исходного образца; 2 — перистальтический насос; 3 — магнитострикционный преобразователь; 4 — ультразвуковой генератор; 5 — волноводно-излучательная система; 6 — реактор; 7 — емкость для обработанного образца

для прокачивания образцов с возможностью варьирования скорости потока в диапазоне 2 – 15 мл/мин. В качестве источников электромагнитного поля для проведения экспериментальных исследований использовали систему электромагнитов (соленоид), состоящую из токопроводящей обмотки и ферромагнитного сердечника, который намагничивается (приобретает свойства магнита) при прохождении по обмотке электрического тока. Интенсивность электромагнитного поля регулировали путем изменения питающего напряжения. Основные характеристики электромагнитов с источником постоянного и переменного тока приведены ниже:

Максимальная потребляемая электрическая мощность, не более, кВт	2
Ток потребления, А	~0 ... 20
Магнитная постоянная индукция в окне, Тл	0,01 – 1,0
Окно, мм	6
Напряжение питания, В	0 – 30
Частота переменного тока, Гц	50

Обработка водонефтяных эмульсий ультразвуком. Обработку образцов эмульсий ультразвуковыми колебаниями проводили с использованием проточной ультразвуковой установки (рис. 3). Установка состоит из ультразвукового генератора, реакторного и технологического блоков. Принцип действия установки основан на эффекте ультразвуковой активации физико-химических процессов в жидкой дисперсной среде в проточном режиме. Основные характеристики проточной установки ультразвукового воздействия приведены ниже:

Наименование показателя	Номинальное значение
-------------------------	----------------------

Ультразвуковой генератор «УЗГ-2 – 22-МС-1»

Выходная мощность, кВт	1
Выходная частота в диапазоне, кГц	21 – 24
Ток подмагничивания, А	0 ... 16
Электрический КПД, не менее	0,93
Питающее напряжение, В	220
Охлаждение	Воздушное

Преобразователь магнитострикционный «ПМС 22/2»

Собственная частота, кГц	$22 \pm 1,65$
Напряжение питания, В	350 ± 20
Потребляемая номинальная мощность, кВт	2,5
Ток подмагничивания, А	12 ± 2
Полное внутреннее сопротивление, Ом	20 ± 3
Электроакустический КПД, %	48
Охлаждение реактора	Жидкостное (проточная вода)
Расход охлаждающей жидкости, л/мин	3
Давление жидкости, атм	1,5
Расход жидкости для технологического блока, л/мин	3

Для ускорения процесса разделения образцов водонефтяных эмульсий, прошедших волновую обработку, применяли центрифугу модели СМ-6МТ.

Во всех экспериментах образцы водонефтяных эмульсий, подвергнутые волновому воздействию и центрифугированию, разделялись на четыре фазы: осадок (механические примеси), вода, гель и жидкая нефть.

Для разрушения стойких эмульсий и выделения из них нефтяной и водной фаз использовали различные виды волновой обработки (постоянное магнитное поле, постоянное и переменное электромагнитное поле и ультразвук).

Влияние магнитного поля. Исследовали влияние постоянного магнитного поля и постоянного и переменного электромагнитного поля на выделение фаз нефти и воды из образцов устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами. Основными параметрами магнитного воздействия, которые могут влиять на разрушение эмульсий, являются

индукция магнитного поля (0,1 – 1,0 Тл) и время его воздействия.

Проведенные эксперименты показали, что интенсивность и время воздействия магнитного поля влияют на эффективность выделения фаз из образцов эмульсий (табл. 2, 3). Из литературных данных известно, что увеличение содержания в нефтяном сырье смолисто-асфальтеновых веществ (данные группы соединений содержат большое количество металлов и гетеросоединений, у которых энергии связи малы) и присутствие сульфида железа (ферромагнетик) усиливают воздействие постоянного магнитного поля. Как видно из табл. 1, в состав исследуемых образцов водонефтяных эмульсий входит большое количество сульфида железа (3167 – 9865 мг/дм³),

за счет чего происходит усиление действия постоянного магнитного поля, приводящего к разрыхлению бронирующих оболочек на границе нефть – вода вследствие перемещения сульфида железа в сторону источника магнитного поля.

При воздействии постоянного магнитного поля с индукцией 0,1 – 0,57 Тл на эмульсию № 1, характеризующуюся самым высоким содержанием «геля» (25,0 % масс.) по сравнению с другими образцами, наблюдалось снижение вязкости, что привело к увеличению разницы плотностей воды и нефти, способствовавшему более быстрому разрушению эмульсии. Однако из-за присутствия в составе данной эмульсии значительного количества «геля» большая часть воды (28,35 % масс.) и нефти (15,0 % масс.) осталась в гелеобразной

Таблица 2. Результаты волнового воздействия различной интенсивности на выделение воды из образцов эмульсий ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Наименование образца	Содержание воды в образце эмульсии, % масс.	Вид воздействия	Индукция магнитного поля, Тл	Отделившаяся вода, % масс.	Содержание воды, % масс.	
					в гелеобразной фазе *	в нефтяной фазе
Эмульсия № 1	53,0	Постоянное магнитное поле	0,1 – 0,57	24,0	28,35	0,65
			1,02	15,0	35,94	2,06
		Электромагнитное поле	0,1 – 1,0	24,0	28,47	0,53
Эмульсия № 2	62,0	Постоянное магнитное поле	0,1 – 0,57	43,5	17,96	0,54
			1,02	28,0	32,31	1,69
		Электромагнитное поле	0,1 – 1,0	43,5	17,89	0,61
Эмульсия № 3	58,0	Постоянное магнитное поле	0,1 – 0,57	32,5	24,91	0,59
			1,02	21,5	34,68	1,82
		Электромагнитное поле	0,1 – 1,0	32,5	24,93	0,57

* Значение определяли исходя из исходного содержания воды в образце за вычетом ее содержания в нефтяной фазе и отделившейся воды.

Таблица 3. Результаты волнового воздействия различной длительности на выделение воды из образцов эмульсий ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Наименование образца	Содержание воды в образце, % масс.	Время воздействия, мин	Отделившаяся вода, % масс.	Содержание воды, % масс.	
				в гелеобразной фазе	в нефтяной фазе
Эмульсия № 1	53,0	0,2	19,5	32,78	0,72
		1	25,5	26,81	0,69
		3	25,0	27,46	0,54
		6	21,0	31,27	0,73
Эмульсия № 2	62,0	0,2	38,0	23,30	0,70
		1	44,0	17,29	0,71
		3	43,5	17,87	0,63
		6	39,0	22,45	0,55
Эмульсия № 3	58,0	0,2	27,5	29,99	0,51
		1	33,0	24,23	0,77
		3	32,5	24,89	0,61
		6	28,0	29,43	0,57

фазе. Количество выделившейся воды составило 24,0 % масс., количество отделившейся нефти — 5,0 % масс. В эмульсиях № 2 и № 3 за счет более низкого содержания «геля» — 8 и 16 % масс. соответственно количество отделившейся воды составило 43,5 и 32,5 % масс., нефти — 23,5 и 15,0 % масс. соответственно. В исследуемых эмульсиях при увеличении индукции постоянного магнитного поля до 1,02 Тл степень отделения воды уменьшается, визуально наблюдается увеличение объема гелеобразной фазы и уменьшение объема нефтяной фазы и воды.

Известно, что воздействие электромагнитного поля на водонефтяные эмульсии вызывает поляризацию глобул воды и их взаимное притяжение, что приводит к значительному ускорению коалесценции капель воды. Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что при обработке электромагнитным полем с индукцией 0,1 – 1,0 Тл образцов эмульсий № 1, № 2, № 3 количество выделившейся воды составило 24, 43,5 и 32,5 % масс. соответственно, что полностью совпадает с результатами, полученными при воздействии постоянного магнитного поля с индукцией 0,1 – 0,57 Тл. Количество отделившейся нефтяной фазы после электромагнитного воздействия соответствует количеству, полученному после обработки постоянным магнитным полем. Принципиальных отличий в эффективности воздействия постоянного и переменного электромагнитного поля на разрушение исследуемых образцов эмульсий нами не выявлено. Не выделившаяся из эмульсий часть воды и нефти осталась в гелеобразной фазе.

Результаты исследований влияния времени воздействия магнитного поля на полноту отделе-

ния воды из образцов эмульсий № 1, № 2, № 3 показывают, что обработка эмульсии в течение 1 – 3 мин позволяет отделить воду в количестве 25 – 25,5, 43,5 – 44 и 32,5 – 33 % масс. соответственно. При более длительном воздействии наблюдается снижение количества отделившейся воды во всех образцах на 5 % масс. и увеличение ее содержания в гелеобразной фазе, что, возможно, обусловлено усилением сцепления воды и геля за счет структурных преобразований под действием магнитного поля. Сокращение времени воздействия магнитного поля на образцы эмульсий до 1 мин и менее (см. табл. 3) не приводит к существенному снижению количества отделившейся воды.

Для полного выделения фаз нефти и воды из образцов эмульсий необходимо разрушить «гель», входящий в состав исследуемых образцов. С помощью магнитного воздействия разрушить «гель» и выделить всю воду и нефть не удалось.

Влияние ультразвукового воздействия. Основными параметрами ультразвукового воздействия, которые могут влиять на разрушение эмульсий, являются частота излучения, мощность и время воздействия. Применяемое нами лабораторное оборудование имеет стандартные параметры и не позволяет варьировать частоту излучения и мощность, поэтому в данной работе изучали влияние времени воздействия на образцы эмульсий при постоянных параметрах ультразвукового поля (табл. 4). Проведенные исследования показали, что время ультразвукового воздействия влияет на эффективность разрушения эмульсий. При воздействии ультразвука на исследуемые образцы эмульсий в течение 1 мин наблюдалось отделение незначитель-

Таблица 4. Результаты ультразвукового воздействия различной длительности на выделение воды из образцов эмульсий ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Наименование образца	Содержание воды в образце, % масс.	Время воздействия, мин	Отделившаяся вода, % масс.	Содержание воды, % масс.	
				в гелеобразной фазе	в нефтяной фазе
Эмульсия № 1	53,0	1	16,0	36,07	0,93
		3	32,5	19,76	0,74
		5	32,5	19,85	0,65
		10	32,5	19,79	0,71
Эмульсия № 2	62,0	1	34,5	26,85	0,65
		3	45,5	15,97	0,53
		5	45,5	15,99	0,51
		10	45,5	15,78	0,72
Эмульсия № 3	58,0	1	20,5	36,83	0,67
		3	35,5	21,81	0,69
		5	35,5	21,93	0,57
		10	35,5	21,69	0,81

ной части воды, большая часть воды и нефти осталась в гелеобразной фазе. Ультразвуковая обработка эмульсий в течение 3 мин приводит к частичному разрушению образца и отделению большей части воды и нефти, дальнейшее увеличение времени обработки не приводит к увеличению степени отделения воды. При увеличении времени ультразвуковой обработки образцов эмульсий наблюдается ухудшение отделения воды и нефти. Однако полностью выделить фазы воды и нефти с помощью ультразвукового воздействия также не удалось.

Результаты, полученные при магнитном и ультразвуковом воздействии на водонефтяные эмульсии, показали принципиальную возможность выделения фаз нефти и воды из состава устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами. Однако применение отдельных видов волновых воздействий и их комбинаций не позволяет добиться полного разрушения гелеобразной фазы и выделить оставшуюся часть воды и нефти.

Влияние волнового воздействия совместно с добавками. Для полного разрушения образцов нефтяных эмульсий было изучено применение добавок совместно с ультразвуковым воздействием, поскольку при ультразвуковой обработке исследуемых образцов наблюдалась самая высокая степень отделения водной и нефтяной фаз. По результатам предварительного изучения влияния добавок — суспензий различных видов коммерчески доступных нанопорошков (Al_2O_3 , AlCeO_3 , ZnO , CeO_2) в различных растворителях (ацетонитрил, ацетилацетон, толуол, гексан) — на разрушение гелеобразных водонефтяных эмульсий была выбрана наносуспензия порошка оксида алюминия в ацетонитриле.

При использовании в качестве добавки суспензии (не более 10 % масс.), приготовленной из нанопорошка оксида алюминия в ацетонитриле, удалось достичь полного разрушения гелеобразной фазы и отделения всей воды и нефтяной фазы. При добавлении смеси к эмульсии наблюдается разрушение гелеобразной фазы (образцы становятся менее вязкими, более текучими), а ультразвуковые колебания приводят к разрушению бронирующих оболочек, и нанопорошок перераспределяется на межфазных границах, взаимодействуя с водной фазой, тем самым достигается отделение водной и нефтяной фаз (рис. 4). После расслоения эмульсии нанопорошок находится только в водной фазе.

В результате исследования эффективности применения различных видов волнового воздействия (магнитное, электромагнитное и ультразвуковое) для разрушения устойчивых водонеф-

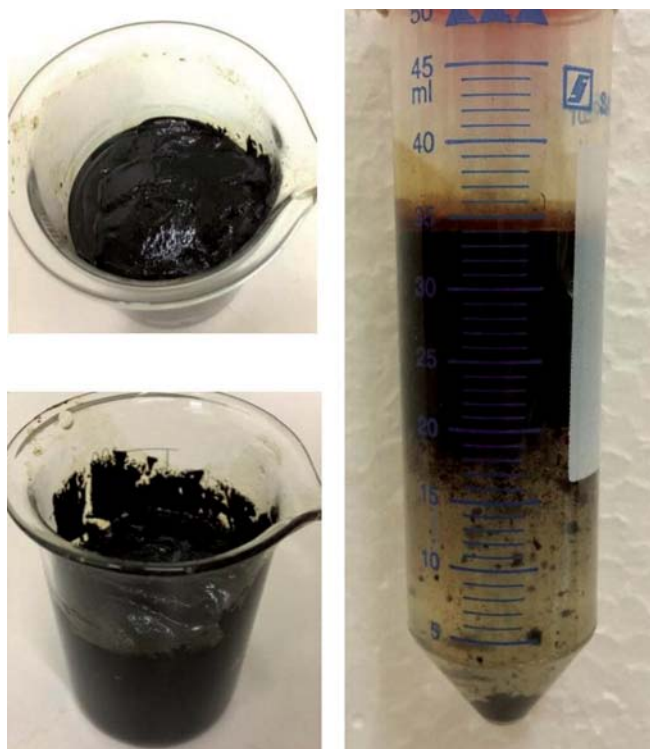


Рис. 4. Образец водонефтяной эмульсии до и после воздействия

тяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами, показано, что отдельные виды волновых воздействий и их комбинации приводят к неполному выделению из эмульсий нефтяной и водной фаз. При разрушении такого вида водонефтяных эмульсий часть воды и нефти остается в гелеобразной фазе.

При воздействии на водонефтяную эмульсию постоянного магнитного поля с индукцией 0,1 – 0,57 Тл в течение 1 – 3 мин степень отделения воды из исследуемых образцов эмульсии варьируется от 48 до 71 % в зависимости от состава разрушаемой эмульсии. Аналогичные результаты были получены при воздействии постоянного и переменного электромагнитного поля с индукцией 0,1 – 1,0 Тл.

При разрушении водонефтяных эмульсий за счет ультразвукового воздействия (частота излучения — 22,5 кГц, мощность — 1 кВт) в течение 3 мин степень отделения воды из исследуемых образцов эмульсии варьируется от 61 до 73 % в зависимости от состава разрушаемой эмульсии. Аналогичные результаты были получены при комбинированном волновом воздействии (ультразвук и постоянное магнитное поле, ультразвук и электромагнитное поле).

Полного разрушения водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами, удалось достичь при применении ультразвукового воздействия совместно с добавкой сус-

пензии нанопорошка оксида алюминия в ацетонитриле (не более 10 % масс.). При этом наблюдалось полное разрушение «геля» и 100 %-ное отделение водной и нефтяной фаз.

Таким образом, предложен оригинальный способ пробоподготовки промысловых стойких гелеобразующих водонефтяных эмульсий, основанный на их волновой обработке, в целях выделения водной и нефтяной фаз, входящих в их состав, для последующего анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хисамутдинов Н. И., Хасанов И. М., Ибрагимов Г. З. и др. Влияние техногенных факторов на физико-гидродинамические характеристики и технологические процессы добычи нефти / Нефтепромысловое дело. 1997. № 12. С. 2.
2. Ибрагимов Г. З., Фазлугдинов К. С., Хисамутдинов Н. И. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти: справочник. — М.: Недра, 1991. — 384 с.
3. Вольцов А. А., Крючков В. А., Вольцов Ан. А. Новые технологии подготовки нефти / Материалы IV международной научной конференции. Т. 1. — Томск: STT, 2000. С. 535 – 538.
4. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. — М.: Недра, 1982. — 221 с.
5. Гречухина А. А., Елпидинский А. А. Установки подготовки нефти. — Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2011. — 84 с.
6. Цыганов Д. Г. Композиционные составы для процессов подготовки устойчивых промысловых эмульсий: дис. ... канд. тех. наук. — Казань, 2017. 182 с.
7. Сахабутдинов Р. З., Губайдуллин Ф. Р., Исмагилов И. Х., Космачева Т. Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. — М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. — 324 с.
8. Reza Zolfaghari, Ahmadun Fakhru'l-Razi, Luqman C. Abdullah, et al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry / Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 170. P. 377 – 407.
9. Issaka S. A., Nour A. H., Yunus R. M. Review on the Fundamental Aspects of Petroleum Oil Emulsions and Techniques of Demulsification / J. Pet. Environ. Biotechnol. 2015. Vol. 6. P. 2.
10. Ковалева Л. А., Миннигалимов Р. З., Зиннатуллин Р. Р. и др. Исследование интегрированного воздействия сверхвысокочастотного электромагнитного излучения в поле центробежных сил на водонефтяные эмульсии / Нефтяное хозяйство. 2017. № 2. С. 100 – 102.
11. Antes F. G., Diehl L. O., Pereira J. S. F., et al. Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths / Ultrason. Sonochem. 2017. Vol. 35. P. 541 – 546.
12. Тюгаева Е. С., Долوماتов М. Ю. Причины образования устойчивых нефтяных эмульсий и способы их разрушения / Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2017. № 4(37).
13. Mohammad Nikkhah, Tahere Tohidian, Mohammad Reza Rahimpour, Abdolhossein Jahanmiri. Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier / Chem. Eng. Res. Design. 2015. Vol. 94. P. 164 – 172.
14. Jozefczak A., Wlazlo R. Ultrasonic Studies of Emulsion Stability in the Presence of Magnetic Nanoparticles / Hindawi Publishing Corporation Advances in Condensed Matter Physics. Vol. 2015. Article ID 398219.
15. Pajouhandeh A., Kavousi A., Schaffie M., Ranjbar M. Towards a Mechanistic Understanding of Rheological Behaviour of Water-in-Oil Emulsion: Roles of Nanoparticles, Water

- Volume Fraction and Aging Time / S. Afr. J. Chem. 2016. Vol. 69. P. 113 – 123.
16. Пат. 2152817 РФ. Способ обезвоживания водонефтяной эмульсии / Велес П. Р. и др. — № 99124158/12; заявл. 15.11.1999, опубл. 20.07.2000.
 17. Пат. 2449004 РФ. Способ обезвоживания нефти / Ширшова А. В. и др. — № 2010113421/04; заявл. 06.04.2010, опубл. 27.14.2012.
 18. Пат. 2400523 РФ. Способ обезвоживания водонефтяных эмульсий воздействием электромагнитного поля / Ковалева Л. А. и др. — № 2008113926/15; заявл. 09.04.2008; опубл. 27.09.2010.
 19. Пат. 2067492 РФ. Способ обезвоживания нефти / Семихина Л. П. и др.; заявл. 23.12.1993; опубл. 10.10.1996.
 20. Пат. 2169033 РФ. Устройство для магнитной обработки движущихся нефтегазовых смесей / Лесин В. И.; 17.09.1999, опубл. 27.03.2001.
 21. Пат. 2164436 РФ. Устройство для обработки водонефтяной эмульсии / Иванов О. Ю. и др.; заявл. 17.09.1999; опубл. 27.03.2001.
 22. Пат. 2154089 РФ. Способ разрушения промежуточного эмульсионного слоя / Голубев В. Ф. и др.; заявл. 23.02.1999, опубл. 10.08.2000.
 23. Wang Z., Xu Y., Suman B. Research status and development trend of ultrasonic oil production technique in China / Ultrason. Sonochem. 2015. Vol. 26. P. 1 – 8.
 24. Сахабутдинов Р. З., Судыкин А. Н., Губайдуллин Ф. Р. Исследование процесса обезвоживания сверхвязкой нефти при ультразвуковом воздействии / Нефтяное хозяйство. 2013. № 10. С. 116 – 119.
 25. Пат. 2535793 РФ. Способ разрушения водонефтяной эмульсии с применением ультразвукового воздействия / Сахабутдинов Р. З. и др. — № 2013144334/04; заявл. 02.10.2013; опубл. 20.12.2014.
 26. Ye G., Lu X., Han P., Shen X. Desalting and dewatering of crude oil in ultrasonic standing wave field / J Petrol. Sci. Eng. 2010. Vol. 70. P. 140 – 144.

REFERENCES

1. Khisamutdinov N. I., Khasanov I. M., Ibragimov G. Z., et al. Influence of technogenic factors on the physico-hydrodynamic characteristics and technological processes of oil production / Neftepromysl. Delo. 1997. N 12. P. 2 [in Russian].
2. Ibragimov G. Z., Fazluginov K. S., Khisamutdinov N. I. Application of chemical reagents for the intensification of oil production: Directory. — Moscow: Nedra, 1991. — 384 p. [in Russian].
3. Voltsov A. A., Kryuchkov V. A., Voltsov An. A. New technologies of oil treatment / Materials of IV Intern. Sci. Konf. Vol. 1. — Tomsk: STT, 2000. P. 535 – 538 [in Russian].
4. Pozdnyshv G. N. Stabilization and destruction of oil emulsions. — Moscow: Nedra, 1982. — 221 p. [in Russian].
5. Grechukhina A. A., Yelpidinskiy A. A. Oil treatment plants. — Kazan': Izd. Kazan. gos. tekhnol. un-ta, 2011. — 84 p. [in Russian].
6. Tsyganov D. G. Compositional compositions for the processes of preparation of stable commercial emulsions: Candidate's thesis. — Kazan'. 2017. 182 p. [in Russian].
7. Sakhabutdinov R. Z., Gubaydulinn F. R., Ismagilov I. Kh., Kosmacheva T. F. Features of the formation and destruction of water-oil emulsions at the late stage of development of oil fields. — Moscow: OAO "VNIIOENG", 2005. — 324 p. [in Russian].
8. Reza Zolfaghari, Ahmadun Fakhru'l-Razi, Luqman C. Abdullah, et al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry / Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 170. P. 377 – 407.
9. Issaka S. A., Nour A. H., Yunus R. M. Review on the Fundamental Aspects of Petroleum Oil Emulsions and Techniques of Demulsification / J. Pet. Environ. Biotechnol. 2015. Vol. 6. P. 2.
10. Kovaleva L. A., Minnigalimov R. Z., Zinnatullin R. R., et al. Study of integrated effects microwave electromagnetic

- radiation in the field of centrifugal forces on the water-oil emulsion / *Neft. Khoz.* 2017. N 2. P. 100 – 102 [in Russian].
11. **Antes F. G., Diehl L. O., Pereira J. S. F., et al.** Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths / *Ultrason. Sonochem.* 2017. Vol. 35. P. 541 – 546.
 12. **Tyugayeva E. S., Dolmatov M. Yu.** Reasons of stable oil emulsion formation and methods of their demulsification / *Universum: Tekhn. Nauki: élektron. Nauchn. Zh.* 2017. N 4(37). [in Russian].
 13. **Mohammad Nikkhah, Tahere Tohidian, Mohammad Reza Rahimpour, Abdolhossein Jahanmiri.** Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier / *Chem. Eng. Res. Design.* 2015. Vol. 94. P. 164 – 172.
 14. **Jozefczak A., Wlazło R.** Ultrasonic Studies of Emulsion Stability in the Presence of Magnetic Nanoparticles / *Hindawi Publishing Corporation Advances in Condensed Matter Physics.* Vol. 2015. Article ID 398219.
 15. **Pajouhandeh A., Kavousi A., Schaffie M., Ranjbar M.** Towards a Mechanistic Understanding of Rheological Behaviour of Water-in-Oil Emulsion: Roles of Nanoparticles, Water Volume Fraction and Aging Time / *S. Afr. J. Chem.* 2016. Vol. 69. P. 113 – 123.
 16. RF Pat. No. 2152817, Veles P. R., et al. Method of dehydration of water-oil emulsions. Application N 99124158/12; appl. 15.11.1999, publ. 20.07.2000 [in Russian].
 17. RF Pat. No. 2449004. Shirshova A. V., et al. Oil dehydration method. Application N 2010113421/04; appl. 06.04.2010, publ. 27.04.2012 [in Russian].
 18. RF Pat. No. 2400523. Kovaleva L. A., et al. Dehydration method of water-oil emulsions by influencing with electromagnetic field. Application N 2008113926/15; appl. 09.04.2008, publ. 27.09.2010 [in Russian].
 19. RF Pat. No. 2067492. Semikhina L. P. et al. Oil dehydration method. appl. 23.12.1993, publ. 10.10.1996 [in Russian].
 20. RF Pat. No. 2169033. Lesin V. I. Device for the magnetic treatment of moving oil-water-gas mixtures. appl. 17.09.1999, publ. 27.03.2001 [in Russian].
 21. RF Pat. No. 2164436. Ivanov O. Yu., et al. Device for the water-oil emulsion treatment. appl. 17.09.1999, publ. 27.03.2001 [in Russian].
 22. RF Pat. No. 2154089. Golubev V. F., et al. Method of intermediate emulsion layer destruction. appl. 23.02.1999, publ. 10.08.2000 [in Russian].
 23. **Wang Z., Xu Y., Suman B.** Research status and development trend of ultrasonic oil production technique in China / *Ultrason. Sonochem.* 2015. Vol. 26. P. 1 – 8.
 24. **Sakhabutdinov R. Z., Sudykin A. N., Gubaidulin F. R.** Study of ultrasonic dehydration process for heavy oil / *Neft. Khoz.* 2013. N 10. P. 116 – 119 [in Russian].
 25. RF Pat. No. 2535793. Sakhabutdinov R. Z., et al. Method of ultrasonic destruction of oil-in-water emulsion. Application N 2013144334/04; appl. 02.10.2013, publ. 20.12.2014 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-16-20

УДК (UDC) 543.258:546.13:543.551.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ХЛОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ПОЛИМЕРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА «ЭКСПЕРТ-006»

© Динара Хасановна Китаева, Анастасия Георгиевна Буяновская, Ольга Александровна Левинская, Сергей Леонидович Дзвонковский

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

Статья поступила 26 февраля 2018 г.

В практике элементного микроанализа для определения хлора в органических веществах широко используют метод визуального меркуриметрического титрования хлорид-ионов в растворах, полученных после минерализации веществ сжиганием в колбе с кислородом. Однако при содержании хлора менее 0,5 % меркуриметрический метод не обеспечивает достаточной точности, и предпочтительным оказывается более чувствительный метод кулонометрического титрования хлора электрогенерированными ионами серебра. В настоящей работе изучены возможности определения микрограммовых содержаний хлорид-ионов в растворах с помощью цифрового кулонометрического анализатора «Эксперт-006», производства ООО «Эконикс-Эксперт» (Москва), дополненного электролитической ячейкой с серебряными электродами. Проведено испытание работы кулонометра в разных режимах, найдены оптимальные электрохимические параметры титрования хлорид-ионов и разработана кулонометрическая методика, которая в сочетании с предварительным сжиганием анализируемых веществ в колбе с кислородом позволяет определять остаточный хлор в органических матрицах на уровне 0,1 – 0,5 %. Предложенная методика была применена для определения остаточного хлора в ряде полимеров. Для найденных содержаний хлора от 0,16 до 0,28 % относительная погрешность определения не превышала 5 %.

Ключевые слова: кулонометр «Эксперт-006»; кулонометрическое титрование; электролитическая ячейка с серебряными электродами; остаточный хлор; органические соединения; полимеры; погрешности определения.

DETERMINATION OF LOW CHLORINE CONTENT IN ORGANIC COMPOUNDS AND POLYMERS USING AN “EXPERT-006” COULOMETER

© Dinara Kh. Kitaeva, Anastasiya G. Buyanovskaya, Olga A. Levinskaya, Sergey L. Dzvonkovski

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia; e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Submitted February 26, 2018.

A method of visual mercurimetric titration of chloride ions is widely used in elemental microanalysis for determination of chlorine content in organic substances after their combustion in an oxygen-filled flask. However, when chlorine content is less than 0.5%, the mercurimetric method fails to provide essential accuracy, and a more sensitive method of chlorine coulometric titration by electrogenerated silver ions appeared favorable. We consider a possibility of determining the microgram content of chloride-ions in solutions using a digital coulometric analyzer (“Expert-006” produced by “Econics-Expert” (Moscow)) supplemented with an electrolytic cell with silver electrodes. The coulometer was tested in different operation modes to select the optimal electrochemical parameters of ion chloride titration and develop a technique for coulometric determination of chloride ions which in combination with the preliminary burning of the analyzed substances in an oxygen-filled flask provides determination of the residual chlorine in organic matrices at a level of 0.1 – 0.5%. The proposed technique was used to determine the residual chlorine in a number of polymers. The relative error did not exceed 5% at chlorine concentrations of 0.16 – 0.28%.

Keywords: coulometer “Expert-006”; electrolytic cell with silver electrodes; coulometric titration; residual chlorine; organic compounds; polymers; errors of determination.

Задачи определения низких содержаний хлора на уровне 0,1 – 1 % встречаются в процессе контроля остаточных примесей хлора при производстве высокочистых веществ медицинского назначения, материалов для электроники, а также в элементном анализе органических соединений и полимеров.

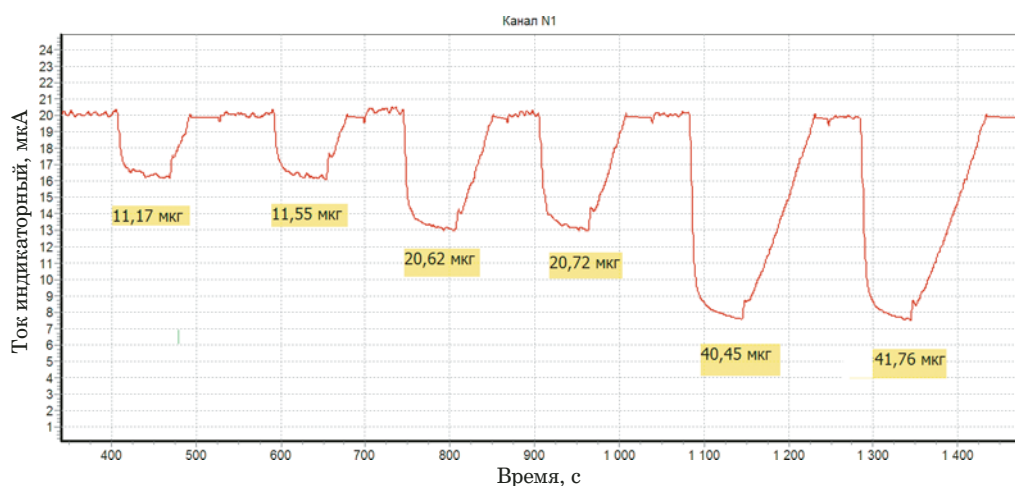
В практике лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН пробы, содержащие хлорид-ионы, получают сжиганием по методу Шенигера веществ, поступающих для анализа на содержание в них хлора. Содержание хлорид-ионов в поглотительном растворе определяют методом меркуриметрического титрования с визуальным определением конечной точки титрования (КТТ) по индикатору дифенилкарбазону [1]. Однако при содержании хлора менее 0,5 % точное визуальное определение КТТ затруднено, в этих случаях предпочтительным оказывается более чувствительный метод кулонометрического титрования хлора электрогенерированными ионами серебра [1, 2]. Методы кулонометрии отличается высокая точность определения, отсутствует необходимость приготовления стандартных растворов и предварительной градуировки по стандартным образцам [2 – 4].

Ранее в лаборатории были разработаны методы определения следовых содержаний хлора в полимерах с использованием кулонометров ЛПК-1 [5] и ОН-404 («Раделкис») [6], однако к настоящему времени эти приборы выработали свой ресурс. В представленной работе изучена возможность использования в этих целях современного цифрового кулонометра «Эксперт-006» производства ООО «Эконикс-Эксперт» (Москва). Встроенный микропроцессор позволяет автоматически рассчитывать содержание хлорид-ионов в растворе с выводом результатов на дисплей.

Программное обеспечение позволяет наблюдать за процессом титрования и фиксировать измеряемые величины в виде таблиц и графиков. Была поставлена задача изучить возможности прибора при титровании хлорид-ионов и разработать методику титрования микрограммовых содержаний хлора.

Разложение проб по Шенигеру выполняли по методике [1]. Навеску 60 – 100 мг сжигали на платиновой спирали над поглотительным раствором в колбе объемом 700 мл, наполненной кислородом. После охлаждения растворы, предназначенные для кулонометрического титрования, переносили в мерные колбы на 25 мл.

Хлорид-ионы титровали электрогенерированными ионами серебра при постоянном токе с биамперометрической индикацией КТТ. Работали с электролитической ячейкой, в которой 2 генераторных и 2 индикаторных электрода представляют собой отрезки серебряной проволоки длиной 70 мм и диаметром 1 мм, погруженные в стакан с фоновым раствором объемом 50 мл. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки. Кулонометр позволяет работать в широком диапазоне по току и напряжению. При варьировании тока, напряжения и других параметров с использованием раствора KCl, содержащего 35,45 мкг/мл хлора, в качестве стандартного была проведена сравнительная оценка работы прибора в различных режимах. Для общего содержания хлора в ячейке в интервале 15 – 20 мкг, при котором достаточно хорошая воспроизводимость результатов измерений достигается при наименьшем расходе серебра, был найден оптимальный режим: напряжение — 100 мВ, ток генераторный — 1,273 мА, ток индикаторный — 20 мкА, время перемешивания — 30 – 90 с.



Кривые кулонометрического титрования проб с различным содержанием хлорид-ионов

рое составило 0,035 % (из навески 100 мг при аликвоте 5,0 мл). В соответствии с этим в случае ограниченного количества вещества минимально определяемое содержание хлора из навески 10 мг при использовании аликвот 5,0 мл составляет 0,35 %.

Для определения низких содержаний хлора (0,15 – 0,5 %) проанализировали искусственные смеси, состоящие из 100 мг сахарозы с добавками эталонного вещества — динитрохлорбензола (ДНХБ, Cl = 17,5 %), содержащих 0,5, 0,25 и 0,15 % хлора (табл. 3).

Из данных, представленных в таблице, следует, что абсолютное отклонение полученных содержаний хлора от вычисленных значений не превышало 0,01 %. Относительное стандартное отклонение в указанной области концентраций составляет 1,6 – 4 %, а относительная погрешность — не более 4,4 %.

Кулонометрическому определению хлора мешает присутствие в органических матрицах брома, йода, ртути и металлов платиновой группы [1].

Предложенная методика была применена для определения менее 0,3 % хлора из навесок 60 – 100 мг в ряде полимеров, синтезированных в ИНЭОС РАН, когда визуальное меркуриметрическое титрование невозможно (табл. 4). Для веществ № 1 – 5 сжиганием по Шенигеру го-

Таблица 2. Рассчитанные значения массы навесок (M) и объема аликвот (v), содержащих массу хлора $m = 15 - 20$ мкг при кулонометрическом титровании в зависимости от содержания хлора в исследуемых веществах ($V = 25$ мл)

Предполагаемое содержание Cl, %	V , мл	M , мг
0,1	5,0	75 – 100
0,2	5,0	37 – 50
	2,5	75 – 100
0,3	5,0	25 – 33
	2,5	50 – 67
0,4	5,0	19 – 25
	2,5	38 – 50
0,5	5,0	15 – 20
	2,5	30 – 40

Таблица 3. Результаты кулонометрического определения хлора в искусственных смесях сахароза — динитрохлорбензол

Массовая доля Cl в смеси, %		Отклонение от расчетного, %	$S_{\text{отн}}$, %	δ , % ($P = 0,95$)	$\delta_{\text{отн}}$, % ($P = 0,95$)	Число повторных измерений n
Рассчитано	Найдено					
0,484	0,487	0,003	2,8	$\pm 0,011$	2,1	8
0,489	0,486	0,003	2,4	$\pm 0,009$	1,9	9
0,257	0,256	0,001	1,6	$\pm 0,004$	1,6	6
0,258	0,258	0	3,1	$\pm 0,009$	3,5	5
0,144	0,135	0,009	4,0	$\pm 0,006$	4,4	6
0,154	0,147	0,007	3,1	$\pm 0,004$	2,7	8

Таблица 4. Результаты определения хлора в полифениленсульфидах (№ 1 – 6) и полисилоксанах (№ 7 – 8)

Номер определения	Шифр	Навеска, мг	$m_{\text{ср}}$, мкг Cl в ячейке	Cl, %, в навеске ($P = 0,95$)	$S_{\text{отн}}$, %	$\delta_{\text{отн}}$, % ($P = 0,95$)	Число повторных измерений, n
1	B3001	62,374	17,39	$0,281 \pm 0,009$	3,9	3,2	8
		75,261	19,88	$0,264 \pm 0,008$	3,6	3,0	8
2	P4	98,629	19,33	$0,245 \pm 0,009$	4,2	3,7	8
		94,717	18,59	$0,245 \pm 0,009$	2,3	3,7	4
3	2588	85,791	16,08	$0,234 \pm 0,007$	3,1	3,0	7
		101,951	22,15	$0,220 \pm 0,009$	4,7	4,1	8
4	133	74,137	13,42	$0,181 \pm 0,007$	3,5	3,9	6
		64,370	11,64	$0,181 \pm 0,009$	3,1	5,0	4
5	FP1	91,142	16,54	$0,181 \pm 0,007$	3,3	3,9	5
		90,631	15,53	$0,171 \pm 0,005$	1,2	2,9	3
6	123	81,623	13,32	$0,163 \pm 0,008$	3,1	4,9	4
7	GP-93-3	75,895	8,50	$0,112 \pm 0,009$	7,3	8,2	6
8	GP-129-2	88,706	7,08	$0,040 \pm 0,003$	6,3	7,5	5

Таблица 5. Результаты определения хлора в полимерах на основе сверхсшитого полистирола (№ 1 – 4) и в полидисульфиде пирокатехина (№ 5) двумя методами

Номер образца	Шифр	Найдено Cl, %	
		меркуриметрия	кулонометрия
1	PSA 13	6,43	6,43
		6,60	
2	PSA 12	3,07	2,83
		3,02	
3	П-200/142	1,10	0,85
		0,92	0,92
4	П-200/142 S	0,88	0,91
		0,85	0,90
5	ПДП	1,46	1,35
		1,53	1,31

товили по две пробы, для веществ № 6 – 8 вследствие их ограниченного количества — по одной пробе.

Из данных таблицы следует, что относительное стандартное отклонение для большинства соединений находится в диапазоне 1,2 – 4,7 %, относительная погрешность не превышает 5 % при содержаниях хлора выше 0,16 % (титруемая масса хлора в ячейке выше 11 мкг). При содержаниях хлора ниже 0,11 % (масса хлора в ячейке — 7 – 8 мкг) $S_{\text{отн}}$ возрастало до 7 %, $\delta_{\text{отн}}$ — до 8 %.

Полученные данные по содержанию хлора в полимерах были использованы для контроля процессов удаления остаточного хлора, а также для расчета среднечисловой молекулярной массы полимеров по концевым атомам хлора.

При более высоких содержаниях хлора в образцах полимеров (1 – 7 %) проведено сравнение результатов, полученных по разработанной методике, с результатами визуального меркуриметрического титрования. Относительное расхождение между данными, полученными двумя методами, не превышало 0,3 % хлора (табл. 5), что подтверждает правильность предложенной кулонометрической методики.

Таким образом, проведено испытание работы кулонометра «Эксперт-006» в разных режимах и

найлены оптимальные электрохимические параметры титрования хлорид-ионов.

Разработана методика титрования хлорид-ионов применительно к кулонометру «Эксперт-006», позволяющая определять содержание остаточного хлора в органических матрицах на уровне 0,15 – 0,5 % с относительной погрешностью, не превышающей 5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы количественного органического элементного микроанализа / Под ред. Н. Э. Гельма. — М.: Химия, 1987. — 293 с.
2. Зозуля А. П. Кулонометрический анализ. — Л.: Химия, 1968. — 160 с.
3. Будников Г. К., Майстренко В. Н., Васелев М. Я. Основы современного электрохимического анализа. — М.: Мир, 2003. — 592 с.
4. Будников Г. К., Широкова В. И. Развитие электроанализа в СССР и России: кулонометрические методы / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 1. С. 92 – 98.
5. Ларина Н. И., Терентьева Е. А., Левинская О. А. Кулонометрическое полумикроопределение следовых содержаний хлора в полимерах / Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 3. С. 561 – 563.
6. Ларина Н. И., Терентьева Е. А., Левинская О. А. Полумикроопределение хлора в органических соединениях после их разложения в колбе с кислородом / Журн. аналит. химии. Краткие сообщения. 1988. Т. 43. № 11. С. 2103 – 2105.
7. Гармаш А. В., Сорокина Н. М. Метрологические основы аналитической химии. — М.: Изд. МГУ, 2012. — 47 с.

REFERENCES

1. Methods of quantitative organic elemental microanalysis / N. É. Gel'm (ed.). — Moscow: Khimiya, 1987. — 293 p. [in Russian].
2. Zozulya A. P. Coulometric analysis. — Leningrad: Khimiya, 1968. — 160 p. [in Russian].
3. Budnikov G. K., Maistrenko V. N., Vyaselev M. Ya. The fundamentals of modern electrochemical analysis. — Moscow: Mir, 2003. — 592 p. [in Russian].
4. Budnikov G. K., Shirokova V. I. Development of electroanalysis in the USSR and Russia. Coulometric methods / Zh. Analit. Khim. 2015. Vol. 70. N 1. P. 92 – 98 [in Russian].
5. Larina N. I., Terent'eva E. A., Levinskaya O. A. Coulometric semi-microdetection of trace chlorine content in the polymers / Zh. Analit. Khim. 1986. Vol. 41. N 3. P. 561 – 563 [in Russian].
6. Larina N. I., Terent'eva E. A., Levinskaya O. A. Semi-microdetection of chlorine in organic compounds after their decomposition in the flask with oxygen / Zh. Analit. Khim. Kr. Soobshch. 1988. Vol. 43. N 11. P. 2103 – 2105 [in Russian].
7. Garmash A. V., Sorokina N. M. Metrological fundamentals of analytical chemistry. — Moscow: Izd. MGU, 2012. — 47 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-21-25

УДК (UDC) 543.4

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОЗДУХЕ

© **Жанна Юрьевна Кочетова¹, Наталья Владимировна Маслова², Павел Тихонович Суханов³**

¹ Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, г. Воронеж, Россия; e-mail: zk_vva@mail.ru

² Центр гигиены и эпидемиологии № 97 Федерального медико-биологического агентства России, г. Воронеж, Россия; e-mail: maslovanatvl@mail.ru

³ Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж, Россия; e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Статья поступила 14 февраля 2018 г.

Разработана и апробирована экономичная и надежная методика определения нефтепродуктов (керосин) в воздухе объектов авиационно-ракетного кластера — аэродромов, испытательных площадок ракет-носителей, складов горюче-смазочных материалов (ГСМ). Керосин предварительно поглощают из воздуха ледяной уксусной кислотой, полученный раствор эмульгируют в дистиллированной воде и фотометрируют при 344 или 400 нм в кюветах с длиной оптического пути 20 мм. Определение керосина проводят по градуировочным графикам, построенным для разных марок авиационного и ракетного топлива. Интервал определяемых содержаний керосина в воздухе — 25 – 350 мг/м³, погрешность определения — не более 20 %. Методика апробирована в лаборатории ФГБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии № 97 ФМБА России» и применена для мониторинга керосина в воздухе складов ГСМ и станций перекачки топлива аэродрома «Балтимор», производственном цехе химически опасного производства. Результаты анализа реальных объектов показали хорошую сходимость с данными, полученными арбитражным методом (ИК-спектроскопия).

Ключевые слова: воздух; спектрофотометрия; нефтепродукты; керосин; уксусная кислота; мониторинг.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PETROLEUM PRODUCTS IN AIR

© **Zhanna Yu. Kochetova¹, Natalya V. Maslova², Pavel T. Sukhanov³**

¹ Prof. N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air force Academy, Voronezh, Russia; e-mail: zk_vva@mail.ru

² Center of hygiene and epidemiology No. 97 of the Federal medical-biological Agency of Russia, Voronezh, Russia; e-mail: maslovanatvl@mail.ru

³ Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia; e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Submitted February 14, 2018.

An economical and reliable method for determination of petroleum products (kerosene) in air near the objects of aviation-missile cluster (airfields, test sites of launch vehicles, warehouses of fuel and lubricants) has been developed and tested. Kerosene is preliminarily absorbed from the air with glacial acetic acid, the resulting solution is emulsified in distilled water and photometric study is carried out at 344 or 400 nm in cuvettes with an optical path length of 20 mm. The determination of kerosene is carried out using calibration curves plotted for different grades of aviation and rocket fuel. The interval of measured kerosene concentrations in the air is 25 – 350 mg/m³, the error of determination is less than 20%. The method was tested at a certified laboratory of the Federal State-Funded Budgetary Public Health Facility “Center of hygiene and epidemiology No. 97 FMBA of Russia” and used for monitoring of the air quality in the fuel storage and pumping stations of “Baltimore” airport and manufacturing shop of chemically hazardous production. The results of monitoring of the real objects showed good convergence with the reference method of IR spectrometry.

Keywords: air; air; spectrophotometry; kerosene; petroleum products; acetic acid; monitoring.

К приоритетным контаминантам авиационно-ракетного кластера (АРК) относят керосин, источ-

никами которого являются склады горюче-смазочных материалов, авиационные и ракетные

двигатели. Как правило, территории АРК располагаются вблизи разрастающихся мегаполисов и включают авиационную и ракетную составляющие, транспортную, селитебную и рекреационную территории. Сравнительно недавно в прессе и научных изданиях появилась информация о керосиновых озерах, образовавшихся еще во время Великой Отечественной войны под военными аэродромами; о военных базах, сбрасывающих в реки не очищенные от топлива стоки; о загрязненных разнообразным топливом землях вокруг аэродромов, полигонов и космодромов [1, 2]. Экологическая ситуация, сложившаяся под влиянием деятельности военных и космических объектов, оценивается как катастрофическая. Так, по результатам десятилетнего мониторинга территории исследуемого АРК во всех пробах депонирующих сред (почвы, снежный покров) в радиусе ~7,5 км от источников обнаружен керосин, переносимый потоками воздуха [3].

Керосин относят к веществам IV класса опасности ($\text{ПДК}_{\text{рз}} = 300 \text{ мг/м}^3$ в пересчете на углерод) [4]. Он характеризуется незначительной испаряемостью, поэтому в воздухе в обычных условиях нет концентраций, вызывающих отравление. При повышении температуры в закрытых помещениях, развитии чрезвычайных ситуаций в результате техногенных аварий и интенсификации испарения могут создаваться условия, при которых концентрация паров керосина превысит ПДК. На исследуемой территории АРК в зоне испытательных площадок ракет-носителей и в районе аэродрома возможно загрязнение объектов среды керосином разных марок. Керосин ТС-1 — наиболее распространенный вид авиакеросина, который используют как в военной, так и в гражданской технике (брутто-формула $\text{C}_{7,2}\text{H}_{3,2}$). В зоне действия испытательного комплекса ракет-носителей загрязнение воздуха вызвано ракетными керосинами марок Т-1 ($\text{C}_{12,8}\text{H}_{24,12}$) и нафтилом (РГ-1), который характеризуют как перспективное и более экологичное ракетное топливо, отличающееся от остальных керосинов пониженным содержанием ароматических соединений [5].

Большинство природоохранных нормативных методик определения нефтепродуктов в газовых средах основано на газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (более 75 %) [5]. Эти методики применяют для определения как суммарного содержания НП в выбросах предприятий, воздухе рабочей зоны и населенных мест, так и для индивидуального детектирования нефтяных углеводородов. Второе место по распространенности в методиках определения нефтепродуктов в воздухе занимает ме-

тод хромато-масс-спектрометрии (10 %), который отличается высокой селективностью и точностью, но в настоящее время применяется в основном для научных исследований. В большинстве лабораторий, проводящих рутинный санитарный и экологический мониторинг, наиболее популярны автоматические переносные и стационарные газоанализаторы (ПГА-М, «Quintox 9106», «Kane», «Testo», «Колион» и др.) [5–7]. Такие устройства экономичны и доступны для малобюджетных лабораторий, позволяют проводить измерения в режиме on-line. При мониторинге воздуха, загрязненного летучими компонентами нефти, продуктами ее переработки и сгорания, в основном применяют термокаталитические, электрохимические и оптические датчики или их комбинации. Однако они рекомендованы только для определения суммарного содержания нефтяных углеводородов, менее точны и ограничены в применении (в зависимости от принципа действия) по следующим характеристикам: пределы обнаружения, интервалы рабочих температур и относительной влажности, наличие в воздухе мешающих и агрессивных химических соединений, пыли и др.

Несмотря на широкий выбор способов определения нефтепродуктов в воздухе, актуальной остается разработка унифицированных методик, позволяющих использовать распространенное в лабораторной практике оборудование для определения многих загрязнителей в различных объектах среды (воздухе, водах, почвах).

Цель исследования — разработка экономичного и надежного способа определения углеводородного топлива в воздухе территории АРК методом молекулярной абсорбционной спектрометрии. В качестве поглотителя нефтепродуктов из воздуха выбрана ледяная уксусная кислота, используемая в хроматографии в смеси с другими растворителями для разделения углеводородов и являющаяся хорошим растворителем неполярных соединений [8].

Приборы и материалы. Для определения керосина в воздухе использовали следующие приборы и материалы: весы аналитические с дискретностью шкалы не более 0,1 мг; спектрофотометр UNICO 1201 (United Products & Instruments, США); метеометр; поглотители Зайцева; воду дистиллированную (ГОСТ 6709–72); образцы топлива (ТУ 38.001244–81, ГОСТ 10227–86); кислоту уксусную ледяную хч (ГОСТ 61–75); колбы мерные; пробирки; аспиратор.

Приготовление рабочих растворов. В колбу объемом $V_{\text{к}} = 25 - 50 \text{ см}^3$ вносили 10 – 15 см³ ледяной уксусной кислоты. Колбу с кислотой взвешивали, добавляли 0,3 – 0,6 см³ нафтила. По раз-

ности масс колбы с кислотой до и после внесения нафтила рассчитывали его массу (m , г), разбавляли полученный раствор до метки ледяной уксусной кислотой и рассчитывали концентрацию стандартного раствора нафтила (мкг/см^3) по формуле $C_{\text{СТ}} = 10^{-6}(m/V_{\text{к}})$.

Стандартный рабочий раствор нафтила с концентрацией $C_{\text{раб}} = 500 \text{ мкг/см}^3$ получали разбавлением стандартного раствора. Свежеприготовленный стандартный рабочий раствор использовали для приготовления серии рабочих растворов с заданными концентрациями. Готовили не менее четырех серий рабочих растворов (каждую из нового стандартного рабочего раствора).

Для приготовления рабочих растворов отбирали аликвоту стандартного раствора керосина в уксусной кислоте и смешивали ее с 6 см^3 дистиллированной воды в химическом стакане. Составы рабочих растворов указаны в табл. 1. Аналогично готовили растворы керосинов марок Т-1 и ТС-1. После добавления дистиллированной воды и тщательного перемешивания растворы выдерживали 10 мин. Полученную эмульсию керосина в водном растворе уксусной кислоты фотометрировали с использованием спектрофотометра UNICO 1201 при $\lambda = 344 \text{ нм}$ в кюветах ($l = 20 \text{ мм}$) относительно раствора, не содержащего нефтепродукты.

Построение, проверка приемлемости и стабильности градуировочных характеристик. Строили четыре градуировочные характеристики, проверку их приемлемости проводили по следующим критериям:

1) коэффициент регрессии для спектрометрических методов анализа (R^2) должен быть больше или равен 0,98;

2) интервал оптической плотности $A_{\text{max}} - A_{\text{min}} < r_{A4}$ (где r_{A4} — заданная разность между наибольшим и наименьшим значениями оптической плотности, полученными при фотометрировании четырех растворов с одинаковыми концентрациями керосина, указанная в табл. 1).

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводили раз в три месяца путем одного измерения для каждой точки. График считали стабильным, если полученный результат для всех точек удовлетворяет условию:

$$100(C - C^*)/C \leq \Delta,$$

где C и C^* — заданная и полученная концентрации растворов нефтепродуктов, мкг/проба ; Δ — погрешность измерений без учета пробоотбора воздуха, % (см. табл. 1).

Уравнения градуировочных характеристик для определения керосинов в интервале содержания от 25 до 350 мкг/проба имеют вид:

$$A = 0,02C_{\text{нафтил}} - 0,04;$$

$$A = 0,02C_{\text{Т-1}} - 0,01;$$

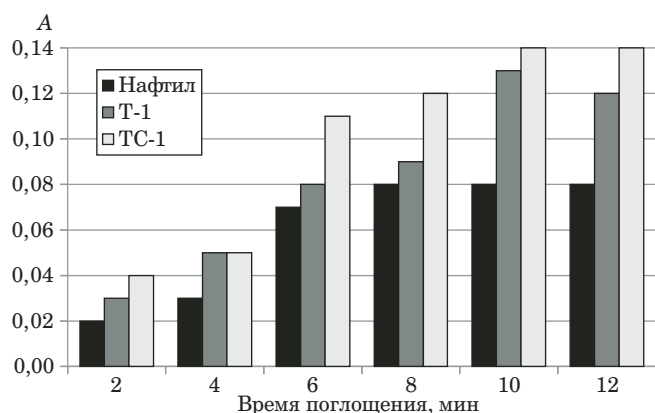
$$A = 0,02C_{\text{ТС-1}}.$$

Различия оптической плотности эмульсий керосинов марок Т-1 и ТС-1 находятся в пределах погрешности метода анализа, поэтому эти керосины можно определять по одному градуировочному графику. Оптическая плотность эмульсии нафтила в воде при прочих равных условиях меньше, чем у керосинов, что обусловлено низким содержанием в нафтиле ароматических соединений и примесей.

Отбор проб. В два соединенных последовательно поглотителя Зайцева помещали по 4 см^3 ледяной уксусной кислоты. С помощью аспиратора отбирали 2 дм^3 анализируемой газовой пробы со скоростью $0,2 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Оптимальный режим поглощения керосинов из воздуха уксусной кислотой устанавливали экспериментально (рисунк). При прочих равных условиях время полного поглощения керосинов марок Т-1 и ТС-1 незначительно превышает время, необходимое для поглощения нафтила, что объясняется его лучшей диффузионной способностью. Температура

Таблица 1. Состав рабочих растворов керосина и параметры проверки градуировочных характеристик

Состав раствора	Номер градуировочного раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Рабочий раствор керосина, см^3	0	0,1	0,15	0,3	0,4	0,5	0,6
Уксусная кислота, см^3	3,0	2,9	2,85	2,7	2,6	2,5	2,4
Вода дистиллированная, см^3				6			
Концентрация керосина в рабочем растворе $C_{\text{к}}$, мкг/проба	0	50	75	150	200	250	300
r_{D4}	—	0,009	0,014	0,029	0,044	0,048	0,058
Δ , %	26	26	26	26	17,5	17,5	26



Зависимость оптической плотности от времени поглощения нафтила и керосинов марок Т-1, ТС-1 уксусной кислотой ($C_{\text{кв}} = 150 \text{ мг/м}^3$)

воздуха при отборе пробы должна быть не ниже 16°C .

Проведение анализа и обработка результатов. Пипеткой отбирали 3 см^3 раствора из поглотителя и перемешивали с 6 см^3 дистиллированной воды. После выдерживания в течение 10 мин пробу фотометрировали в тех же условиях, что и градуировочные растворы. Содержание керосина в пробе ($C_{\text{к}}$, мкг/пр) определяли по соответствующему марке нефтеуглеводорода градуировочному графику и рассчитывали концентрацию керосина в воздухе ($C_{\text{кв}}$, мг/м³) по формуле

$$C_{\text{кв}} = V_{\text{кп}} C_{\text{к}} / (V_{\text{ка}} V_{\text{пр}} K),$$

где $V_{\text{кп}}$ — объем уксусной кислоты в поглотителе (4 см^3); $C_{\text{к}}$ — содержание нефтеуглеводорода, установленное по градуировочному графику

Таблица 2. Результаты определения нафтила в модельных газовых смесях ($n = 4$; $P = 0,95$)

Введено, мг/м ³	Найдено, мг/м ³	δ , %
50	48 ± 9	18,1
150	148 ± 27	18,2
300	288 ± 38	13,2
350	355 ± 48	13,6

Таблица 3. Результаты определения керосинов в воздухе объектов АРК ($n = 4$; $P = 0,95$)

Концентрация нафтила, мг/дм ³		Концентрация ТС-1, мг/дм ³	
Спектрофотометрия	ИК-спектрометрия	Спектрофотометрия	ИК-спектрометрия
<25	22 ± 7	52 ± 9	58 ± 8
79 ± 10	88 ± 11	64 ± 12	66 ± 9
108 ± 16	121 ± 14	187 ± 26	195 ± 29
304 ± 39	321 ± 35	242 ± 31	249 ± 30

(мкг/пр); $V_{\text{ка}}$ — объем раствора нефтеуглеводорода, который отобрали для анализа (3 см^3); $V_{\text{пр}}$ — объем газовой пробы (2 дм^3); K — поправочный коэффициент, учитывающий отклонение от стандартных условий во время отбора пробы (атмосферное давление $P = 760 \text{ мм рт.ст.}$; $t = 20^\circ\text{C}$). Для используемого аспиратора ПУ 4Э этот коэффициент рассчитывали как $K = 1/(760(273 + t)/293P)$.

Правильность методики проверяли методом «введено — найдено» (табл. 2). Как видно из полученных результатов, введенные и найденные значения концентрации керосина в анализируемых модельных газовых смесях практически совпадают. Относительная погрешность измерений не превышает 20 %.

На результаты измерений не влияет присутствие в воздухе ацетона, аммиака, неорганических газов, однако значительное влияние оказывает наличие паров бензина и дизельного топлива. Поэтому предложенную методику рекомендуется использовать для определения керосина в воздухе непосредственно вблизи предполагаемых источников выбросов АРК.

Апробация методики при анализе реальных объектов. Разработанная методика апробирована в лаборатории ФГБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии № 97 ФМБА России» и рекомендована как альтернативная для определения керосинов в воздухе объектов АРК. Арбитражным методом выбрана ИК-спектрометрия с применением концентратометров серии КН [8]. По разработанной и стандартной методикам керосин ТС-1 определяли на станции перекачки топлива аэродрома, нафтил — в воздухе рабочей зоны химического предприятия. Примеры результатов анализа для разных диапазонов определяемых содержаний керосинов в воздухе представлены в табл. 3.

Содержание керосинов, установленное по разработанной методике, незначительно занижено по сравнению с результатами стандартной методики определения, причем абсолютная погрешность при определении нафтила выше, чем при определении топлива марки ТС-1. Погрешность определения керосина по разработанной методике относительно арбитражной не превышает 6 %. Для выполнения предложенной методики не требуются специальное дорогостоящее оборудование и экологически опасные материалы, она экономична и позволяет получать надежные результаты анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Кузнецова И. А., Коркина И. Н., Ставишенко И. В. и др. К организации комплексного мониторинга состояния природ-

- ной среды в районе падения отделяющихся частей ракет-носителей на территории Северного Урала / Известия Коми научного центра УрО РАН. 2012. № 2(10). С. 57 – 68.
2. **Спиридонов Е. Г.** Проблемы загрязнения приземного слоя атмосферы в зоне обслуживания воздушных судов: монография. — Воронеж: ВВАИИ, 2004. — 191 с.
 3. **Кочетова Ж. Ю., Базарский О. В., Маслова Н. В.** Мониторинг содержания нефтепродуктов и азота в грунтах экологически опасного объекта и прилегающих к нему территорий / Успехи современного естествознания. 2017. № 10. С. 83 – 89.
 4. ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. — М.: Стандартинформ, 2008. — 48 с.
 5. **Кочетова Ж. Ю.** Экомониторинг нефти и нефтепродуктов в объектах окружающей среды. — Воронеж: ВУНЦ ВВС «ВВА», 2016. — 204 с.
 6. **Лиханов В. А., Лопатин О. П.** Средства контроля токсичности воздушной среды и отработавших газов: учеб. пособие. — Киров: Вятская ГСХА, 2006.
 7. **Гендрин А. Г., Надокховская Г. А., Смирнова Н. К. и др.** / Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 2006. № 81. С. 1 – 123.
 8. ФР.1.31.2017.26182. Методика измерений массовой концентрации углеводородов (нефтепродуктов) (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН. — Новосибирск: ООО «ПЭП» Сибэкоприбор», 2017.
- ral environment in the area of the falling of separating parts of launch vehicles on the territory of the Northern Ural / Izv. Komi Nauch. Tsentra UrO RAN. 2012. N 2(10). P. 57 – 68 [in Russian].
2. **Spiridonov E. G.** The problems of pollution of the ground atmospheric layer in the area of aircraft maintenance. — Voronezh: VVAII, 2004. — 191 p. [in Russian].
 3. **Kochetova Zh. Yu., Bazarskii O. V., Maslova N. V.** Content monitoring of oil and nitrogen in the soil of ecologically dangerous object and the surrounding regions / Usp. Sovrem. Estestvozn. 2017. N 10. P. 83 – 89 [in Russian].
 4. RF State Standard GOST 12.1.005–88. The system of occupational safety standards. General sanitary and hygienic requirements for the working zone air. — Moscow: Standartinform, 2008. — 48 p. [in Russian].
 5. **Kochetova Zh. Yu.** Environmental monitoring of oil and petroleum products in the environment: monograph. — Voronezh: VUNTs VVS «VVA», 2016. — 204 p. [in Russian].
 6. **Likhanov V. A., Lopatin O. P.** Means for monitoring the toxicity of air pollution and exhaust gases. — Kirov: Vyatskaya GSKhA, 2006 [in Russian].
 7. **Gendrin A. G., Nadokhovskaya G. A., Smirnova N. K., et al.** / Ékologiya. Ser. analit. obz. mir. lit. 2006. N 81. P. 1 – 123 [in Russian].
 8. Measurement technique FR.1.31.2017.26182. The method of measuring the mass concentration of hydrocarbons (petroleum products) (in total) in the atmospheric air, the air of the working area, industrial emissions by IR spectrophotometry using kN series concentrators. — Novosibirsk: ООО «ПЭП» Сибэкоприбор», 2017 [in Russian].

REFERENCES

1. **Kuznetsova I. A., Korkina I. N., Stavishenko I. V., et al.** To organize a comprehensive monitoring of the state of the natu-

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-26-29

УДК (UDC) 543.61:543.423.1

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОСОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ АНАЛИЗАТОРОМ СПЕКТРОВ

© Леонид Иванович Торопов, Евгения Рамилевна Мокрушина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия;
e-mail: leontor2@gmail.com

Статья поступила 17 января 2018 г.

Исследована возможность атомно-эмиссионного определения основных компонентов в порошкообразных пробах с возбуждением спектров в дуге переменного тока. Дуговой источник возбуждения для определения основных компонентов фактически применяют только при проведении приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов. Задача исследования состояла в снижении погрешности определения макрокомпонентов проб указанным методом. Объект исследования — цинк-алюмомедный катализатор. Спектры регистрировали с использованием автоматизированного атомно-эмиссионного спектрометра ДФС-458С, в качестве приемника излучения служила фотоэлектронная приставка ФЭП-454 с ПЗС-линейками Toshiba. Основное отличие ФЭП-454 от аналогичных фотоэлектрических анализаторов заключается в наличии системы динамического накопления, позволяющей более эффективно проводить одновременное определение примесей и компонентов основы пробы. Для определения матричных элементов в реальных объектах построена градуировочная характеристика с использованием модельных смесей. Установлено, что взаимное влияние определяемых элементов матрицы в дуговом разряде практически полностью нивелируется разбавлением проб спектрографическим буфером не менее чем в 16 раз. Проведенные исследования свидетельствуют о возможности использования дугового атомно-эмиссионного анализа для определения в порошковых пробах не только микро-, но и макрокомпонентов с удовлетворительной погрешностью.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; фотоэлектрический анализатор спектров; порошкообразные пробы; катализаторы; макрокомпоненты.

ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF THE MACRO COMPOSITION OF THE CATALYST OF METHANOL SYNTHESIS WITH A PHOTOELECTRIC SPECTRUM ANALYZER

© Leonid I. Toropov, Evgenia R. Mokrushina

Perm State University, Perm, Russia; e-mail: leontor2@gmail.com

Submitted January 17, 2018.

The possibility of atomic-emission determination of the main components in powder samples with spectra excitation in an AC arc is studied. An arc source of excitation is actually used mainly in approximate-quantitative emission spectral analysis of geological objects for determination of the main components. The goal of the study is to reduce the error of determination of the macro components of the samples when using the aforementioned procedure. The object of the study is a zinc-aluminum-copper catalyst. The spectra are recorded on a DFS-458C automated atomic-emission spectrometer. A photoelectron attachment FEP-454 with a CCD-array (Toshiba) is used as a radiation detector in the spectrometer. FEP-454 boasts a system of dynamic accumulation which provides more efficient simultaneous determination of the impurity and sample base components. A calibration curve was constructed using model mixtures for quantitative determination of the matrix elements in real samples. It is shown that the mutual impact of the matrix elements in the arc discharge is almost completely leveled by 16-fold dilution of the samples with a spectrographic buffer. The results of the study prove the possibility of using arc atomic emission analysis for determination both micro- and macro-components in powder samples with a satisfactory accuracy.

Keywords: atomic emission spectral analysis; photoelectric spectra analyzer; powder samples; catalysts; macrocomponents.

Многоэлементный анализ трудно разлагаемых образцов, таких как катализаторы различного состава, почвы, горные породы, руды, минералы и др., является актуальной задачей, причем наряду с микрокомпонентами необходимо определять и макрокомпоненты в составе этих объектов [1 – 3]. Как правило, данную проблему решают путем использования таких современных методов анализа, как ИСП-АЭС и ИСП-МС [4 – 6]. Используют также тлеющий разряд по Гримму [7, 8]. Дуговой источник возбуждения для определения основных компонентов фактически применяют только при проведении приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа (ПКЭСА) геологических объектов [1, 9]. Это связано с низкой точностью спектрального анализа даже при введении в пробу внутреннего стандарта, особенно при регистрации спектра дугового разряда фотографическим методом (8 – 12 % отн.) [10, 11]. Однако при использовании фотоэлектрических приставок для спектрографов удается добиться значительного снижения погрешностей дугового метода [1, 12].

Цель настоящей работы — исследование возможности определения основных компонентов в порошкообразных пробах спектральным атомно-эмиссионным методом с возбуждением спектров в дуге переменного тока. В качестве объекта исследования выбирали цинк-алюмомедный ($\text{ZnO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) катализатор, применяемый для синтеза метанола. Спектры регистрировали с использованием автоматизированного атомно-эмиссионного спектрометра ДФС-458С (НПО «Сетал», г. Казань, Россия) с универсальным электронным генератором УГЭ-4. В качестве приемника излучения в спектрометре служит фотоэлектронная приставка ФЭП-454 с ПЗС-линейками Toshiba, имеющими размер элементарной чувствительной ячейки 8×200 мкм, что позволяет полностью использовать оптическое разрешение спектрографа. Проведение качественного и количественного анализа и обработка измерительной информации осуществлялись аналитической программой «Spectr», которая также управляет источником возбуждения спектров и проводит смену дифракционных решеток. Основные отличия ФЭП-454 от аналогичных фотоэлектрических анализаторов заключаются в наличии системы динамического накопления и возможности сохранения полученного сигнала в формате EXCEL, что позволяет проводить дополнительную математическую обработку с помощью различных программ. Система динамического накопления (СДН) позволяет экспонировать сигнал каждого приемника со своим индивидуальным временем накопления, т.е. можно за-

давать разную чувствительность для каждого из приемников. Это позволяет как расширить динамический диапазон определяемых концентраций, так и анализировать пробы, в спектре которых одновременно присутствуют аналитические линии малой и большой интенсивности, например, при одновременном определении примесей и компонентов основы пробы.

Спектры регистрировали при следующих условиях: переменный ток — 7 А; время экспозиции — 30 с; аналитический промежуток — 2,5 мм; промежуточная диафрагма — круглая; щель спектрометра — 0,017 мм; дифракционная решетка — 1800 штр/мм; спектральный диапазон — 230 – 350 нм. Использовали угольные электроды осч — 7 – 2: нижний — с кратером $5 \times 3,5$ мм; верхний — заточен на конус с площадью 2 мм². Содержания определяемых элементов рассчитывали по градуировочному графику, построенному в координатах $\lg C_{\text{Me}} - \lg I$, где C_{Me} — массовая доля определяемого элемента в образце, I — интенсивность аналитической линии. Пересчет содержания металлов в оксидную форму проводили с использованием программного обеспечения «Spectr». Для получения градуировочной характеристики готовили искусственные смеси оксидов элементов. Для этого исходное количество оксидов цинка, меди (II) и алюминия последовательно разбавляли графитовым порошком в 4, 8, 16, 32 и 64 раза. Как градуировочные, так и анализируемые смеси порошков готовили растиранием образцов в яшмовой ступке в течение 30 мин. Внутреннюю стандартизацию проб не проводили.

Согласно литературным данным исследуемый образец должен удовлетворять следующим требованиям по составу: CuO — 50 – 70 %, ZnO — 20 – 30 %, Al_2O_3 — 5 – 15 % [13]. Поэтому градуировочную характеристику для определения элементов в реальных образцах строили с использованием образца сравнения, содержащего 60 % CuO, 25 % ZnO и 10 % Al_2O_3 .

Уравнения градуировочных характеристик для определения макроколичеств металлов в графитовой основе приведены в табл. 1. Сравнительно низкий коэффициент корреляции для алюминия, вероятно, свидетельствует о недостаточном числе параллельных определений.

При анализе реальных проб необходимо учитывать взаимное влияние определяемых элементов матрицы в дуговом разряде. Для установления пределов этого влияния анализировали реальные образцы цинк-алюмомедного катализатора (табл. 2). Из табл. 2 следует, что добавление спектрографического буфера практически полностью нивелирует взаимное влияние компонентов

Таблица 1. Уравнения градуировочных характеристик для определения макроколичеств металлов в графитовой основе ($n = 3$)

Определяемый элемент	$C_{Me}, \%$	Спектральная линия, нм	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции
Cu	60	288,293	$\lg C_{Cu} = 1,064 \lg I - 1,951$	0,9997
Al	10	265,243	$\lg C_{Al} = 1,242 \lg I - 3,039$	0,9968
Zn	25	301,835	$\lg C_{Zn} = 1,353 \lg I - 2,492$	0,9999

Таблица 2. Результаты анализа образцов цинк-алюмомедного катализатора при их разбавлении спектроскопическим буфером (графитовым порошком)

Разбавление	Найдено, %			Сумма компонентов, %
	ZnO	Al ₂ O ₃	Cu	
4 раза	33,0 ± 1,9	8,5 ± 1,1	42,2 ± 3,2	83,7
8 раз	28,5 ± 4,1	13,7 ± 0,2	46,9 ± 0,6	89,1
16 раз	28,0 ± 0,3	14,9 ± 0,3	54,7 ± 0,5	97,6
32 раза	27,6 ± 0,8	17,4 ± 0,1	56,6 ± 0,1	101,6
Сканирующий электронный микроскоп (Hitachi S-3400 N)	43,4 ± 3,0	16,9 ± 0,4	38,4 ± 5,7	98,7

основы пробы при ее разбавлении графитовым порошком в 16 раз и окончательно — в 32 раза. В связи с отсутствием стандартных образцов правильность определения оценивали по соответствию регламентируемому интервалу компонентов, а также по суммарному содержанию оксидов ZnO, Al₂O₃ и металлической меди, поскольку последняя находится в катализаторе в восстановленном состоянии [13]. На результаты определения форма элемента практически не влияет, так как при температуре дуги в графитовой основе происходит восстановление оксида меди до металла. Исходный состав катализатора был исследован при помощи сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400 N» с микроанализатором ВДС Bruker XSense. Различия в полученных данных (см. табл. 2) связано, очевидно, с недостаточной однородностью состава катализатора. Неоднородность пробы очень сильно влияет на результаты определения состава образца микроаналитической системой и практически не сказывается на атомно-эмиссионном определении вследствие высокотемпературной гомогенизации.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности использования дугового атомно-эмиссионного анализа для определения в порошковых пробах не только микро-, но и макрокомпонентов.

ЛИТЕРАТУРА

- Баландина Н. П., Захарова М. Л. Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 2. С. 31 – 34.

- Пелевина Н. Г., Жарликова Т. Н., Геращенко Т. А. Опыт применения анализатора МАЭС для определения мышьяка, олова, сурьмы, таллия, галлия, германия и индия в рудах и продуктах их переработки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 2. С. 35 – 37.
- Аношин Г. Н. Аналитический процесс в геохимических исследованиях / В кн. Химический анализ в геологии и геохимии. — Новосибирск: Гео, 2016. С. 113 – 124.
- Walsh J. N. Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Chem J. Geol. 1992. Vol. 95. P. 113 – 121.
- Reinsberg K. G., Schumacher C., Nielsch K., Broekaert J. A. C. Precision improvements by the use of principal component regression and pooled regression applied to main component determinations with ICP-OES for thermoelectric films / J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 2477 – 2482.
- Brenner I. B., Zander A. Geoanalysis using plasma spectrochemistry-milestones and future prospects / Anal. Bioanal. Chem. 1996. Vol. 355. N 5 – 6. P. 559 – 570.
- Kenneth Marcus R., Harrison W. W. Analysis of geological samples by hollow cathode plume atomic-emission spectrometry / Anal. Chem. 1987. Vol. 59(19). P. 2369 – 2373.
- Пупышев А. А. Тлеющий разряд по Гримму. Физические основы, исследование и применение в атомно-эмиссионном спектральном анализе / Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2 – 3. С. 74 – 130.
- Лончих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Хохлов В. В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. — Л.: Недра, 1969. — 294 с.
- Пупышев А. А. О возможности снижения систематических и случайных погрешностей атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием многолинейчатой градуировки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 2. С. 21 – 30.
- Moor G. L. Internal standardization in atomic-emission spectrometry using inductively coupled plasma. Report N M208. Mintek (Analytical Science Division): Council for mineral technology (South Africa), 1985. — 24 p.
- Киселева Д. В., Любимцева Ю. П., Горбунова Н. П. и др. Применение фотоэлектронной кассеты для регистрации атомно-эмиссионных спектров горных пород / Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 3. С. 288 – 291.
- Крылов О. В. Гетерогенный катализ. — М.: Академкнига, 2004. — 679 с.

REFERENCES

1. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** New possibilities of using a three-phase arc and an analyzer of the MAES for spectral analysis of rocks / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. P. 31 – 34 [in Russian].
2. **Pelevina N. G., Zharlikova T. N., Gerashchenko T. A.** Experience of application of the MEA analyzer for determination of arsenic, tin, antimony, thallium, gallium, germanium and indium in ores and their processing products / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. P. 35 – 37 [in Russian].
3. **Anoshin G. N.** Analytical process in geochemical research / In book: *Chemical analysis in geology and geochemistry*. — Novosibirsk: Geo, 2016. P. 113 – 124 [in Russian].
4. **Walsh J. N.** Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *Chem. Geol.* 1992. Vol. 95. P. 113 – 121.
5. **Reinsberg K. G., Schumacher C., Nielsch K., Broekaert J. A. C.** Precision improvements by the use of principal component regression and pooled regression applied to main component determinations with ICP-OES for thermoelectric films / *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. Vol. 26. P. 2477 – 2482.
6. **Brenner I. B., Zander A.** Geoanalysis using plasma spectrochemistry-milestones and future prospects / *Anal. Bioanal. Chem.* 1996. Vol. 355. N 5 – 6. P. 559 – 570.
7. **Kenneth Marcus R., Harrison W. W.** Analysis of geological samples by hollow cathode plume atomic-emission spectrometry / *Anal. Chem.* 1987. Vol. 59(19). P. 2369 – 2373.
8. **Pupyshev A. A.** Glowing discharge. Physical fundamentals, research and applications in atomic emission spectral analysis / *Analitika i kontrol'*. 2007. Vol. 11. P. 74 – 130 [in Russian].
9. **Lontsikh S. V., Nedler V. V., Raikhbaum Ya. D., Khokhlov V. V.** Spectral analysis in the search for ore deposits. — Leningrad: Nedra, 1969. — 294 p. [in Russian].
10. **Pupyshev A. A.** On the possibility of reducing the systematic and random errors in atomic emission spectroscopic analysis using multiline calibration / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. P. 21 – 30 [in Russian].
11. **Moor G. L.** Internal standardization in atomic-emission spectrometry using inductively coupled plasma. Report N M208. Mintek (Analytical Science Division): Council for mineral technology (South Africa), 1985. — 24 p.
12. **Kiseleva D. V., Lyubimtseva Yu. P., Gorbunova N. P., et al.** The use of a photoelectric cassette for recording atomic-emission spectra of rocks / *Analitika i kontrol'*. 2004. Vol. 8. P. 288 – 291 [in Russian].
13. **Krylov O. V.** Heterogeneous catalysis. — Moscow: Akademkniga, 2004. — 679 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-30-34

УДК (UDC) 534.8:539.26–431.2

ИЗМЕРЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕКСТУРЫ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 15ЮТА АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ УСТАЛОСТНОМ РАЗРУШЕНИИ*

© **Василий Васильевич Мишакин^{1, 2}, Владимир Нинелович
Серебряный³, Александр Викторович Гончар¹,
Вячеслав Александрович Ключников¹**

¹ Институт проблем машиностроения РАН — филиал Федерального исследовательского центра Института прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: imndt31@mts-nn.ru

² Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: imndt31@mts-nn.ru

³ Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Москва, Россия; e-mail: vns@imet.ac.ru.

Статья поступила 10 ноября 2017 г.

Представлены результаты исследования изменения текстуры и коэффициентов Пуассона конструкционной стали 15ЮТА при усталостном разрушении в области многоциклового усталости ультразвуковым эхо-импульсным методом. Используя объемные упругие волны и прецизионное измерение времени их распространения, получили значения коэффициентов функции распределения ориентировок (W_4^{00} и W_4^{20}), на основе которых строили полюсные фигуры. В качестве параметра, характеризующего остроту текстуры, использовали отношение интенсивностей в центре полюсной фигуры и в точке, отстоящей от центра на 45° вдоль направления прокатки. Установили, что изменение остроты текстуры связано с процессами развития микропластических деформаций и накопления микроповреждений. Изменение остроты текстуры в зависимости от количества циклов нагружения носит немонотонный характер. На начальном (первом) этапе нагружения наблюдали рост остроты, что можно объяснить развитием микродеформаций по наиболее благоприятно ориентированным плоскостям скольжения. На втором — уменьшение, что связано с рассеянием текстуры при повышении плотности микродефектов в процессе разрушения сплава. Параметр, характеризующий остроту текстуры, можно использовать как индикатор предразрушения при мониторинге материала конструкции ультразвуковым методом.

Ключевые слова: усталостное разрушение; текстура; ультразвук; коэффициенты ФРО; полюсная фигура; сталь 15ЮТА.

ACOUSTIC STUDY OF THE TEXTURE CHARACTERISTICS OF 15YrTA CONSTRUCTION STEEL IN FATIGUE FAILURE CONDITIONS

© **Vasily V. Mishakin^{1, 2}, Vladimir N. Serebryany³,
Aleksandr V. Gonchar¹, Vyacheslav A. Klyushnikov¹**

¹ Mechanical Engineering Research Institute, RAS, — branch of Federal Research Center The Institute of Applied Physics, RAS, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: imndt31@mts-nn.ru

² R. E. Alekseev State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: imndt31@mts-nn.ru

³ A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia; e-mail: vns@imet.ac.ru

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект RFMEFI58017X0012).

Submitted November 10, 2017.

Ultrasonic echo-pulse method is used to study the texture changes and Poisson's coefficients of 15YuTA construction steel upon fatigue failure in the range of high-cycle fatigue. To describe the texture change, pole figures were constructed using the values of the orientation distribution functions (W_{400} and W_{420}) obtained from the results of precise measurements of the propagation time of elastic bulk waves in sheet materials. The intensity ratio in the center of the pole figure and the point remote from the center of the pole figure by 45° along the rolling direction was used as a parameter characterizing the texture sharpness. It is shown that change in the texture sharpness is attributed to the development of microplastic strain and accumulation of the microdamages. A nonmonotonic dependence of the change in the texture sharpness on the number of loading cycles is observed. At the initial stage of loading, there is some increase in the sharpness of the texture, which can be attributed to the development of micro-strains on the most favorably oriented sliding planes. At the second stage, a decrease in the texture sharpness is associated with the scattering of the texture as the density of microdefects increases during the destruction of the alloy. The parameter characterizing the texture sharpness can be used as a pre-destruction indicator when monitoring the material of the structure by the ultrasonic method.

Keywords: fatigue failure; texture; ultrasonic; coefficients of the orientation distribution function; pole figure; steel 15YuTA.

Усталостное разрушение поликристаллических материалов сопровождается изменением дислокационной структуры, кристаллографической текстуры, образованием микронесплошностей — микропор, микротрещин и др. Все эти процессы отражаются на упругих свойствах материала, характеристиках микронеподобности и, соответственно, на акустических параметрах — скорости и затухании упругих волн (УВ), коэффициенты Пуассона, акустической анизотропии [1 – 3].

Важную роль в процессе усталостного разрушения и пластического деформирования играют микропластические деформации, обусловленные неоднородностью напряжений второго рода, которые в свою очередь локализуются, например, по границам зерен, жестких включений, пересечений дислокаций. Микропластические деформации связаны с микронапряжениями и адаптационными процессами, заключающимися в релаксации напряжений в основном за счет ротационных мод микропластических деформаций [4] и образования микронесплошностей (на более поздних стадиях).

Ротационные моды микропластической деформации на уровне зерна (поворот зерна как целого) и внутризеренном уровне (фрагментация зерна на более поздних стадиях разрушения) могут менять кристаллографическую текстуру. Прецизионное измерение акустических характеристик, например, времени и скорости распространения объемных продольных и поперечных УВ, позволяет регистрировать малые изменения упругих свойств поликристаллических материалов, рассчитать некоторые коэффициенты (W_4^{00} , W_4^{20} и W_4^{40}) функции распределения ориентировок (ФРО) и построить полюсные фигуры [5 – 8], проследить их изменения в процессе деформирования.

Акустический метод имеет ряд преимуществ по сравнению с рентгеновским, с помощью которого обычно определяют коэффициенты ФРО. (Рентгеновским методом оценивают текстуру в узком поверхностном слое металла, имеющем, как правило, отличные от объема структурные характеристики.) Он мобилен, акустические преобразователи можно устанавливать на мало- и крупногабаритные объекты и проводить измерения при одностороннем доступе к плоским элементам конструкции. Используя ультразвуковые объемные волны, можно получать данные по всей прозвучиваемой толщине материала, включая поверхностный слой.

Цель работы — исследование влияния усталостного разрушения на характеристики текстуры низкоуглеродистой стали 15ЮТА, рассчитанные по результатам акустических измерений.

Исследовали влияние циклического деформирования на акустические свойства образцов прямоугольного сечения размером $120 \times 20 \times 3$ мм, вырезанных вдоль направления проката из листовой горячекатаной стали 15ЮТА [10]. Механические характеристики стали, МПа: $\sigma_T = 290$, $\sigma_B = 430$. Химический состав, %: 0,09 – 0,15 — С, 0,5 – 0,8 — Si, 0,8 – 1,2 — Mn, не более 0,3 — Cr, Ni, Cu, не более 1,5 — Al и Ti. Усталостные испытания проводили по схеме консольного изгиба на машине резонансного типа (частота

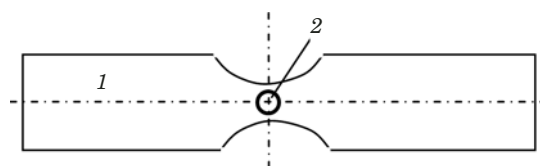


Рис. 1. Схема установки пьезоэлектрического преобразователя (2) на образце (1)

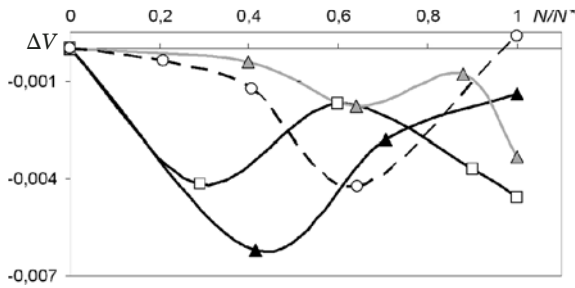


Рис. 2. Зависимость изменения коэффициента Пуассона от наработки при циклическом деформировании стали 15ЮТА с амплитудой нагружения 336 (▲), 306 (□), 275 (○) и 250 МПа (△)

нагружения — 9 Гц), акустические измерения — после каждых 10–30 тыс. циклов нагружения вплоть до появления макротрещины длиной 1 мм. Схема установки датчика на образце представлена на рис. 1.

Акустические характеристики измеряли эхоимпульсным методом, для чего использовали пьезоэлектрические датчики продольных и поперечных объемных УВ фирмы Olympus (диаметр — 8 мм, центральная частота — 4,6 МГц, длительность зондирующего сигнала — около 2 мкс). Относительная погрешность измерения времени распространения составляла не более 0,1 %.

В приближении Хилла уравнения связи скоростей распространения УВ с коэффициентами ФРО имеют следующий вид [5]:

$$\rho V_{zz}^2 = K + \frac{4\mu}{3} + \frac{32\sqrt{2}\pi^2}{35} c W_4^{00}, \quad (1)$$

$$\rho V_{zx}^2 = \mu \frac{16\sqrt{2}\pi^2}{35} c \left[W_4^{00} - \sqrt{\frac{5}{2}} W_4^{20} \right], \quad (2)$$

$$\rho V_{zy}^2 = \mu \frac{16\sqrt{2}\pi^2}{35} c \left[W_4^{00} + \sqrt{\frac{5}{2}} W_4^{20} \right], \quad (3)$$

где $c = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$ (c_{11} , c_{12} , c_{44} — модули упругости монокристалла); W_4^{00} и W_4^{20} — коэффициенты ФРО; K и μ — модули всестороннего сжатия и сдвига; ρ — плотность материала; V_{zx} и V_{zy} — скорости распространения поперечных УВ, поляризованных вдоль и поперек направления оси проката; V_{zz} — скорость распространения продольных УВ.

Измеряя время распространения продольных и поперечных УВ, из (1) – (3) определяли коэффициенты ФРО следующим образом:

$$W_4^{00} = \frac{35}{16\sqrt{2}\pi^2} \frac{1}{c} \left[\mu - \frac{A_1}{2} \left(K + \frac{10\mu}{3} \right) \right], \quad (4)$$

$$W_4^{20} = \frac{7}{32\pi^2} \frac{\sqrt{5}}{c} \left(K + \frac{10\mu}{3} \right) A_2, \quad (5)$$

где

$$A_1 = \frac{V_{zy}^2 + V_{zx}^2}{\sum V_{zi}^2} = \frac{\tau_{zy}^{-2} + \tau_{zx}^{-2}}{\sum \tau_{zi}^{-2}},$$

$$A_2 = \frac{V_{zy}^2 - V_{zx}^2}{\sum V_{zi}^2} = \frac{\tau_{zy}^{-2} - \tau_{zx}^{-2}}{\sum \tau_{zi}^{-2}} -$$

характеристики кристаллографической текстуры материала; τ_{zx} и τ_{zy} — время распространения поперечных УВ, поляризованных вдоль и поперек направления оси проката; τ_{zz} — время распространения продольных УВ. Для изотропного материала коэффициенты ФРО $W_l^{mn} = 0$ (кроме $W_1^{00} = 1$).

Интенсивность отражений от плоскостей U рассчитывали по формуле [6–8]

$$U = 4\pi q(\xi, \eta) = 1 + 4\pi S \left(\frac{3\sqrt{2}}{8} (35\xi^4 - 30\xi^2 + 3) W_4^{00} + \right. \\ \left. + \frac{9\sqrt{5}}{2} (1 - \xi^2) \left[1 - \frac{7}{6} (1 - \xi^2) \right] \right) W_4^{20} \cos 2\eta + \\ \left. + \frac{3\sqrt{35}}{8} (1 - \xi^2)^2 W_4^{40} \cos 4\eta, \quad (6)$$

где S — коэффициент; $\xi = \cos \chi$ (χ , η — полярный и азимутальный углы соответственно).

По данным ультразвуковых измерений рассчитывали коэффициенты Пуассона v_{zx} и v_{zy} , соотношение которых отражает анизотропию упругих свойств, по формулам

$$v_{zx} = \frac{V_{zz}^2 - 2V_{zx}^2}{2(V_{zz}^2 - V_{zx}^2)} = \frac{\tau_{zx}^2 - 2\tau_{zz}^2}{2(\tau_{zx}^2 - \tau_{zz}^2)}, \\ v_{zy} = \frac{V_{zz}^2 - 2V_{zy}^2}{2(V_{zz}^2 - V_{zy}^2)} = \frac{\tau_{zy}^2 - 2\tau_{zz}^2}{2(\tau_{zy}^2 - \tau_{zz}^2)}. \quad (7)$$

На рис. 2 приведена зависимость изменения коэффициента Пуассона v от наработки N/N^* (N , N^* — циклы нагружения и при разрушении) при различной амплитуде нагружения. Видно, что коэффициент Пуассона меняется немонотонно, наблюдается стадийность разрушения [3].

Рассчитанные W_4^{00} , W_4^{20} далее использовали при создании полюсных фигур (рис. 3).

Параметр остроты текстуры P определяли из отношения: $P = U_{\min}/U_{\max}$ ($U_{\min}$, $U_{\max}$ — интенсивности в центре полюсной фигуры и в точке, отстоящей от центра на 45° вдоль направления прокатки).

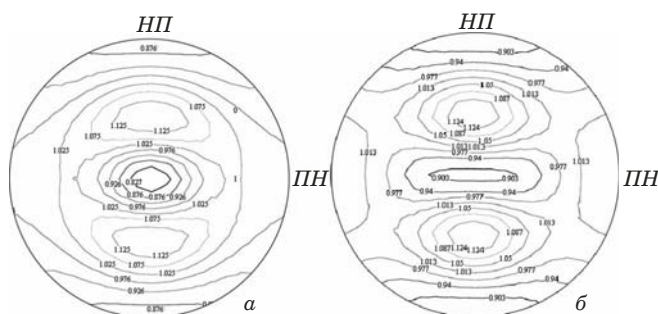


Рис. 3. Полусные фигуры (001) для стали 15ЮТА в исходном состоянии ($W_4^{00} = -0,0013$, $W_4^{20} = -0,0005$) (а) и после 90 тыс. циклов нагружения ($W_4^{00} = -0,00067$, $W_4^{20} = -0,00069$) (б)

Зависимость нормированного значения остроты текстуры ($P_n = P/P_{\max}$, где $P_{\max}$ — максимальное значение остроты) от количества циклов N для различных амплитуд нагружения представлена на рис. 4. Видно, что на начальном этапе нагружения P_n растет. Это можно объяснить интенсивным развитием микродеформаций по наиболее благоприятно ориентированным плоскостям скольжения. Затем после достижения максимума рассеяние текстуры приводит к уменьшению параметра P_n , что связано с повышением плотности дефектов вблизи барьеров (границ зерен или скопления самих дефектов) в процессе циклического деформирования (значение P_n начинает уменьшаться при исчерпании ресурса как минимум на 50 %).

На рис. 5 приведена зависимость количества циклов, при котором достигается максимум нормированной остроты текстуры $N(P_{n\max})$ от амплитуды нагружения. Видно, что с ростом амплитуды нагружения $N(P_{n\max})$ уменьшается. Это позволяет использовать параметр P_n как индикатор предразрушения при мониторинге материала конструкции.

Таким образом, проведенные исследования показали, что акустические параметры чувствительны к структурным процессам, протекающим в материале при усталостном нагружении. Изменение остроты текстуры отражает процессы развития микропластических деформаций и накопления микроповреждений. Вместе с тем мониторинг акустических характеристик может выявить начало необратимых изменений в металле на ранней стадии разрушения (до образования макротрещины), а также оценить исчерпание ресурса материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мишакин В. В., Ключников В. А., Гончар А. В. Связь энергии деформации с коэффициентом Пуассона при циклическом нагружении аустенитной стали / Журнал технической физики. 2015. Т. 85. № 5. С. 32 – 36.

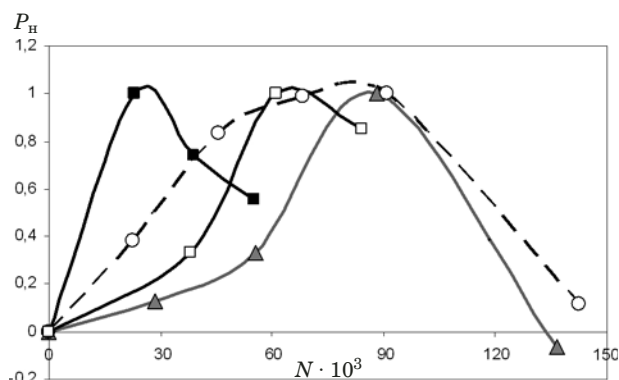


Рис. 4. Зависимость нормированного значения остроты текстуры P_n от количества циклов N при амплитуде нагружения 336 (■), 306 (□), 275 (○) и 250 МПа (▲)

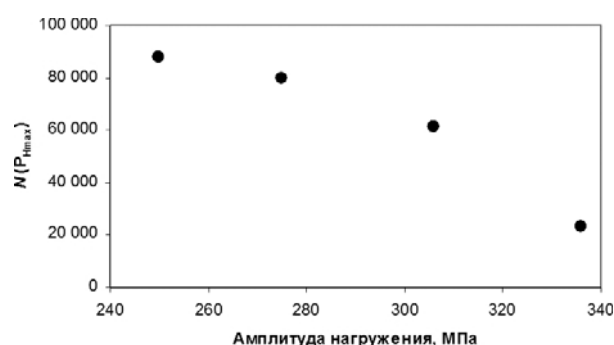


Рис. 5. Зависимость количества циклов, при котором достигается максимум параметра P_n , от амплитуды нагружения

2. Гончар А. В., Мишакин В. В., Ключников В. А., Курашкин К. В. Изменение упругих характеристик метастабильной аустенитной стали при циклическом деформировании / Журнал технической физики. 2017. Т. 87. № 4. С. 518 – 521.
3. Гончар А. В., Руденко А. Л., Мишакин В. В. Использование акустического и оптического методов неразрушающего контроля для исследования усталостного разрушения сталей до образования макротрещины / Деформация и разрушение материалов. 2012. № 7. С. 37 – 42.
4. Панин В. Е., Лихачев В. А., Гриняев Ю. В. Структурные уровни деформации твердых тел. — Новосибирск: Наука, 1985. — 230 с.
5. Allen D., Sayers C. The measurement of residual stress in textured steel using an ultrasonic velocity combinations technique / Ultrasonics. 1984. Vol. 22. P. 179 – 188.
6. Hirao M., Aoki K., Fukuoka K. Texture of polycrystalline metals characterized by ultrasonic velocity measurements / J. Acoust. Soc. Am. 1987. N 81(5). P. 1434 – 1440.
7. Sayers C. M. Ultrasonic velocities in anisotropic polycrystalline aggregates / Appl. Phys. 1982. Vol. 15. P. 2157 – 2167.
8. Серебряный В. Н. Количественная оценка текстуры стальных листов с помощью ультразвуковых объемных волн / Заводская лаборатория. 1994. Т. 60. № 4. С. 29 – 34.
9. Bunge H. J. Three-dimensional texture analysis / International Materials Review. 1987. Vol. 32. P. 265 – 291.
10. ГОСТ 25.502–79. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. — М.: Изд-во стандартов, 1985. — 25 с.

REFERENCES

1. **Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., Gonchar A. V.** The relationship between deformation energy and Poisson's ratio under cyclic loading of austenitic steel / *Zh. Tekhn. Fiz.* 2015. Vol. 85. N 5. P. 32 – 36 [in Russian].
2. **Gonchar A. V., Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., Kurashkin K. V.** The change in the elastic characteristics of metastable austenitic steel during cyclic deformation / *Zh. Tekhn. Fiz.* 2017. Vol. 87. N 4. P. 518 – 521 [in Russian].
3. **Gonchar A. V., Rudenko A. L., Mishakin V. V.** The use of acoustic and optical methods of nondestructive testing to study the fatigue failure of steels before the formation of a macrocrack / *Deform. Razrush. Mater.* 2012. N 7. P. 37 – 42 [in Russian].
4. **Panin V. E., Likhachev V. A., Grinyaev Yu. V.** Structural levels of deformation of solids. — Novosibirsk: Nauka, 1985. — 230 p. [in Russian].
5. **Allen D., Sayers C.** The measurement of residual stress in textured steel using an ultrasonic velocity combinations technique / *Ultrasonics*. 1984. Vol. 22. P. 179 – 188.
6. **Hirao M., Aoki K., Fukuoka K.** Texture of polycrystalline metals characterized by ultrasonic velocity measurements / *J. Acoust. Soc. Am.* 1987. N 81(5). P. 1434 – 1440.
7. **Sayers C. M.** Ultrasonic velocities in anisotropic polycrystalline aggregates / *Appl. Phys.* 1982. Vol. 15. P. 2157 – 2167.
8. **Serebryanyi V. N.** Quantification of the texture of steel sheets by means of ultrasonic volume waves / *Zavod. Lab.* 1994. Vol. 60. N 4. P. 29 – 34 [in Russian].
9. **Bunge H. J.** Three-dimensional texture analysis / *International Materials Review*. 1987. Vol. 32. P. 265 – 291.
10. State Standard GOST 25.502-79. Strength analysis and testing in machine building. Methods of metals mechanical testing. Methods of fatigue testing. — Moscow: Izd. standartov, 1985. — 25 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-34-37

УДК (UDC) 53.082.62

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА Cu – P НА УНИВЕРСАЛЬНОМ ВАКУУМНОМ ВИСКОЗИМЕТРЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© **Виталий Михайлович Ананьин, Павел Владимирович Морохов,
Борис Александрович Калинин, Роман Сергеевич Кузьмин,
Олег Николаевич Севрюков**

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия; e-mail: muzavi36@mail.ru

Статья поступила 14 ноября 2017 г.

При изучении свойств сплавов при высоких температурах широко применяют методы дифференциального термического анализа (ДТА) и измерения вязкости расплавов. Исследовали образцы сплава Cu – 7,3 % P с помощью специализированной установки, которая в отличие, например, от однопровольного вискозиметра Швидковского включала бифилярный подвес на термопарных проволоках. Система на бифилярном подвесе позволяла использовать термопару в контакте с тиглем, что обеспечивало непосредственное измерение температуры тигля с исследуемым образцом (по аналогии с измерительной кюветой в методе ДТА). В качестве термопары сравнения использовали регулируемую термопару, расположенную вблизи витка бифилярного нагревателя и принудительно поддерживаемую регулятором температуры в режиме нагрева с заданной постоянной скоростью. Поскольку для термического анализа необходим линейный нагрев с постоянной скоростью, а вязкость обычно измеряют в стационарном (равновесном) режиме с длительными выдержками при каждой температуре измерения, выполнили серию определений вязкости в динамическом режиме со скоростями нагрева 1, 2, 3 и 5 °C/мин (причем скорости 1 и 2 °C/мин примерно равны средней скорости нагрева при стационарном режиме с выдержками). Установили, что при измерениях в динамическом режиме со скоростями нагрева до 3 °C/мин кривые вязкости совпадают с данными измерений в стационарном режиме, а результаты термического анализа (экспериментальная установка) полностью согласуются с данными ДТА (установка STA 409). Для исследуемого сплава определяли также логарифмический декремент колебаний. По-видимому, и задержку роста декремента в начале плавления, и резкий спад при кристаллизации можно объяснить эффектом блокировки свободного течения жидкой компоненты расплава твердым остовом с большей температурой плавления.

Ключевые слова: логарифмический декремент; вязкость; плавление; кристаллизация; дифференциальный термический анализ; твердый дендритный каркас.

STUDY OF MELTING AND CRYSTALLIZATION OF Cu – P ALLOY USING A UNIVERSAL VACUUM VISCOMETER AND THERMAL ANALYSIS

© Vitaly M. Ananyin, Pavel V. Morokhov, Boris A. Kalin,
Roman S. Kuzmin, Oleg N. Sevryukov

National Research Nuclear University — MEPhI, Moscow, Russia; e-mail: muzavi36@mail.ru

Submitted November 14, 2017.

Methods of differential thermal analysis (DTA) and measurement of the melt viscosity are widely used in studying the properties of alloys at high temperatures. We have made an attempt to combine those two complementary methods of research. In contrast to the single-stranded Shvidkovskii viscometer, a bifilar suspension on two thermocouple wires is used in the proposed construction of the installation. The system based on the bifilar suspension provides using thermocouple in contact with the crucible with a sample, thus ensuring measurements of the crucible temperature like the measuring cell in DTA. The adjusting thermocouple located near the coil of a bifilar heater is used as a reference thermocouple. Since thermal analysis requires linear heating at a constant rate, and the viscosity is usually measured in a steady-state (steady-state) regime with long exposures at each measurement temperature, a series of dynamic viscosity determinations with a heating rate of 1, 2, 3 and 5 °C/min is carried out, the heating rates of 1 and 2 °C/min being approximately equal to the average heating rate under steady-state conditions. It is shown that when measuring in a dynamic mode at a heating rate up to 3 °C/min, the viscosity curves coincide with the measurement data in a steady-state mode, and the results of the thermal analysis (experimental setup) are consistent with the data of DTA (STA 409 setup). Results of measuring the logarithmic decrement of vibrations for Cu – 7.3% P alloy and data of thermal analysis are presented. Data of thermal analysis obtained on our experimental setup coincide completely with the DTA results obtained on a STA 409 unit. A model experiment carried out to explain the delay of growth of the logarithmic damping decrement at the beginning of melting and sharp decrease at the beginning of crystallization indicates to the effect of blocking free flow of the liquid melt component by the solid skeleton having a higher melting point.

Keywords: logarithmic decrement; viscosity; melting; crystallization; differential thermal analysis; solid dendrite skeleton.

Для изучения процессов, протекающих при плавлении и кристаллизации металлов и сплавов, широко применяют метод дифференциального термического анализа (ДТА), основанный на измерении разности температур двух кювет, одна из которых с исследуемым сплавом, а вторая — образец для сравнения. Результат использования ДТА — температурные интервалы полиморфных превращений и плавления-кристаллизации.

Принципиально иной подход, чувствительный к переходу твердое тело — жидкость и, следовательно, позволяющий изучать процессы плавления и кристаллизации, — метод затухающих крутильных колебаний тигля с анализируемым сплавом (метод измерения вязкости). Затухание колебаний тигля зависит от массы жидкости при плавлении образца, что дает возможность наблюдать процесс плавления вплоть до полного его завершения по увеличению вязкости (или логарифмического декремента) [1].

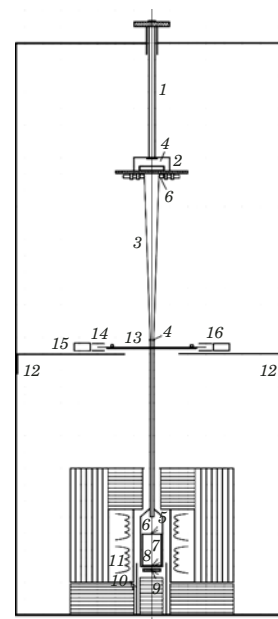
Цель работы — измерение вязкости расплава с одновременным проведением термического анализа образца.

Использовали установку (рис. 1), которая в отличие от вискозиметра Швидковского [2] включала бифилярный подвес, состоящий из двух термопарных проволок ВР-5/20 диаметром 0,1 мм [3, 4]. Прибор калибровали по вязкости дистил-

лированной воды и ацетона подбором параметров подвеса и коэффициента усиления ёмкостного датчика крутильных колебаний.

Бифилярный подвес позволял использовать термопару в контакте с тиглем, что обеспечивало измерение температуры дна тигля с исследуемым образцом (по аналогии с измерительной

Рис. 1. Схема установки (вискозиметра): 1 — шток вакуумного ввода; 2 — верхний узел подвеса с натяжными барабанами; 3 — нити бифилярного подвеса; 4 — нижний узел подвеса на керамическом штоке; 5 — молибденовая корзина для помещения тигля; 7 — проба; 6, 8 — термопары на крышке и дне тигля; 9, 10 — резервная и регулирующая термопары; 11 — двухсекционный бифилярный нагреватель; 12 — кронштейн датчика колебаний и системы раскочки; 13 — траверса; 14, 15 — обкладки датчика колебаний и катушка раскочки; 16 — эталонный груз



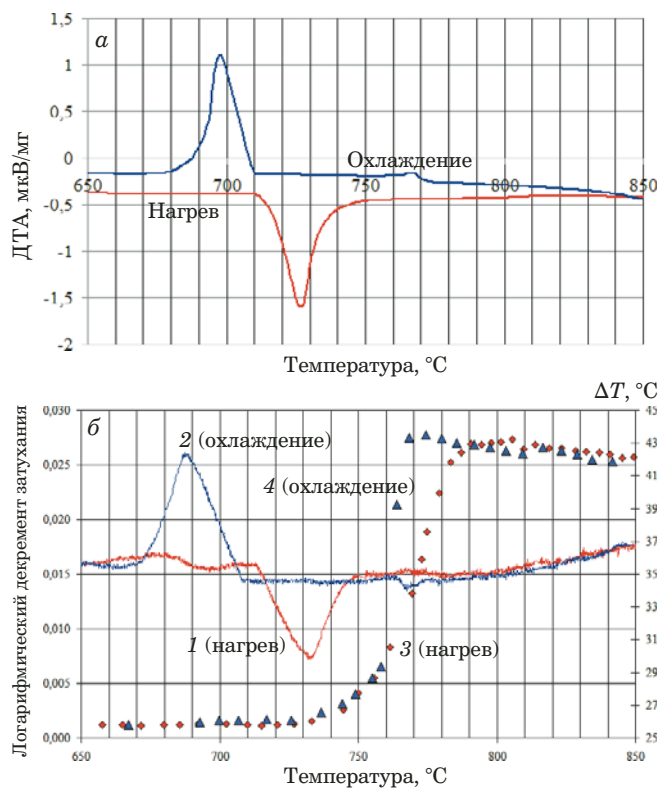


Рис. 2. Результат ДТА (а) и температурные зависимости логарифмического декремента и ΔT (б) для образцов доэвтектического сплава $\text{Cu} - 7,3\% \text{P}$

куветой в установках для ДТА). Термопарой сравнения служила регулирующая термопара, расположенная вблизи витка бифилярного нагревателя.

Исследовали образцы сплава $\text{Cu} - 7,3\% \text{P}$. При термическом анализе необходим линейный (с постоянной скоростью) нагрев образца, вязкость обычно измеряют в стационарном (равновесном) режиме с длительными выдержками при каждой температуре измерения. Это требует приведения пробы в состояние термодинамического равновесия, а также ее большой массы (10 г и более). Выполнили серию измерений вязкости со скоростями нагрева 1, 2, 3 и 5 °C/мин (причем скорости 1 и 2 °C/мин примерно равны средней скорости нагрева при стационарном режиме). Получили, что при измерениях в динамике со скоростями до 3 °C/мин кривые вязкости совпадают с результатами по классическому способу. Результаты обрабатывали с использованием специального программного обеспечения [4, 5].

Так как плавление и кристаллизация предполагают одновременное существование твердой и жидкой фаз (масса жидкости в каждый момент неизвестна, известна только полная масса пробы), расчет вязкости на начальном этапе плавления некорректен, поэтому определяли логарифмический декремент затухающих колебаний.

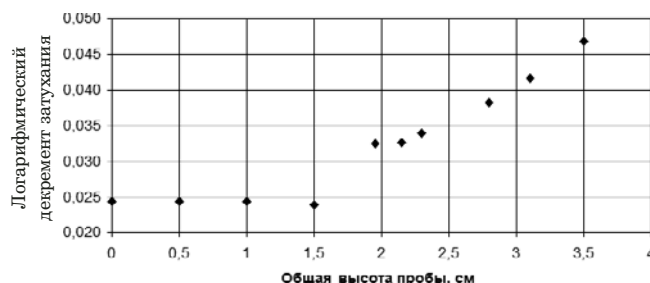


Рис. 3. Зависимость логарифмического декремента затухания колебаний от общей высоты пробы (вязкость воды соответствует табличному значению при данных условиях)

На рис. 2 представлены результаты ДТА (установка STA 409, масса образца — 0,024 г, скорость нагрева/охлаждения — 20 °C/мин), температурные зависимости логарифмического декремента затухания колебаний (кривые 3, 4) и разности температур тигля и регулирующей термопары (кривые 1, 2) (экспериментальная установка, масса образца — 5,83 г, скорости нагрева/охлаждения — 2/3 °C/мин).

Видно, что в случае ДТА (см. рис. 2, а) начало плавления эвтектической составляющей приходится примерно на 710 °C. Вместе с тем окончание плавления избыточного твердого раствора медь – фосфор явно не прослеживается. На кривой охлаждения хорошо видно начало кристаллизации твердого раствора (~772,5 °C) и эвтектики (709,8 °C).

На графиках декремента затухания колебаний тигля и разности температур (см. рис. 2, б) начала плавления и кристаллизации (ΔT) несколько смещены относительно результата по ДТА. Отметим, что их среднее значение совпадает с контрольным, а смещение обусловлено, скорее всего, большей массой образца. В остальном разность температур ведет себя аналогично классическому ДТА, причем при полном расплавлении пробы (судя по максимуму декремента) наклон кривой ΔT меняется.

Главное в температурном поведении зависимостей ΔT и декремента — начало роста декремента отстает от начала плавления, определяемого по графику ΔT . Изменение декремента затухания колебаний тигля целиком определяется наличием жидкой фазы. Колебания тигля приводят к межслойному трению в жидкости и соответствующей диссипации энергии крутильных колебаний. Чем больше жидкости, тем больше потери энергии и больше декремент затухания, что и наблюдаем при плавлении. Жидкость, находящаяся в междендритных промежутках, не приводит к диссипации энергии. Межслойное трение характерно только для «свободной» жидкости, что тре-

бует накопления определенного количества жидкой фазы и вызывает соответствующую задержку роста декремента затухания.

Аналогичный эффект имеет место и на кри-вых охлаждения. В переохлажденной жидкости начинается спонтанная кристаллизация избыточного твердого раствора медь – фосфор, что приводит к образованию связанной дендритной решетки, которая блокирует межслойное движение эвтектической жидкости. Соответственно, декремент резко уменьшается без какой-либо задержки относительно ΔT , фиксируя момент начала кристаллизации. Таким образом, количество эвтектической жидкости не меняется, но ее проявление блокирует образующийся твердый дендритный каркас.

Поведение декремента при нагреве обусловлено конкуренцией двух процессов: увеличением количества жидкой фазы (основной вклад в затухание) и снижением вязкости расплава вследствие нагрева. По завершении плавления остается только температурное снижение вязкости и, соответственно, декремента затухания, т.е. перегиб на кривой декремента с выходом на экспоненциальную зависимость указывает на температуру ликвидуса данного сплава.

Далее провели модельный опыт. В стеклянный цилиндрический тигель добавили пробу сухого песка высотой 1,6 см (масса 7,86 г), на дно тигля с помощью шприца — воду отдельными порциями. На рис. 3 приведены зависимости декремента колебаний от общей высоты пробы. Видно, что при добавлении воды декремент не увеличивается вплоть до полного смачивания песка по всей толщине. Затем он растет пропорционально толщине слоя воды над песком.

Таким образом, проведенные исследования показали, что существует принципиальная возможность проведения термического анализа одновременно с измерением вязкости на одной установке. Установили, что основные этапы плавления и кристаллизации доэвтектического сплава Cu – P (по кривым ΔT и логарифмическо-

го декремента затухания) взаимосвязаны. Наблюдаемую задержку роста логарифмического декремента затухания колебаний в начале плавления и резкий спад в начале кристаллизации, вероятно, можно объяснить эффектом блокировки свободного течения жидкой компоненты расплава твердым остовом с большей температурой плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морохов П. В., Ананьин В. М., Иванников А. А., Севрюков О. Н., Сучков А. Н. Эффект объемного расслоения расплава и его проявления в вискозиметрии и дифференциальном термическом анализе / Цветные металлы. 2014. № 12. С. 38 – 43.
2. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. — М.: Гостехиздат, 1955. — 206 с.
3. Пат. № 158198 РФ, МПК GOIN 11/00 (2006.01). Вакуумный высокотемпературный вискозиметр / Ананьин В. М., Морохов П. В., Севрюков О. Н. и др.; заявитель и патентообладатель ООО «МИФИ-АМЕТО», Национальный исследовательский ядерный университет — МИФИ. — № 2015142136; заявл. 05.10.2015; опубл. 20.12.2015. Бюл. № 35.
4. Корчагин О. Н., Калинин Б. А., Ананьин В. М. Аппаратно-программный комплекс для измерения характеристик затухающих колебаний / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 12. С. 38 – 42.
5. Boettinger W. J., Kattner U. R., Moon K. W., Perepezko J. H. DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing. — Washington, 2001. — 90 p.

REFERENCES

1. Morokhov P. V., Anan'in V. M., Ivannikov A. A., Sevryukov O. N., Suchkov A. N. Gravity-induced macro-segregation of melt and its effect on viscosity and differential thermal analysis / Tsvet. Met. 2014. N 12. P. 38 – 43 [in Russian].
2. Shvidkovsky E. G. Some questions of viscosity of the fused metals. — Moscow: Gostechizdat, 1955. — 206 p. [in Russian].
3. RF Pat. N 158198, MPK GOIN 11/00 (2006.01). Vacuum high-temperature viscometer / Anan'in V. M., Morokhov P. V., Sevryukov O. N., et al; applicant and owner LLC «MEPhi-AMETO», National Research Nuclear University — MEPHI. — N 2015142136; appl. 05.10.2015; publ. 20.12.2015. Bull. N 35 [in Russian].
4. Korchagin O. N., Kalin B. A., Anan'in V. M. Hardware-software complex for measurement of characteristics of fading fluctuations / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 12. P. 38 – 42 [in Russian].
5. Boettinger W. J., Kattner U. R., Moon K. W., Perepezko J. H. DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing. — Washington, 2001. — 90 p.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-38-41

УДК (UDC) 537.226.621.317

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО МАТЕРИАЛА

© **Виталий Петрович Крылов**

ОНПП «Технология» имени А. Г. Ромашина, г. Обнинск, Россия; e-mail: info@technologiya.ru

Статья поступила 6 февраля 2017 г.

Существующие теории гетерогенных сред описывают неоднородные материалы как естественные, так и искусственно синтезируемые структуры. В настоящее время все большее развитие получает синтез неоднородных многокомпонентных материалов с заданными электродинамическими свойствами, которые характеризуются магнитными и диэлектрическими проницаемостями. При моделировании многокомпонентной структуры в виде однородного материала с эффективной диэлектрической проницаемостью (без учета магнитных свойств) по разработанным моделям для компонент с известными диэлектрическими проницаемостями возникают погрешности при расчете коэффициента прохождения плоской волны через стенку обтекателя. В отличие от известных, описывающих статистически неоднородные среды только для одного электродинамического параметра, представленная электродинамическая модель для расчета эффективных магнитной и диэлектрической проницаемостей многокомпонентного материала основана на законах оптики. В ней используется возможность характеристики поляризованного материала суммарным дипольным моментом, возникающим под действием переменного поля, и выражении угла Брюстера в виде суммы углов поляризации, пропорциональных объемному содержанию компонент смеси.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость; антенный обтекатель; многокомпонентный материал; угол Брюстера.

MODELLING OF ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF MULTICOMPONENT MATERIAL

© **Vitalii P. Krylov**

A. G. Romashin ONPP «Tekhnologiya», Obninsk, Russia; e-mail: info@technologiya.ru

Submitted February 6, 2017.

Current theories of heterogeneous media consider non-uniform materials as natural and artificially synthesizable structures. Nowadays, synthesis of the non-uniform multicomponent materials with given electrodynamic properties and characterized by magnetic and dielectric permeability, is gaining increasing development. When modeling a multicomponent structure as a uniform material with effective dielectric permeability (ignoring the magnetic properties) using the developed models for the components with known dielectric permeability, the errors arise in calculation of the transmission coefficient of a plane wave through the antenna dome wall. We present a heuristic model based on the laws of optics which is intended for simultaneous determination of the effective magnetic and dielectric permeability of multicomponent material in contrast to known models describing statistically non-uniform media only for one electrodynamic parameter. The electrodynamic model developed for description of the effective magnetic and dielectric permeability of non-uniform material suggests a possibility of characterizing a polarized material with the total dipole moment arising in alternating field and expressing the Brewster angle as a the sum of the polarization angles proportional to volume content the mixture components.

Keywords: dielectric permeability; antenna dome; multicomponent material; Brewster angle.

Для создания материалов с заданными электромагнитными свойствами большое внимание уделяют синтезу неоднородных материалов. При решении задачи прохождения электромагнитной волны через многокомпонентный материал его представляют квазиоднородным с эффективной

диэлектрической проницаемостью, которую определяют по формулам, полученным с помощью различных моделей статистических нерегулярных сред [1 – 3]. Условия, применяемые при выводе формул расчета эффективной диэлектрической проницаемости смеси многоком-

понентного материала, имеют множество ограничений (рассматриваются только один параметр, например, диэлектрическая проницаемость, и преимущественно двухкомпонентные смеси) и не позволяют получить точные результаты.

Цель работы — разработка модели для расчета эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей многокомпонентного материала, основанной на основополагающих законах оптики.

В предлагаемой электродинамической модели поляризованный материал характеризуется суммой дипольных моментов, возникающих под действием переменного поля для каждой компоненты смеси [1].

На рис. 1 представлена схема прохождения электромагнитной волны через однородный слой материала.

Характерный угол падения, связывающий поляризационные и магнитно-диэлектрические свойства среды, — угол Брюстера. В случае плоской волны с вектором электрического поля, лежащим в плоскости падения, угол Брюстера

$$\alpha_{\parallel} = \operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\varepsilon_2(\varepsilon_2\mu_2 - \varepsilon_1\mu_1)}{\varepsilon_1(\varepsilon_2\mu_2 - \varepsilon_1\mu_1)}}, \quad (1)$$

где ε_2, μ_2 — диэлектрическая и магнитная проницаемости рассматриваемого однородного материала; ε_1, μ_1 — диэлектрическая и магнитная проницаемости воздушной среды, в которую помещен исследуемый материал.

Соответственно, в случае вектора электрического поля, перпендикулярного плоскости падения,

$$\alpha_{\perp} = \operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\mu_2(\varepsilon_1\mu_2 - \varepsilon_2\mu_1)}{\mu_1(\varepsilon_2\mu_2 - \varepsilon_1\mu_1)}}. \quad (2)$$

Если многокомпонентная смесь состоит из объемных весовых долей, то

$$1 = \sum_{i=1}^N p_i, \quad (3)$$

где p_i — объемная часть i -й компоненты; N — общее число компонент смеси.

С учетом электромагнитных свойств i -й компоненты в слое материала, расположенного в воздушной среде ($\varepsilon_1 = 1, \mu_1 = 1$), углы Брюстера составят

$$\alpha_{i\parallel} = \operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\varepsilon_i(\varepsilon_i - \mu_i)}{\varepsilon_i\mu_i - 1}}, \quad (4)$$

$$\alpha_{i\perp} = \operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\mu_i(\mu_i - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i\mu_i - 1}} \quad (5)$$

(ε_i, μ_i — диэлектрическая и магнитная проницаемости i -й компоненты материала) в случае плоской волны с вектором электрического поля, лежащим в плоскости падения и перпендикулярным ей.

С учетом электромагнитных свойств эффективной среды и условия (3) углы падения, соответствующие однородному материалу, для случая плоской волны с вектором электрического поля, лежащим в плоскости падения и перпендикулярным ей,

$$\alpha_{\text{эфф}\parallel} = \operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{эфф}}(\varepsilon_{\text{эфф}} - \mu_{\text{эфф}})}{\varepsilon_{\text{эфф}}\mu_{\text{эфф}} - 1}} = \sum_{i=1}^N p_i \alpha_{i\parallel}, \quad (6)$$

$$\alpha_{\text{эфф}\perp} = \operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\mu_{\text{эфф}}(\mu_{\text{эфф}} - \varepsilon_{\text{эфф}})}{\varepsilon_{\text{эфф}}\mu_{\text{эфф}} - 1}} = \sum_{i=1}^N p_i \alpha_{i\perp}, \quad (7)$$

где $\varepsilon_{\text{эфф}}, \mu_{\text{эфф}}$ — диэлектрическая и магнитная проницаемости, соответствующие однородному материалу, моделирующему многокомпонентную смесь.

Подставляя (4) и (5) в (6) и (7), получаем:

$$\operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{эфф}}(\varepsilon_{\text{эфф}} - \mu_{\text{эфф}})}{\varepsilon_{\text{эфф}}\mu_{\text{эфф}} - 1}} = \sum_{i=1}^N p_i \operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\varepsilon_i(\varepsilon_i - \mu_i)}{\varepsilon_i\mu_i - 1}}, \quad (8)$$

$$\operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\mu_{\text{эфф}}(\mu_{\text{эфф}} - \varepsilon_{\text{эфф}})}{\varepsilon_{\text{эфф}}\mu_{\text{эфф}} - 1}} = \sum_{i=1}^N p_i \operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\mu_i(\mu_i - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i\mu_i - 1}}. \quad (9)$$

Окончательно система уравнений для определения эффективных электромагнитных магнитно-диэлектрических параметров многокомпонентной смеси имеет вид:

$$\frac{\varepsilon_{\text{эфф}}(\varepsilon_{\text{эфф}} - \mu_{\text{эфф}})}{\varepsilon_{\text{эфф}}\mu_{\text{эфф}} - 1} = \operatorname{tg}^2 \left\{ \sum_{i=1}^N p_i \operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\varepsilon_i(\varepsilon_i - \mu_i)}{\varepsilon_i\mu_i - 1}} \right\}, \quad (10)$$

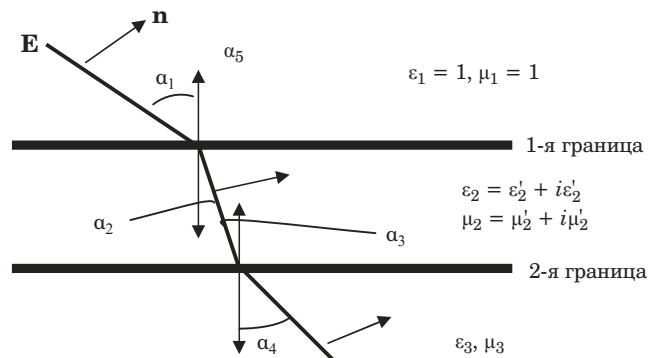


Рис. 1. Схема прохождения волны через плоский слой

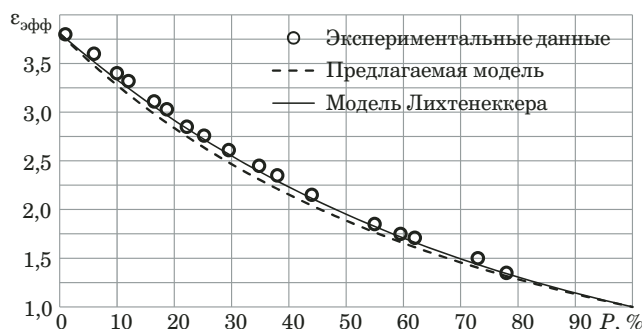


Рис. 2. Экспериментальная и расчетные зависимости диэлектрической проницаемости от пористости

$$\frac{\mu_{\text{эфф}}(\mu_{\text{эфф}} - \varepsilon_{\text{эфф}})}{\varepsilon_{\text{эфф}}\mu_{\text{эфф}} - 1} = \text{tg}^2 \left\{ \sum_{i=1}^N p_i \text{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\varepsilon_i(\varepsilon_i - \mu_i)}{\varepsilon_i\mu_i - 1}} \right\}. \quad (11)$$

Упростим уравнение (10) для многокомпонентной смеси диамагнитных диэлектриков при условии $\mu_{\text{эфф}} = \mu_i = 1$. Получим

$$\varepsilon_{\text{эфф}} = \text{tg}^2 \sum_{i=1}^N \frac{p_i}{\text{tg} \sqrt{\varepsilon_i}}. \quad (12)$$

По формуле (12) рассчитывали эффективную диэлектрическую проницаемость для применяемой в радиотехнических конструкциях обтекателей кварцевой керамики, представляя её как двухкомпонентный материал, состоящий из смеси аморфного кварцевого стекла (диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_1 = 3,81$) и воздушных пор ($\varepsilon_2 = 1,00058$). Полученные результаты сравнивали с расчетами эффективной диэлектрической проницаемости по формуле Лихтенеккера:

$$\varepsilon_{\text{эфф}} = \varepsilon_2^P \varepsilon_1^{1-P}, \quad (13)$$

где P — пористость материала характеризующая объемное содержание воздуха [3, 4].

Диаметр исследуемых образцов кварцевой керамики с различной пористостью в виде дисков составлял 49,5 мм. Диэлектрическую проницаемость образца, соответствующую эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{эфф}}$ из (12), как

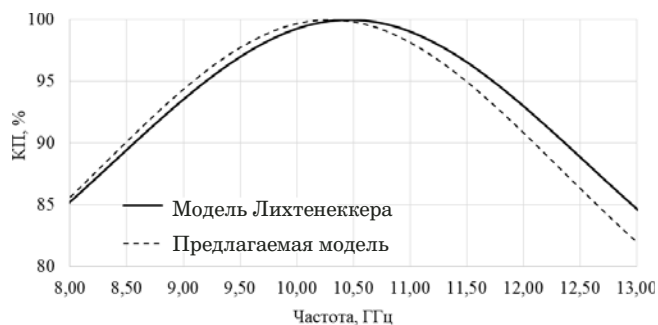


Рис. 3. Расчетные частотные зависимости коэффициента прохождения стенки обтекателя

интегральную величину, измеряли на сверхвысоких частотах в волноводном цилиндрическом резонаторе с волной H_{01} [5].

На рис. 2 представлены экспериментальные и расчетные зависимости диэлектрической проницаемости кварцевой керамики от пористости. Видно, что расчетные модельные зависимости имеют допустимое для практических расчетов отклонение от экспериментальных данных.

В таблице приведены экспериментальные и расчетные по моделям значения эффективной диэлектрической проницаемости многокомпонентной (число компонент больше двух) смеси на основе кварцевой ткани с алюмофосфатным связующим.

Расчетная $\varepsilon_{\text{эфф}}$ (модель Лихтенеккера) отличается от экспериментально измеренной величины на 3,3 %. Эффективная диэлектрическая проницаемость, рассчитанная по предлагаемой модели, находится в пределах погрешности измерения.

Влияние моделей представления многокомпонентного материала на точность определения радиотехнических характеристик системы антенна — обтекатель оценивали, рассчитывая частотную зависимость коэффициента прохождения (КП) плоской волны через стенку обтекателя матричным методом [6].

Результаты расчетов частотной зависимости КП плоской волны (вектор электрического поля перпендикулярен плоскости падения, падение

Экспериментальные и расчетные значения эффективной диэлектрической проницаемости композиционного многокомпонентного материала из кварцевой ткани с алюмофосфатным связующим

Компоненты материала	Плотность, г/см ³	Рассчитанная объемная часть, %	Диэлектрическая проницаемость	Эффективная диэлектрическая проницаемость		
				Экспериментальная	Модель Лихтенеккера	Предлагаемая модель
Смола кремнийорганическая	1,6	29,25	4,0	3,32 ± 0,05	3,21	3,32
Оксид алюминия (корунд)	4,0	6,3	9,0			
Кварцевая ткань	2,65	35	3,81			
Пористость (воздух)	0,0012928	35	1,00058			

волны на стенку обтекателя нормальное, толщина стенки $h = 8,00$ мм) представлены на рис. 3. Видно, что частотные зависимости КП носят резонансный характер, но максимумы сдвинуты друг относительно друга на $\Delta F = 200$ МГц, что для современных радиоэлектронных систем существенно.

Таким образом, при расчете КП системы антенна – обтекатель с использованием предлагаемой электродинамической модели на основе физической оптики поле на внутренней поверхности оболочки находят способом моделирования прохождения волны через бесконечную пластину, поэтому точность определения амплитуды и фазы прошедшего поля значительно влияет на точность расчетов выходных характеристик системы [7]. Электродинамическая модель не требует никаких ограничений и позволяет получить удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными не только для двухкомпонентных смесей. Совместным использованием формул (10) и (11) можно проводить вычисления и для многокомпонентных материалов (в отличие от известных моделей для расчетов только диамагнитных материалов, условно принимающих $\mu_{\text{эфф}} = 1$).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сканави Г. И.** Физика диэлектриков. Область слабых полей. — М., Л.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1949. — 500 с.

2. **Нетушил А. В.** Модели электрических полей в гетерогенных средах нерегулярных структур / Электричество. 1975. № 10. С. 1 – 8.
3. **Хиппель А. Р.** Диэлектрики и волны. — М.: Изд-во иностр. литературы, 1960. — 439 с.
4. **Суздальцев Е. И.** Свойства кварцевой керамики / Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 7 – 8. С. 21 – 34.
5. **Егоров В. Н.** Резонансные методы исследования диэлектриков на С.В.Ч. / Приборы и техника эксперимента. 2007. № 2. С. 5 – 38.
6. **Борн М., Вольф Э.** Основы оптики. — М.: Наука, 1973. — 720 с.
7. **Крылов В. П., Подольхов И. В., Ромашин В. Г.** Определение амплитуды трактовой волны приемной антенны в присутствии рассеивающего тела / Радиотехника. 2002. № 11. С. 41 – 44.

REFERENCES

1. **Skanavi G. I.** Physics of dielectrics. Area of weak fields. — Moscow, Leningrad: Gos. izd-vo tekhniko-teor. lit., 1949. — 500 p. [in Russian].
2. **Netushil A. V.** Models of electric fields in heterogeneous environments of irregular structures / Electricity. 1975. N 10. P. 1 – 8 [in Russian].
3. **Hippel A. R.** Dielectrics and waves. — Moscow: Izd-vo inostr. lit., 1960. — 439 p. [Russian translation].
4. **Suzdaltsev E. I.** Properties of quartz ceramics / Ogneupory Kvarts. Keram. 2009. N 7 – 8. P. 21 – 34 [in Russian].
5. **Egorov V. N.** Resonant methods of a research of dielectrics on S.H.F. / Pribory Tekhn. Éksper. 2007. N 2. P. 5 – 38 [in Russian].
6. **Bourne M., Wolf E.** Fundamentals of optics. — Moscow: Nauka, 1973. — 720 p. [Russian translation].
7. **Krylov V. P., Podolkhov I. V., Romashin V. G.** Determination of amplitude of a traktovy wave of the reception antenna in the presence of the disseminating body / Radiotekhnika. 2002. N 11. P. 41 – 44 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-42-46

УДК (UDC) 620.193

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-АГРЕССИВНЫХ АТМОСФЕР ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ*

© Владимир Ильич Вигдорович^{1,2}, Людмила Евгеньевна Цыганкова³,
Евгения Юрьевна Шель², Наталья Владимировна Шель²,
Лариса Геннадьевна Князева¹, Андрей Валерьевич Дорохов¹,
Александр Алексеевич Урядников³

¹ Всероссийский НИИ использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Россия;
e-mail: vits21@mail.ru

² Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия.

³ Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина, г. Тамбов, Россия.

Статья поступила 14 ноября 2017 г.

Предложен способ моделирования агрессивных атмосфер, необходимых для проведения испытаний в коррозионных средах, максимально приближенных к натурным. Способ позволяет моделировать воздушные атмосферы, содержащие газообразные стимуляторы коррозии (СК) как микрокомпоненты воздуха. Содержание СК в таких атмосферах (как отдельно, так и совместно) можно задавать и поддерживать на неизменном уровне в широких пределах как угодно долго. Метод базируется на учете уравнения Генри, характеризующего концентрацию растворенного газа в жидкой фазе как функцию его парциального давления в равновесной с ней газовой среде, и растворимости СК в воде в рассматриваемых условиях. Он прост в исполнении и не требует длительной специальной подготовки. Исследовали следующие СК: NH_3 , CO_2 и H_2S . Представлены экспериментальные результаты, характеризующие скорость коррозии углеродистой стали Ст3 и меди в присутствии в воздушной атмосфере одного или нескольких СК, а также данные по эффективности ряда летучих ингибиторов серии «ИФХАН».

Ключевые слова: способ; атмосфера; моделирование; стимуляторы коррозии; летучие ингибиторы; сталь; медь.

MODELING OF CORROSIVE ATMOSPHERES FOR EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF VOLATILE INHIBITORS

© Vladimir I. Vigdorovich^{1,2}, Ludmila E. Tsygankova³, Evgeniya Yu. Shel², Nataliya V. Shel², Larisa G. Knyazeva¹, Andrey V. Dorokhov¹, Aleksandr A. Uryadnikov³

¹ All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, Russia;
e-mail: vits21@mail.ru

² Tambov State Technical University, Tambov, Russia.

³ G. R. Derzhavin State University, Tambov, Russia.

Submitted November 14, 2017.

A method of modeling aggressive atmospheres used for different tests in corrosive environments close as possible to actual full-scale conditions is proposed. The method provides simulation of air atmospheres containing gaseous corrosion stimulants (CS) as microcomponents of air. The content of SCs in such atmospheres (both separately and together) can be set and maintained at an unchanged level within a wide range for as long as desired. The method is based on Henry's equation characterizing concentration of the gas dissolved in a liquid phase as a function of the gas partial pressure in the equilibrium gas medium with allowance for the solubility of the corrosion stimulants in water in conditions under consideration. The procedure is easy to use and does not require long special training. Samples of corrosion stimulants NH_3 , CO_2 , and H_2S are considered. Experimental results characterizing the corrosion rate of St3 carbon steel and copper with one or several CS simultaneously present in air atmosphere, as well as data on the efficiency of volatile inhibitors of "IFHAN" series under similar conditions are presented.

Keywords: method; atmosphere; modeling; corrosion stimulators; volatile inhibitors; steel; copper.

* Исследование выполнено при финансировании РНФ (проект № 18-16-00006).

Атмосферная коррозия металлов и сплавов часто протекает при наличии в воздухе стимуляторов коррозии (СК) (помимо кислорода), которыми могут выступать микрокомпоненты воздушной среды, в частности, SO_2 , H_2S , CO_2 , NH_3 . Они присутствуют в атмосфере вследствие, например, технологических процессов переработки сульфидов металлов (SO_2 и H_2S), работы животноводческих комплексов (NH_3 , CO_2 , H_2S). Причем по нормативам допустимые концентрации сероводорода и аммиака могут достигать 10 и 20 мг/м³ (концентрация CO_2 не нормируется) [1, 2].

Это приводит к высокой коррозионной агрессивности воздушной среды, особенно если относительная влажность воздуха (H) близка к 100 % [3]. Так, в присутствии в воздухе 0,3 % об. CO_2 ($H = 100$ %) скорость общей коррозии углеродистой стали Ст3 составляет 0,64 и 0,12 г/(м² · ч) в результате 240 и 530 ч воздействия среды соответственно. При замене CO_2 на H_2S (20 мг/м³) скорость снижается, оставаясь тем не менее значительной (0,03 и 0,02 г/(м² · ч) за те же промежутки времени коррозионного воздействия). Скорость коррозии меди в присутствии аммиака (30 мг/м³) составляет 0,05 г/(м² · ч) (за 240 ч воздействия) [4].

Совместное действие нескольких СК (например CO_2 и H_2S) приводит к тому, что на поверхности металла могут наблюдаться локальные поражения в виде питтингов (скорость коррозии стали Ст3 достигает 0,073 г/(м² · ч)), а скорость поражения меди возрастает в 3–4 раза.

Защита металлов от атмосферного воздействия достигается использованием летучих ингибиторов коррозии (ЛИК). Однако для предварительной лабораторной оценки их эффективности необходимо моделирование соответствующих условий протекания коррозии, так как присутствие ЛИК может вызывать и существенные негативные последствия [5].

Цель работы — разработка способа моделирования воздушной атмосферы, содержащей заданную равновесную концентрацию СК при 100 %-й относительной влажности.

Использовали закон Генри, из которого следует

$$C_i = Hg(p_i/p_0), \quad (1)$$

где C_i — концентрация растворенного в воде i -го СК; p_i и p_0 — парциальное давление i -го СК в газовой фазе и общее давление в системе (принимали равным $1,013 \cdot 10^5$ Па); Hg — константа Генри.

В табл. 1 приведены данные по влиянию температуры на растворимость в воде исследуемых стимуляторов атмосферной коррозии металлов

(величина их парциального давления составляла $1,013 \cdot 10^5$ Па) [6].

Пусть вещество — i -й компонент воздуха — эффективный СК. При этом объем герметичной емкости для коррозионных испытаний — V_0 , растворимость i -го СК в воде — q , удельная (приведенная к единице объема герметичной емкости) масса рассматриваемого СК в газовой фазе — m_0 (объемы выражены в м³, массы — в г). Тогда общая масса m_1 в газовой фазе емкости

$$m_1 = m_0(V_0 - V_1), \quad (2)$$

где V_1 — объем иных составляющих в емкости, необходимых для коррозионных испытаний.

В основную емкость V_0 установим дополнительную емкость V_2 , заполненную водой (объем V_2 учтен в V_1). В этом случае при парциальном давлении i -го СК $\sim 10^5$ Па его масса в жидкой водной фазе составит

$$m_2 = 10^{-4}qV_2.$$

Для i -го СК при его заданной равновесной концентрации число моль

$$n_{г.ф} = m_1(V_0 - V_1)/M,$$

где M — молярная масса i -го СК.

Молярный объем V_m газов при заданной температуре $T = 293$ К рассчитывали с использованием уравнения Менделеева – Клапейрона

$$p_{\Sigma}V_m = nRT,$$

где p_{Σ} — суммарное давление газов, входящих в состав воздуха; n — количество их моль; R — универсальная газовая постоянная.

Пусть $p_{\Sigma} = 10^5$ Па, а $n = 1$, тогда

$$V_m = RT/p = 0,024 \text{ м}^3.$$

Суммарное количество моль всех компонентов воздуха, находящихся в газовой фазе, составит

$$n_{\Sigma} = (V_0 - V_1)/0,024.$$

Таблица 1. Растворимость СК, г

СК	Температура, °C				
	0	10	20	30	40
NH_3	89,5	65,1	53,1	44,0	—
CO_2	0,335	0,232	0,169	0,125	0,097
H_2S	0,707	0,511	0,385	0,298	0,236
SO_2	22,8	16,2	11,3	7,8	5,4

Число моль i -го СК в газовой фазе

$$n_v = m_1(V_0 - V_1)/M.$$

Тогда для n_v/n_Σ имеем

$$n_v/n_\Sigma = 0,024m_0/M.$$

Учтем, что

$$p_1/p_0 = n_v/n_\Sigma.$$

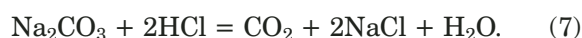
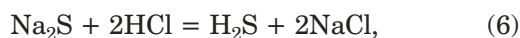
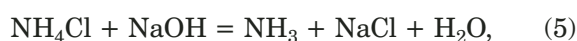
Масса i -го СК в газовой смеси (равновесное состояние) составит

$$m_3 = 2,4 \cdot 10^{-6} V_1 q m_0 / M. \quad (3)$$

Суммарную равновесную массу i -го СК в системе m_Σ находим суммированием (2) и (3):

$$m_\Sigma = m_0(V_0 - V_1) + 2,4 \cdot 10^{-6} V_1 q m_0 / M. \quad (4)$$

Зная m_Σ , ее легко синтезировать непосредственно в рассматриваемой системе, осуществив для получения каждого СК соответствующие реакции. В частности для NH_3 , CO_2 и H_2S они имеют вид:



Учитывая необходимую суммарную массу NH_3 , H_2S или CO_2 , по уравнениям (5) – (7) можно рассчитать количества исходных реагентов, вводимых в дополнительную емкость с водой.

Уравнения (1) – (3) позволяют моделировать атмосферу практически с любым СК в виде микросоставляющей воздуха. Достаточно лишь знать его растворимость в воде хотя бы при одном значении парциального давления вещества.

Далее при расчете в качестве СК использовали аммиак. Объем применяемой герметичной емкости — эксикатора — выбирали таким, чтобы после введения испытуемых образцов металлов и дополнительных емкостей с водой и летучим ингибитором ($V_{\text{емк}} \approx 15 - 20 \text{ см}^3$) объем газового пространства составлял $0,007 \text{ м}^3$. Расчет проводили при температуре 20°C (293 K) и суммарном давлении газов в эксикаторе 10^5 Па .

Величина $q(\text{NH}_3)_{20}$ составляет $53,1 \text{ г}$ (см. табл. 1). Равновесная концентрация аммиака — $0,020 \text{ г/м}^3$, что соответствует его предельно допустимой концентрации в атмосфере животноводческих комплексов [1]. Объем воды в дополнительной емкости, поглощающей NH_3 , — $0,0005 \text{ м}^3$.

Массы аммиака в газовой $m(\text{NH}_3)_{\text{г.ф}}$ и водной $m(\text{NH}_3)_{\text{в.ф}}$ фазах (после перехода его части в газовое пространство и установления равновесия при $p(\text{NH}_3) = 10^5 \text{ Па}$) составят

$$m(\text{NH}_3)_{\text{г.ф}} = 0,02 \cdot 0,007 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ г},$$

$$m(\text{NH}_3)_{\text{в.ф}} = 53,1 \cdot 5 = 265,5 \text{ г}.$$

Число моль аммиака в газовой фазе $n(\text{NH}_3)_{\text{г.ф}}$ после достижения равновесия

$$n(\text{NH}_3)_{\text{г.ф}} = 1,4 \cdot 10^{-4} / 17 = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль}.$$

Молярный объем аммиака при рассматриваемых условиях равен $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Очевидно, что суммарное количество моль газов в паровой фазе эксикатора

$$n_{\Sigma, \text{г.ф}} = 7 \cdot 10^{-3} / 2,4 \cdot 10^{-2} \approx 0,29 \text{ моль}.$$

Тогда отношение $n(\text{NH}_3)_{\text{г.ф}}/n_{\Sigma, \text{г.ф}}$ близко к $2,8 \cdot 10^{-5}$.

Необходимая масса аммиака в водной фазе $m(\text{NH}_3)_{\text{в.ф}}$ и его суммарная масса в системе $m(\text{NH}_3)_\Sigma$ составят

$$m(\text{NH}_3)_{\text{в.ф}} = 265,5 \cdot 2,8 \cdot 10^{-5} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

$$m(\text{NH}_3)_\Sigma = 1,4 \cdot 10^{-4} + 7,4 \cdot 10^{-3} \approx 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

Используя уравнение (6), рассчитывали необходимые массы NH_4Cl и NaOH , которые нужно ввести в водную фазу дополнительной емкости, чтобы синтезировать заданное количество аммиака. Так как расход исходных реагентов и получаемого вещества находится в соотношении моль на моль, требуемые массы хлорида аммония и гидроксида натрия составят $\sim 2,4 \cdot 10^{-2}$ и $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ г}$ соответственно.

Аналогично проводят расчеты и для других СК. При этом постулируется, что реакции (5) – (7) и любые другие, используемые для синтеза газов, протекают до конца.

Создав необходимую атмосферу в эксикаторе, проводили коррозионные испытания, для чего в герметичной емкости на капроновых нитях предварительно подвешивали заранее подготовленные и взвешенные металлические образцы. Затем устанавливали дополнительную емкость с водой или с ЛИК (в случае оценки их эффективности). ЛИК могут быть в виде жидкости или порошка с малым давлением насыщенного пара (в нашем случае $\sim 0,133 \text{ Па}$). Эксикатор закрывали притертой крышкой, которую герметизировали вакуумной смазкой либо любым другим подходящим герметиком.

Спустя заданное время испытуемые образцы извлекали, освобождали от продуктов коррозии,

сушили и взвешивали. Затем рассчитывали общую скорость коррозии металла [4, 5].

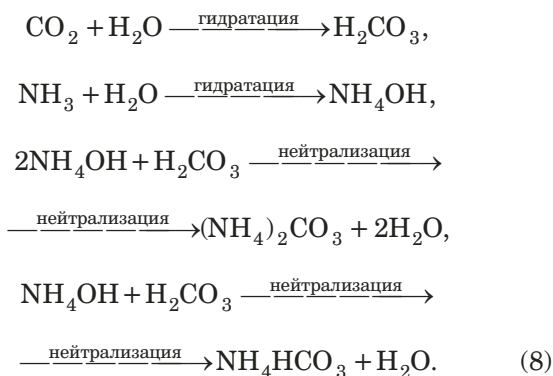
В табл. 2 представлены результаты оценки защиты от коррозии углеродистой стали Ст3 в присутствии ЛИК ИФХАН-112 и ИФХАН-118 в воздушных атмосферах ($H = 100 \%$, $T = 20^\circ\text{C}$), содержащих заданные концентрации СК: CO_2 — 0,3 % об., NH_3 и H_2S — 0,03 и 0,02 мг/л.

Защитное действие ЛИК Z оценивали как

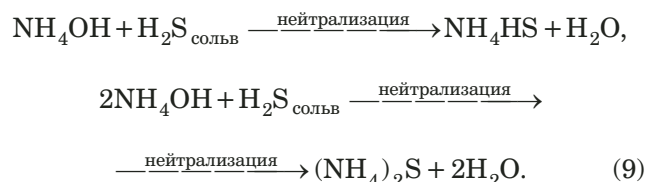
$$Z = 100 \frac{K_0 - K_{\text{инг}}}{K_0},$$

где K_0 и $K_{\text{инг}}$ — скорости общей коррозии стали Ст3 в отсутствие и присутствии ЛИК.

Вместе с тем предлагаемый способ не позволяет моделировать атмосферы, содержащие два или более СК, например, $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$ или даже все три вместе. В этом случае в эксикатор невозможно поместить две или более вспомогательные емкости с реагентами для синтеза и последующего введения СК в газообразную фазу, поскольку каждое из синтезируемых веществ будет неминуемо поглощаться раствором в соседней емкости. Так, CO_2 будет абсорбироваться раствором для получения NH_3 с протеканием следующих реакций:



Подобная ситуация будет наблюдаться и в случае бинарной системы H_2S и NH_3 , что приведет к исчезновению из газовой фазы обоих СК с образованием растворов солей, например,



В случае раздельного синтеза CO_2 , NH_3 и H_2S , чтобы предотвратить абсорбцию СК из газовой фазы смежными (соседними) составами, вспомогательные емкости с растворами располагают вне эксикатора, оборудуют шлангами с перекрывающими кранами или зажимами, которые затем вводят через отверстие в крышке в основную емкость, место ввода герметизируют. При этом в эксикатор с испытуемыми образцами металлов и ЛИК можно подавать попарно два любых СК [реакции (5) – (7)] либо все три СК одновременно. Алгоритм расчетов для синтеза массы каждого из СК с получением их заданных концентраций при этом не меняется. После подачи СК и установления равновесия (~ 1 ч) шланги перекрывают во избежание обратных потоков нежелательных продуктов абсорбции.

Максимальную относительную влажность в эксикаторе создают: 1) насыщением воздуха основной емкости парами воды, поставляемыми вспомогательными емкостями с реагентами для синтеза СК при неперекрываемых шлангах; 2) введением в эксикатор дополнительной емкости с 4 – 5 см³ H_2O . Как показывает опыт, второй подход дает более надежные результаты.

В табл. 3 приведены результаты оценки защитного действия ЛИК при одновременном присутствии в газовой фазе нескольких СК ($H \approx$

Таблица 2. Оценка защитного действия ЛИК для стали Ст3, %

Продолжительность коррозии, ч	ИФХАН-112			ИФХАН-118		
	CO_2	NH_3	H_2S	CO_2	NH_3	H_2S
240	~100	43	97	~100	43	95
528 (480 для среды с H_2S)	~100	61	96	~100	21	93

Таблица 3. Результаты оценки защитного действия ЛИК при коррозии стали Ст3 и меди, %

ЛИК	Атмосфера			
	$C(\text{CO}_2) = 0,6 \%$ об., $C(\text{H}_2\text{S}) = 30 \text{ мг/м}^3$		$C(\text{CO}_2) = 0,3 \%$ об., $C(\text{H}_2\text{S}) = 10 \text{ мг/м}^3$, $C(\text{NH}_3) = 20 \text{ мг/м}^3$	
	Ст3	Cu	Ст3	Cu
ИФХАН-112	83	<0 (стимулирование)	71	90
ИФХАН-114	94	75	94	95
ИФХАН-118	81	<0 (стимулирование)	89	88

$\approx 100\%$, продолжительность испытаний — 240 ч, $T = 20^\circ\text{C}$).

Таким образом, предложенный способ моделирования атмосферной коррозии в присутствии СК прост в реализации, дает возможность работать с различными СК независимо от их природы и концентрации. Однако с его помощью невозможно одновременно получать растворы, необходимые для электрохимических измерений. Но это можно компенсировать поляризационными измерениями в растворах с различной фиксированной концентрацией солей $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}]$, продуктов реакций (8) – (9), протекающих в фазовой пленке влаги, формирующейся на поверхности металла при $H \approx 100\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Онегов А. П., Ябустовский И. Ф., Черных В. И. Гигиена сельскохозяйственных животных. — М.: Колос, 1977. — 400 с.
2. Кузьмин В. Н., Федоренко В. Ф., Сазонов С. Н. Справочник фермера. — М.: Росинформагротех, 2013. — 616 с.
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В., Князева Л. Г., Зазуля А. Н. Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями (теория, практика, экологические аспекты). — М.: КАРТЭК, 2014. — 232 с.
4. Вигдорович В. И., Князева Л. Г., Зазуля А. Н., Дорохов А. В., Кузнецова Е. Г., Урядников А. А. Использование летучих ингибиторов типа «ИФХАН» для защиты стального оборудования в атмосфере животноводческих помеще-

ний / Российская сельскохозяйственная наука. 2017. № 1. С. 55 – 58.

5. Vigdorovich V. I., Knyazeva L. G., Zazulya A. N., Prokhorov V. D., Dorokhov A. V., Kuznetsova E. G., Uryadnikov A. A., Goncharova O. A. Suppression of Atmospheric Corrosion of Brass Using Volatile Inhibitors / Russian Agricultural Science 2017. Vol. 43. N 4. P. 342 – 346.
6. Перельман В. И. Краткий справочник химика. — М.: ГНТИ химической литературы, 1956. — 560 с.

REFERENCES

1. Onegov A. P., Yabustovskiy I. F., Chernykh V. I. Hygiene of farm animals. — Moscow: Kolos, 1977. — 400 p. [in Russian].
2. Kuzmin V. N., Fedorenko V. F., Sazonov S. N. Farmer's guide. — Moscow: Rosinformagrotekh, 2013. — 616 p. [in Russian].
3. Vigdorovich V. I., Tsygankova L. Ye., Shel N. V., Knyazeva L. G., Zazulya A. N. Protection of metals against atmospheric corrosion by oil coatings (theory, practice, environmental aspects). — Moscow: KARTEK, 2014. — 232 p. [in Russian].
4. Vigdorovich V. I., Knyazeva L. G., Zazulya A. N., Dorokhov A. V., Kuznetsova Ye. G., Uryadnikov A. A. The use of volatile inhibitors such as "IFHAN" for the protection of steel equipment in the atmosphere of livestock buildings / Ross. Sel'skokhoz. Nauka. 2017. N 1. P. 55 – 58 [in Russian].
5. Vigdorovich V. I., Knyazeva L. G., Zazulya A. N., Prokhorov V. D., Dorokhov A. V., Kuznetsova E. G., Uryadnikov A. A., Goncharova O. A. Suppression of Atmospheric Corrosion of Brass Using Volatile Inhibitors / Russian Agricultural Science 2017. Vol. 43. N 4. P. 342 – 346.
6. Perelman V. I. Quick reference book of the chemist. — Moscow: GNTI khimicheskoy literatury, 1956. — 560 p. [in Russian].

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

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-47-54

УДК (UDC) 620.191.32:624.014

**АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ УСТАЛОСТНЫХ ТРЕЩИН
В ПОДКРАНОВЫХ БАЛКАХ**© **Владимир Викторович Москвичев¹, Елена Анатольевна Чабан²**¹ Институт вычислительных технологий СО РАН, СКТБ «Наука», г. Красноярск, Россия; e-mail: krasn@ict.nsc.ru² Красноярский институт железнодорожного транспорта, филиал Иркутского государственного университета путей сообщения, г. Красноярск, Россия; e-mail: chaban_tm@mail.ru*Статья поступила 12 июля 2017 г.*

Представлены результаты анализа остаточного ресурса подкрановых балок с эксплуатационными дефектами, основой которого являются численные исследования напряженно-деформированного состояния, уравнения предельных состояний и кинетические зависимости развития усталостных трещин, сформулированные на базе критериев механики деформирования и разрушения. Высокий уровень износа основных производственных фондов инженерных сооружений и металлоконструкций, а также эксплуатация объектов в запроектных сроках способствуют возникновению аварийных ситуаций, вызванных накоплением повреждений. Исследовали подкрановые балки, эксплуатируемые в условиях аварийных ситуаций, обусловленных наличием усталостных трещин разной длины в наиболее опасных зонах стенки балок при эксцентричном приложении крановой нагрузки. По результатам проведенного численного эксперимента получены линии влияния интенсивности напряжений в вершинах трещин, возникающих в верхней зоне стенки при различных величинах эксцентриситета нагружения, обусловленного смещением рельса от вертикальной оси сечения балки. Установлена зависимость длины усталостной трещины и интенсивности напряжений в ее вершине от числа циклов нагружения балки. Для оценки несущей способности подкрановых балок, эксплуатируемых в условиях аварийных ситуаций, предложено использовать эффективные значения коэффициентов интенсивности напряжений, рассчитываемые для конкретных условий нагружения с учетом конструктивных особенностей балок, размеров возникших усталостных трещин и мест их расположения в подкрановой балке. По результатам проведенного анализа получены диаграммы, позволяющие прогнозировать остаточный ресурс подкрановой балки с трещиной. На основе традиционных методов расчета конструкций на циклическую трещиностойкость сформулирован и реализован алгоритм расчета индивидуального ресурса подкрановых балок, включающий обязательный анализ напряженно-деформированного состояния подкрановой балки с трещиной в верхней зоне стенки.

Ключевые слова: подкрановая балка; усталостная трещина; остаточный ресурс; коэффициент интенсивности напряжений; характеристики циклической трещиностойкости.

**ANALYSIS OF THE FATIGUE CRACKS DEVELOPMENT IN CRANE GIRDERS
AND ASSESSMENT OF THEIR RESIDUAL LIFE**© **Vladimir V. Moskvichev¹, Elena A. Chaban²**¹ Institute of Computational Technologies SB RAS, Krasnoyarsk Branch Office, Krasnoyarsk, Russia; e-mail: krasn@ict.nsc.ru² Krasnoyarsk Institute of railway transport, Irkutsk state University of railway communications branch, Krasnoyarsk, Russia; e-mail: chaban_tm@mail.ru*Submitted July 12, 2017.*

The results of analysis of the residual life of crane girders with operational defects based on numerical studies of the stress-strain state, equations of limiting states, and kinetic dependences of the fatigue crack development, based on the criteria of deformation and fracture mechanics are presented. High level of wear of the fixed capital assets of engineering constructions and metal structures as well as operation of the facilities in beyond-design-basis terms contribute to origination of the emergency situations caused by damage accumulation. Crane girders operated under emergency conditions due to the

fatigue cracks of different lengths present in the most dangerous zones of the beam wall with an eccentric application of crane load are studied. The results of the numerical experiment revealed the lines of tension intensity impact at the crack tip appeared at the upper zone of the wall at different values of the loading eccentricity attributed to the rail shift from the vertical axis of the beam. The dependence of the length of the fatigue crack and stress intensity in the crack tip on the number of load cycles of the beam is determined. To assess the bearing capacity of crane girders operated in emergency conditions, it is suggested to use the effective values of the stress intensity factors calculated for the specific loading conditions, taking into account the structural features of the beams, size of the fatigue cracks and their location in the crane girders. Proceeding from the results of analysis the diagrams which provide of the remaining residual life of crane girders with a crack are constructed. Using traditional methods of structure calculation for cyclic fracture toughness we developed and implemented the calculation algorithm for individual lifetime of the crane girders which includes the obligatory analysis of the stress-strain state of the crane girders with a crack at the upper zone of the wall.

Keywords: crane girder; fatigue crack; residual life; stress intensity factor; characteristics of cyclic crack resistance.

Результаты технического обследования подкрановых балок (ПБ) в цехах с тяжелым и весьма тяжелым режимами работы мостовых кранов показывают, что после 2 – 3 лет эксплуатации в верхних зонах стенки возникают продольные трещины усталостного характера значительной протяженности [1 – 7]. Появление первых трещин усталости в стенках ПБ фиксируется, как правило, при количестве циклов, соответствующем области малоциклового усталости. Нормами проектирования [8] предусмотрена проверка выносливости подкрановых конструкций, однако усталостные трещины возникают уже на ранней стадии их эксплуатации. Появление усталостных трещин — одна из причин классификации балок как неработоспособных, поскольку согласно действующим нормам эксплуатация конструкций с подобными повреждениями недопустима [9]. Безусловное выполнение данных требований приведет к массовому выводу ПБ из эксплуатации при сохранении ими несущей способности. В этой ситуации необходим дополнительный анализ остаточного ресурса ПБ с эксплуатационными дефектами. Основой такого анализа являются обязательные численные исследования напряженно-деформированного состояния (НДС), уравнения предельных состояний и кинетические зависимости развития усталостных трещин, сформулированные на базе критериев механики деформирования и разрушения [7, 10 – 12].

В верхней зоне стенки (ВЗС) ПБ при эксплуатации возникает сложное напряженное состояние, наиболее опасное с точки зрения усталости [12 – 15]. Возникающие в ВЗС при наличии эксцентриситета нагружения ПБ повышенные уровни нормальных и касательных напряжений являются основной причиной образования и начального развития усталостных трещин [14 – 16]. При этом реализуется достаточно сложный кинетический механизм развития трещины в условиях смешанной модели разрушения (нормальный

отрыв + поперечный сдвиг), для описания которого могут быть использованы как силовые, так и энергетические локальные критерии разрушения. Напряженное состояние в вершине трещины характеризуется коэффициентом интенсивности напряжений (КИН), а энергетические затраты при развитии трещин описываются величиной J -интеграла.

Детальный анализ напряженно-деформированных состояний рассматриваемых ПБ, включая деформирование расчетных моделей, расположение и размеры трещин, технологию конечно-элементного моделирования, схемы приложения нагрузок, представлен в [15, 16] для штатных и аварийных режимов эксплуатации.

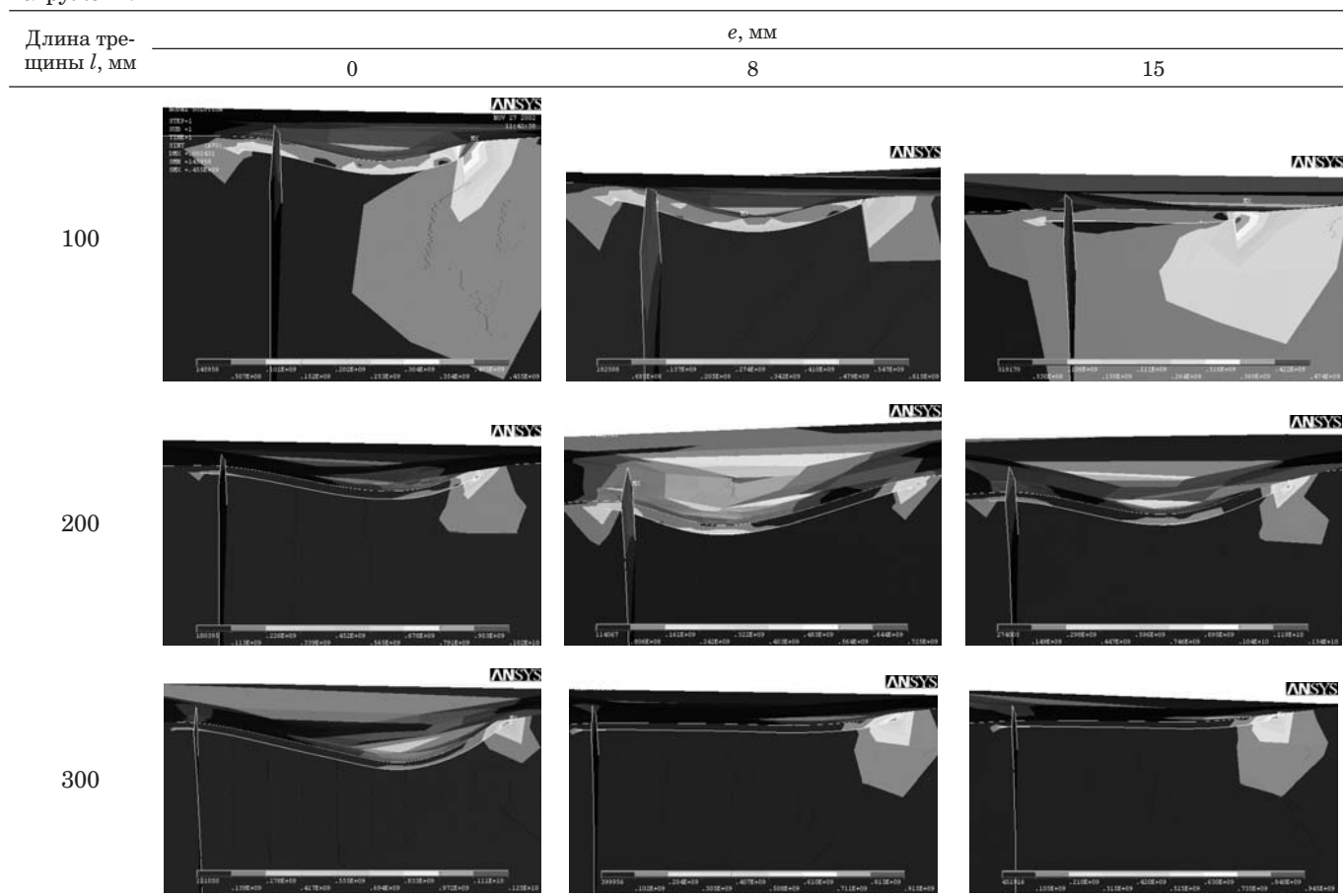
Для проведения расчетов несущей способности ПБ с трещинами предложено использовать эффективные (условные) значения КИН, определяющие взаимосвязь между интенсивностью напряжений в вершине трещины σ_i и длиной трещины l [15, 16]:

$$K_{ief} = \sigma_i \sqrt{\pi l}, \quad (1)$$

где K_{ief} — эффективное значение коэффициента интенсивности напряжений, учитывающее конечные размеры элемента конструкции и условия его нагружения; σ_i — значение интенсивности напряжений для рассматриваемой длины трещины l в ее вершине.

Условные величины КИН используют в концепции предела трещиностойкости [17], при определении коэффициентов интенсивности деформаций в упругопластической области [18], при анализе развития трещин в зонах концентрации напряжений [18, 19], при расчетах на трещиностойкость конструкций с большим запасом потенциальной энергии [20]. Такой подход расширяет возможности инженерного анализа несущей способности конструкций. В данном слу-

Поля интенсивности напряжений, возникающие в вершинах трещины при разных значениях эксцентриситета нагружения



Число циклов до разрушения

$$N_c = \frac{2}{(n-2)C\sigma_i^n} \left(\frac{1}{l_0^{(n-2)/2}} - \frac{1}{l_c^{(n-2)/2}} \right) \text{ при } n \neq 2,$$

$$N_c = \frac{1}{C\sigma_i^2} \ln \frac{l_c}{l_0} \text{ при } n = 2, \quad (4)$$

где l_0 и l_c — начальная и критическая длины трещин.

Методы экспериментального определения параметров диаграммы циклического разрушения, определяемых на образцах, в настоящее время достаточно отработаны, прошли практическую апробацию и отражены в нормативно-технических документах [26, 27].

Кинетика усталостных трещин в подкрановых балках. Возможности построения диаграммы циклического разрушения для подкрановых балок ограничены следующими причинами:

1) сложностями интерпретации и сопоставления с результатами, полученными на образцах в виде пластин в соответствии с требованиями [26, 27];

2) отсутствием прямых измерений кинетики усталостных трещин в подкрановых балках в процессе эксплуатации;

3) отсутствием необходимого объема модельных испытаний элементов подкрановых балок, в процессе которых измеряли рост трещин.

Для анализа кинетики усталостных трещин в ПБ использовали экспериментальные данные, полученные [28] при проведении циклических испытаний модельных ПБ с регистрацией числа циклов нагружения и размеров трещин. Обработку результатов проводили в соответствии с РД 50-345-82 [26].

Геометрические параметры экспериментальных и расчетных моделей сварных балок соответствовали шестиметровой типовой ПБ в масштабе 1:2 (рис. 1, а). Материал моделей — сталь С255 по ГОСТ 27772-88 (предел текучести $\sigma_T = 245 \text{ Н/мм}^2$; временное сопротивление $\sigma_B = 370 \text{ Н/мм}^2$; относительное удлинение $\delta = 25 \%$). Поясные швы выполняли полуавтоматической сваркой в среде углекислого газа сварочной проволокой Св08Г2 с катетом 6 мм. Сосредоточенное давление катков принимали равным 45 кН, рельс квадратного сечения — $25 \times 25 \text{ мм}$. При

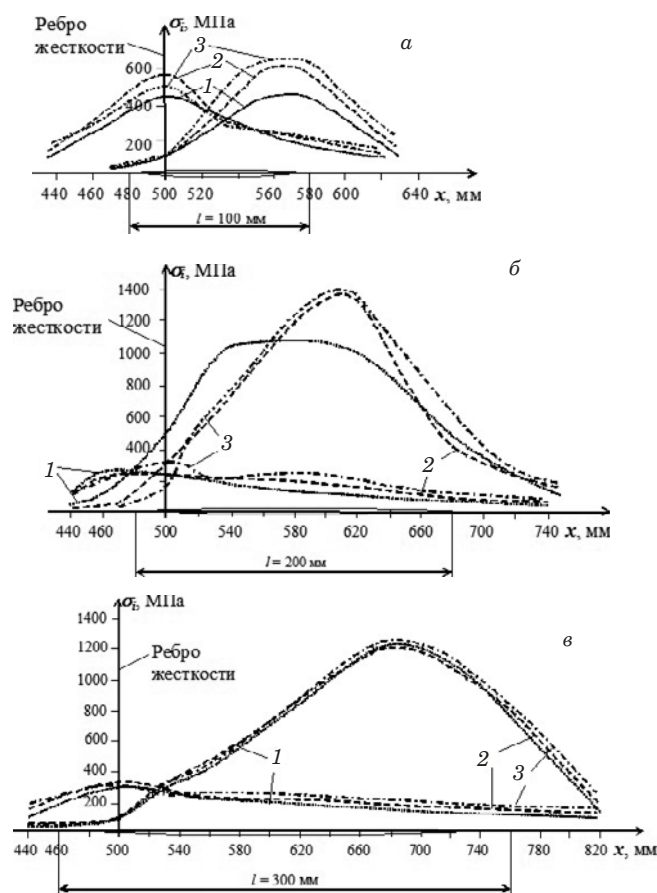


Рис. 2. Линии влияния интенсивности напряжения в вершинах трещин АСПБ-1 длиной l , равной 100 (а); 200 (б); 300 (в): 1 – 3 — e равно 0, 8, 15 мм соответственно

численном исследовании рассчитывали разрезную ПБ, при этом учитывали эффект распределения давления кранового рельса на ПБ по длине $l_{ef} = 64$ мм. Подкрановую балку последовательно статически нагружали в направлении от центра к ее опоре (рис. 1, б).

Исходные данные для определения скорости роста трещины: значения КИН K_{ief} , вычисленные по формуле (1) для рассматриваемой длины трещины l [15, 16]; соответствующее ей число циклов нагружения N . Значения K_{ief} определяли с использованием зависимостей $l - \sigma_i$, по которым находили максимальные σ_i , соответствующие длине трещины l . В данном случае рассматривали аварийную ситуацию (АСПБ), при которой усталостная трещина располагалась над ребром жесткости возле опорного отсека ПБ и имела продольное развитие в верхней зоне стенки балки в направлении ее секций. При создании расчетной модели поврежденной ПБ моделировали сквозную трещину в виде разреза в ВЗС балки заданных расположения и длины (см. рис. 1, б).

Значения интенсивности напряжений σ_i в вершинах трещины получены по результатам

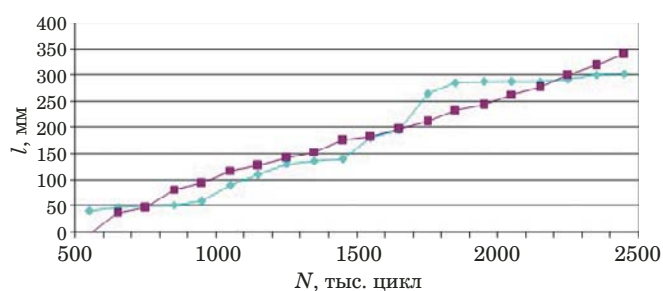


Рис. 3. Зависимость длины усталостной трещины от числа циклов нагружения: ■ — экспериментальные данные; — метод наименьших квадратов

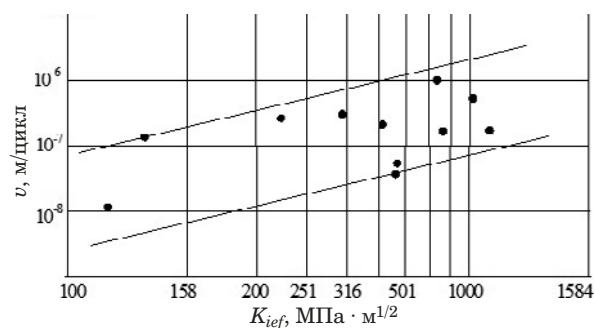


Рис. 4. Диаграмма усталостного разрушения

численного эксперимента, при котором ПБ нагружали с разными значениями эксцентриситета e , равного 0, 8, 15 мм относительно ее продольной оси [15, 16]. В таблице показаны поля интенсивности напряжений, возникающие в вершинах трещины при разных значениях эксцентриситета. На рис. 2 показаны полученные по результатам расчета линии влияния интенсивности напряжения в вершинах трещины для ее длин: $l_1 = 100$ мм; $l_2 = 200$ мм; $l_3 = 300$ мм.

Значения длины трещины l при каждом цикле нагружения ПБ N определяли по графику роста трещины при АСПБ (рис. 3), полученному в результате обработки данных натурного эксперимента, проведенного в лаборатории кафедры стальных конструкций НГАСУ [28]. Диаграмма циклического разрушения для трещины, развивающейся в верхней зоне стенки подкрановой балки, построена в координатах $v - K_{ief}$ (рис. 4).

Характеристики циклической трещиностойкости n и C , описывающие диаграмму усталостного разрушения, определяли в соответствии с требованиями [26, 27]. Для ПБ, в верхней зоне стенки которой в ходе эксплуатации развивается продольная усталостная трещина, характеристики трещиностойкости имеют следующие значения: $n = 2$; $C = 1,24 \cdot 10^{-12}$ (Па · м^{1/2})⁻ⁿ · м/цикл. Они коррелируют со значениями, определенными в ходе других экспериментов для данной марки стали [29].

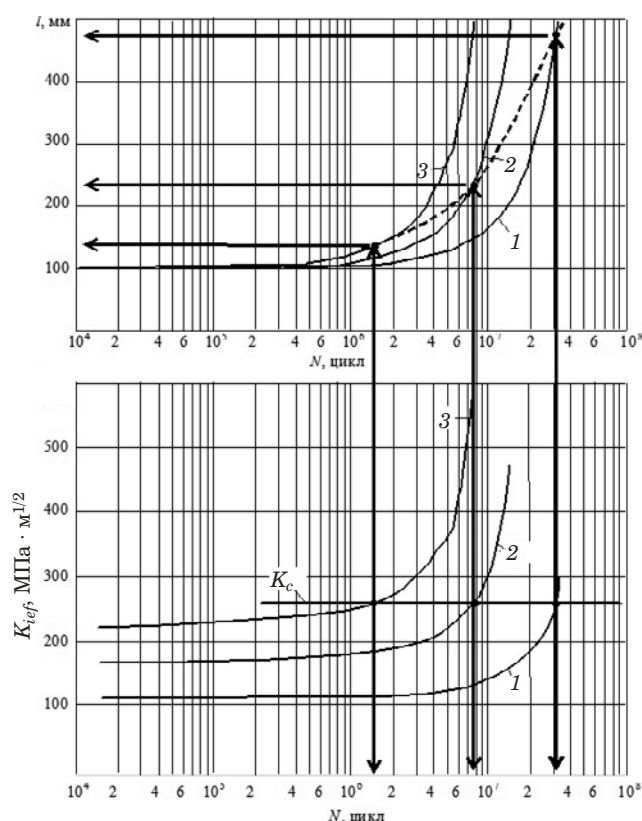


Рис. 5. Расчетные зависимости l и K_{ief} от N для подкрановой балки с трещиной $l_0 = 100$ мм при σ_i , равных 200 (1), 300 (2), 400 МПа (3) и эксцентриситете e , равном 0 (1), 8 (2), 15 мм (3)

Оценка остаточного ресурса. Поскольку параметры C и n , полученные при совместной обработке натурного и численного экспериментов, являются характеристиками материала и условий нагружения элемента конструкции, то их значения можно использовать при расчете остаточного ресурса подкрановых балок других типоразмеров и при других эксцентриситетах нагружения при реализации рассмотренной аварийной ситуации — развитие усталостной трещины в верхней зоне стенки в области ребра жесткости, ближайшего к опорному отсеку.

На основе формул (1) и (4) установили связь между эффективным коэффициентом интенсивности напряжений K_{ief} числом циклов нагружения N , уровнем нагруженности σ_i и длиной трещины:

$$K_{ief} = F(N, \sigma_i, l, C, n). \quad (5)$$

Это позволило получить расчетные зависимости $l - N$ и $K_{ief} - N$ при $l_0 = 100$ мм и максимальных уровнях σ_i , равных 200, 300, 400 МПа (рис. 5), возникающих при различных эксцентриситетах нагружения e (0, 8, 15 мм). Согласно полученным зависимостям при увеличении интенсивности напряжений в вершине трещины

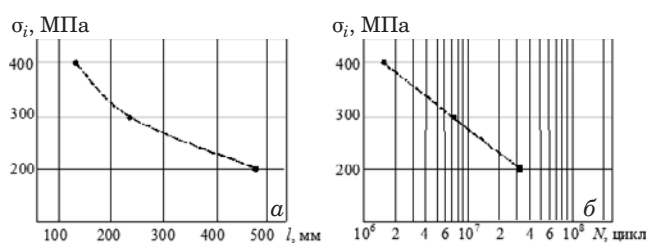


Рис. 6. Зависимости интенсивности напряжений в вершине трещины от критической длины трещины (а) и числа циклов нагружения (б)

уменьшается количество циклов нагружения до разрушения. Повышение уровня интенсивности напряжений в вершине трещины происходит при увеличении эксцентриситета нагружения, т.е. наличие эксцентриситета нагружения ПБ способствует возникновению отказа при длине усталостной трещины, гораздо меньшей, чем при его отсутствии. В вершине усталостной трещины первоначальной длины 100 мм при наличии эксцентриситета нагружения $e = 15$ мм возникает интенсивность напряжений порядка 400 МПа, что резко снижает долговечность ПБ по сравнению с той, что не имеет эксцентриситета нагружения. Увеличение эксцентриситета нагружения ПБ ведет к ускоренному развитию аварийной ситуации с резким падением несущей способности ПБ более чем на порядок по числу циклов нагружения. Усталостная долговечность ПБ, как правило, зависит от эксцентриситета нагружения, длины усталостной трещины, уровня интенсивности напряжений в вершине трещины.

Если уровень роста K_{ief} ограничить некоторым критическим значением КИН K_c , то можно определить критическое число циклов нагружения и длину трещины (см. рис. 5). Для исследованной стали $K_c = 280$ МПа $\cdot$ м^{1/2}. При понижении интенсивности напряжений в вершине трещины критическая длина трещины и число циклов нагружения увеличиваются (рис. 6).

Алгоритм оценки остаточного ресурса ПБ включает следующие этапы: 1) техническое освидетельствование балок, в ходе которого выявляют основные дефекты и повреждения, а также их местоположение в конструкции [7]; 2) расчет НДС ПБ с учетом выявленных в ней повреждений — усталостных трещин (результат расчета — построение по длине балки линий влияния интенсивности напряжений и определение интенсивности напряжений σ_i в вершинах трещин [15, 16]); 3) определение эффективных значений КИН K_{ief} по формуле (1) и N по формуле (4) с использованием максимальных значений интенсивности напряжений, возникающих в вершине трещин; 4) построение зависимостей $l - N$ и $K_{ief} - N$, по которым определяют либо предель-

ную длину трещины, либо количество циклов нагружения балки до полной потери ее несущей способности (результат — заключение о сроках дальнейшей эксплуатации, усилении или замене ПБ).

Таким образом, для оценки несущей способности подкрановых балок в аварийных ситуациях предложено использовать эффективные значения коэффициентов интенсивности напряжений, рассчитываемые по максимальным величинам интенсивности напряжений в вершинах трещин для конкретных условий нагружения с учетом конструктивных особенностей, размеров трещин и мест их расположения в подкрановой балке.

На основе традиционных методов расчета конструкций на циклическую трещиностойкость сформулирован и реализован алгоритм расчета индивидуального ресурса подкрановых балок, включающий анализ напряженно-деформированного состояния подкрановой балки с трещиной для расчета эффективных значений коэффициентов интенсивности напряжений и построение кинетических зависимостей для скоростей роста трещин.

ЛИТЕРАТУРА

- Балдин В. А. О причинах преждевременного выхода из строя подкрановых балок и вопросы их улучшения их конструкции / Промышленное строительство. 1966. № 10. С. 20 – 22.
- Кикин А. И., Эглескалн Ю. С. Результаты обследования подкрановых конструкций, запроектированных по действующим нормам / Промышленное строительство. 1968. № 12. С. 38 – 39.
- Беляев Б. И., Корниенко В. С. Причины аварий стальных конструкций и способы их устранения — М.: Стройиздат, 1986. — 67 с.
- Фын Сю-Цзюнь, Линь Синь-Шань, Фан Тиан. Исследование усталостных повреждений верхней зоны стенок стальных подкрановых балок / Промышленное и гражданское строительство. 1994. № 11 – 12. С. 33 – 35.
- Артюхов В. Н., Щербаков Е. А., Горницкий В. М., Шнейдеров Г. Р. О состоянии подкрановых конструкций корпуса конверторного производства ОАО «Северсталь» / Промышленное и гражданское строительство. 2001. № 6. С. 31 – 34.
- Складнев А. И., Сердюк В. В. Усталостная долговечность и мера повреждаемости верхней зоны стенки сварных подкрановых балок / Безопасность труда в промышленности. 2004. № 11. С. 34 – 36.
- Закревский М. П., Москвичев В. В., Котельников В. С., Черняев А. П., Чабан Е. А. Анализ предельных состояний подкрановых балок / Безопасность труда в промышленности. 2004. № 3. С. 31 – 33.
- СНиП II-23-81*. Стальные конструкции / Госстрой СССР. — М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1990. — 96 с.
- РД 10-138-97. Комплексное обследование крановых путей грузоподъемных машин. Ч. 1. Общие положения. Методические указания. — М.: НПО ОБТ, 1998. — 36 с.
- Крылов И. И., Тарасевич В. В. Живучесть эксплуатируемых сварных подкрановых балок с усталостными повреждениями / Изв. вузов. Строительство. 1998. № 2. С. 17 – 25.
- Чабан Е. А., Пылюк А. Н. Оценка ресурса подкрановых балок по данным технической диагностики / Труды научных мероприятий. Природно-техногенная безопасность Сибири: В 2-х т. Т. 2. Проблемы защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций. Проблемы промышленной безопасности. — Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2001. С. 300 – 303.
- Сергеев А. В., Шафрай С. Д. Влияние особенностей напряженного состояния в подкрановых балках на их прочность и выносливость / Изв. вузов. Строительство. 1997. № 7. С. 9 – 12.
- Васюта Б. Н. К вопросу об определении напряжений в стенке от местного кручения пояса балки / Изв. вузов. Строительство. 2006. № 3 – 4. С. 12 – 17.
- Тимашев С. А. Инфраструктуры. Ч. 1. Надежность. Долговечность. — Екатеринбург: Изд. НИСО УрО РАН, 2016. — 530 с.
- Москвичев В. В., Чабан Е. А. Исследование напряженно-деформированного состояния подкрановых балок в штатных режимах эксплуатации / Журнал СФУ. Техника и технологии. 2016. № 4. С. 572 – 584.
- Москвичев В. В., Чабан Е. А. Исследование напряженно-деформированного состояния подкрановых балок в условиях аварийных ситуаций / Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. 2016. № 5. С. 3 – 15.
- Партон В. З., Морозов Е. М. Механика упругопластического разрушения. — М.: Наука, 1985. — 504 с.
- Махутов Н. А. Деформационные критерии разрушения и расчет элементов конструкций на прочность. — М.: Машиностроение, 1981. — 272 с.
- Махутов Н. А., Москвичев В. В., Козлов А. Г., Сухорук С. В. Расчет на трещиностойкость плоских элементов конструкций с использованием J -интеграла. Сообщение 1. Обоснование метода. Сообщение 2. Учет концентрации напряжений / Проблемы прочности. 1988. № 8. С. 3 – 14.
- Махутов Н. А., Лыглаев А. В., Большаков А. М. Хладоустойчивость (метод инженерной оценки). — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. — 195 с.
- Коцаньда С. Усталостное разрушение металлов — М.: Металлургия, 1976. — 456 с.
- Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения. — М.: Наука, 1974. — 640 с.
- Ларионов В. В. Исследование работы строительных конструкций в условиях малоциклового нагружения: автореф. дис. ... докт. техн. наук. — М., 1979. — 40 с.
- Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пособие в 4-х т. Т. 4. Усталость и циклическая трещиностойкость конструкционных материалов. — Киев: Наукова думка, 1990. — 679 с.
- Трошенко В. Т., Покровский В. В., Прокопенко А. В. Трещиностойкость металлов при циклическом нагружении. — Киев: Наукова думка, 1987. — 256 с.
- РД 50-345-82. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при циклическом нагружении. — М.: Изд-во стандартов, 1983. — 95 с.
- Механика катастроф. Определение характеристик трещиностойкости конструкционных материалов. Методические рекомендации. — М.: МИБ СТС, 1995. — 360 с.
- Васюта Б. Н. Некоторые особенности развития усталостных трещин в верхней зоне стенки сварных подкрановых балок / Изв. вузов. 2003. № 10. С. 4 – 13.
- Москвичев В. В., Махутов Н. А., Черняев А. П. и др. Трещиностойкость и механические свойства конструкционных материалов технических систем. — Новосибирск: Наука, 2002. — 334 с.

REFERENCES

- Baldin V. A. The reasons of premature failure of the crane beams and their improve their design / Promyshl. Stroit. 1966. N 10. P 20 – 22 [in Russian].
- Kikin A. I., Egleskaln Yu. S. The results of the survey of the crane structures designed according to current regulations / Promyshl. Stroit. 1968. N 12. P 38 – 39 [in Russian].
- Belayev B. I., Korniyenko V. S. Causes of accidents of steel structures and methods of their elimination. — Moscow: Stroizdat, 1986. — 67 p. [in Russian].

4. **Fyn Su-Tsun, Lin Sin-Shan, Fan-Tian.** A study of the fatigue damage of the upper zone of the walls of steel crane beams / *Promyshl. Grazhd. Stroit.* 1994. N 11 – 12. P. 33 – 35 [in Russian].
5. **Artyukhov V. N., Shcherbakov E. A., Goritskiy V. M., Shneyderov G. R.** About the condition of crane structures housing BOF production of JSC “Severstal” / *Promyshl. Grazhd. Stroit.* 2001. N 6. P. 31 – 34 [in Russian].
6. **Skladnev A. I., Serduk V. V.** Fatigue life and the measure of damage to the upper zone of the wall of welded crane beams / *Bezopasn. Truda Promyshl.* 2004. N 11. P. 34 – 36 [in Russian].
7. **Zakrevskiy M. P., Moskvichev V. V., Kotelnikov V. S., Chernayev A. P., Chaban E. A.** Analysis of limit states of the crane beams / *Bezopasn. Truda Promyshl.* 2004. N 3. P. 31 – 33 [in Russian].
8. **SNiP II-23-81*.** Steel construction / Gosstroy SSSR. — Moscow: ZITP Gosstroya SSSR, 1990. — 96 p. [in Russian].
9. **RD 10-138-97.** Thorough Inspection of Rail Crane Tracks of Hoisting Machinery. Part 1. General Provisions — Procedural Guidelines. — Moscow: NPO OBT, 1998. — 36 p. [in Russian].
10. **Krylov I. I., Tarasevich V. V.** The persistence of exploited welded crane beams with fatigue damage / *Izv. Vuzov. Stroit.* 1998. N 2. P. 17 – 25 [in Russian].
11. **Chaban E. A., Tsypluk A. N.** Assessment of service life of crane beams according to technical diagnostics / *Proceedings of scientific events. Natural and technogenic security of Siberia: In 2 volumes. Volp 2. Problems of protection of the population and territories from emergency situations. Problems of industrial safety.* — Krasnoyarsk: IPZ KGTU, 2001. P. 300 – 303 [in Russian].
12. **Sergeyev A. V., Shafaray S. D.** The influence of the stress state in the beams of the crane in their strength and endurance / *Izv. Vuzov. Stroit.* 1997. N 7. P. 9 – 12 [in Russian].
13. **Vasyuta B. N.** To the question about the determination of stresses in the wall of the local torsion of beams belt / *Izv. Vuzov. Stroit.* 2006. N 3 – 4. P. 12 – 17 [in Russian].
14. **Timashev S. A.** Infrastructure. Part 1. Reliability. Durability. — Yekaterinburg: Izd. NISO UrO RAN, 2016. — 530 p. [in Russian].
15. **Moskvichev V. V., Chaban E. A.** Investigation of the stress-strain state of crane beams in normal operating modes / *Zh. SFU. Tekh. Tekhnol.* 2016. N 4. P. 572 – 584 [in Russian].
16. **Moskvichev V. V., Chaban E. A.** Investigation of the stress-strain state of crane beams in the conditions of emergency situations / *Probl. Bezopasn. Chrezvych. Sit.* 2016. N 5. P. 3 – 15 [in Russian].
17. **Parton V. Z., Morozov E. M.** Mechanics of elastic-plastic fracture. — Moscow: Nauka, 1985. — 504 p. [in Russian].
18. **Makhutov N. A.** Deformation criteria of destruction and calculation of construction elements for durability. — Moscow: Mashinostroenie, 1981. — 272 p. [in Russian].
19. **Makhutov N. A., Moskvichev V. V., Kozlov A. G., Sukhorukov S. V.** Calculation for crack resistance of plane structural elements using the *J*-integral. Message 1. Justification of the method. Message 2. Account of stress concentration / *Probl. Prochn.* 1988. N 8. P. 3 – 14 [in Russian].
20. **Makhutov N. A., Lyglayev A. V., Bol'shakov A. M.** Cold resistance. Engineering evaluation method. — Novosibirsk: Izd. SO RAN, 2011. — 195 p. [in Russian].
21. **Kotsan'da S.** Fatigue failure of metals. — Moscow: Metallurgiya, 1976. — 456 p. [in Russian].
22. **Cherepanov G. P.** Mechanics of brittle fracture. — Moscow: Nauka, 1974. — 640 p. [in Russian].
23. **Larionov V. V.** The study of the building structures work under the conditions of low cycle loading: author's abstract of Doctoral thesis. — Moscow, 1979. — 40 p. [in Russian].
24. **Fracture mechanics and strength of materials: Ref. the manual.** In 4 vols. Vol. 4. Fatigue and cyclic crack resistance of structural materials. — Kiev: Nauk. dumka, 1990. — 679 p. [in Russian].
25. **Troshenko V. T., Pokrovskiy V. V., Prokopenko A. V.** The fracture toughness of metals under cyclic loading. — Kiev: Naukova dumka, 1987. — 256 p. [in Russian].
26. **RD 50-345-82.** Methodology instructions. Calculations and strength tests. Methods of mechanical testing of metals. The determination of crack resistance characteristics (fracture toughness) under cyclic loading. — Moscow: Izd. standartov, 1983. — 95 p. [in Russian].
27. **The mechanics of disasters. Determination of characteristics of crack resistance of structural materials. Guidelines.** — Moscow: MIB STS, 1995. — 360 p. [in Russian].
28. **Vasyuta B. N.** Some peculiarities of the development of fatigue cracks in the wall upper zone of welded crane girders / *Izv. vuzov.* 2003. N 10. P. 4 – 13.
29. **Moskvichev V. V., Makhutov N. A., Chernyaev A. P., et al.** Fracture toughness and mechanical properties of structural materials technical systems. — Novosibirsk: Nauka, 2002. — 334 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-55-61

УДК (UDC) 620.179.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СПЛАВА НА РЕЗУЛЬТАТЫ МАГНИТНОГО КОНТРОЛЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛА

© Ринат Васикович Загидулин, Тимур Ринатович Загидулин,
Кирилл Олегович Осипов

ООО «НТЦ «Спектр», ОП ООО «Интерюнис», Уфа, Россия; e-mail: doctech.zagrv@post.com

Статья поступила 12 октября 2017 г.

Исследовано влияние изменения химического состава и структуры металла конструкционных сталей на результаты магнитного контроля напряженно-деформированного состояния металла по напряженности поля остаточной намагниченности. Показано, что в области с существенными изменениями структуры и химического состава при магнитном контроле выявляются изменения напряженного состояния металла. Этот подход предусматривает контроль электропроводности металла, весьма чувствительный к изменению структуры, фазового и химического составов конструкционной стали. В области существенных изменений электропроводности металла предусмотрено проведение дополнительных экспериментальных исследований, включающих оптическую металлографию и рентгеновский спектральный анализ образцов металла, результаты которых анализируют в совокупности с полученными данными магнитного контроля напряженного состояния металла. Это позволяет установить причину возникновения напряженного состояния металла в локальной области стального изделия, что важно при технической экспертизе стальных изделий и элементов металлоконструкций. Экспериментально установлено, что существенное увеличение углерода в химическом составе конструкционной стали приводит к изменению электрических и магнитных параметров, однако практически не сказывается на магнитоупругой чувствительности напряженности поля остаточной намагниченности металла, что согласуется с теоретическими формулами. Предположено, что данное обстоятельство справедливо также для постоянных и случайных примесей в химическом составе стали, если изменение их содержания существенно не влияет на магнитоупругую чувствительность напряженности поля остаточной намагниченности металла.

Ключевые слова: напряженно-деформированное состояние металла; эффективное механическое напряжение; индикатор механического напряжения металла; химический состав стали; магнитоупругая чувствительность; магнитные параметры; напряженность поля остаточной намагниченности металла.

THE EFFECT OF STRUCTURE AND ELEMENTAL COMPOSITION OF THE ALLOY ON THE RESULTS OF MAGNETIC CONTROL OF THE STRESS-STRAIN STATE OF METAL

© Rinat V. Zagidulin, Timur R. Zagidulin, Kirill O. Osipov

LLC "Scientific and Technical Center "Spector", "Interunis" Individual Department LLC, Ufa, Russia;
e-mail: doctech.zagrv@post.com

Submitted October 12, 2017.

The effect of changes in the chemical composition and structure of structural steel on the results of magnetic control of the stress-strain state of the metal is studied using data on the field strength of the residual magnetization. It is shown that data of magnetic control reveal changes in the stress-strain state of the metal in the region with significant changes in the structure and chemical composition. This approach is based on the control of the electrical conductivity of the metal, which is highly sensitive to changes in the structure, phase and chemical composition of structural steel. In the field of significant changes in the electrical conductivity of the metal, additional experimental studies should be carried out, including optical metallography and X-ray spectral analysis of metal samples, the results of which are analyzed in combination with the obtained data of magnetic control of the stress-strain state of the metal and thus determine the reason for the origin of the stress state in the local area of the steel product, which is important in the technical examination of steel products and elements of metal structures. It has been shown experimentally that a significant increase in the carbon content in the

chemical composition of structural steel changes the electrical and magnetic parameters, but almost does not touch the magnetoelastic sensitivity of the field strength of the residual magnetization of the metal that matches theoretical considerations. We assume that this is also valid for constant and random impurities in the chemical composition of steel, if change in their content does not significantly affect the magnetoelastic sensitivity of the field strength of the residual magnetization of the metal.

Keywords: stress-strain state of metal; effective mechanical strain; strain indicator of metal; chemical composition of steel; magnetoelastic sensitivity; magnetic parameters; field strength of residual magnetization.

Напряженное состояние металла стального изделия может быть обусловлено различными причинами, например:

действующими и/или остаточными механическими напряжениями металла в результате пластической деформации;

структурными изменениями и фазовыми превращениями в металле;

недопустимыми отклонениями в химическом составе сплава.

Указанные факторы оказывают влияние на структурно-чувствительные магнитные параметры металла, поэтому их следует учесть при магнитном контроле напряженного состояния стальных изделий [1 – 4].

Механические свойства конструкционных сталей зависят от структуры, фазового и химического составов сплава, которые должны удовлетворять требованиям стандарта [5]. Их влияние на результаты магнитного контроля напряженного состояния металла конструкционных сталей учитывают путем использования предварительно полученных на стандартных образцах эмпирических зависимостей магнитных параметров металла от механического напряжения [6]. При оценке напряженного состояния металла априорно допускается, что случайные отклонения в химическом составе стали данной марки в пределах, регламентированных нормативными документами, незначительно влияют на полученные эмпирические зависимости.

Однако практика технической экспертизы элементов металлоконструкций показывает, что локальные изменения структуры, фазового и химического составов металла, выходящие за допускаемые пределы, могут наблюдаться и в рамках одной марки стали. При этом учесть влияние этих случайных отклонений на результаты магнитного контроля напряженного состояния металла путем получения соответствующих эмпирических зависимостей практически невозможно.

Вероятную причину возникновения области с повышенными механическими напряжениями металла, выявленной магнитным методом контроля, можно установить путем дополнительных исследований (контроля электропроводности металла, оптической металлографии, спектрального анализа и т.д.) [2, 4].

При магнитном контроле напряженного состояния металла по остаточной намагниченности напряженность поля остаточной намагниченности над поверхностью деформированного стального изделия зависит от величины эффективного механического напряжения, которая определяется аналитическим выражением [7]

$$H_r(\sigma_x, \sigma_y) = H_{r0} + \lambda_s H_{r0} \sigma_{\text{эф}} / \mu_0 M_s^2 N, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{эф}} = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 - 2\eta\sigma_x\sigma_y}$ — эффективное (действительное) механическое напряжение металла (для плоского напряженного состояния); H_{r0} — напряженность поля остаточной намагниченности металла при отсутствии механических напряжений ($\sigma_{x0} = \sigma_{y0} = 0$); λ_s — магнитострикция насыщения; M_s — намагниченность насыщения металла; σ_0 — магнитная постоянная; N — размагничивающий фактор остаточно намагниченного участка металла; η — коэффициент Пуассона.

Заметим, что эффективное механическое напряжение металла в формуле (1) получено исходя из выражения для удельной потенциальной энергии деформации металла в плоском напряженном состоянии [8]:

$$u(x, y) = \frac{1}{2E} (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 - 2\eta\sigma_x\sigma_y) = \frac{\sigma_{\text{эф}}^2}{2E},$$

где E — модуль упругости.

На рис. 1, а показано экспериментально измеренное индикатором механического напряжения металла ИН-01м распределение нормальной составляющей напряженности поля остаточной намагниченности (в виде круговой диаграммы) по периметру ступицы рабочего колеса внешним диаметром около 900 мм ротора низкого давления (РНД) газовой турбины, коррелирующей с величиной остаточных эффективных механических напряжений металла.

В рабочих колесах РНД, изготовленных из слитков высоколегированной стали, в процессе ремонта возникли недопустимые изменения размеров и коробление металла на осевой поверхности. Было предположено, что возможной причиной возникновения осложнений могут быть от-

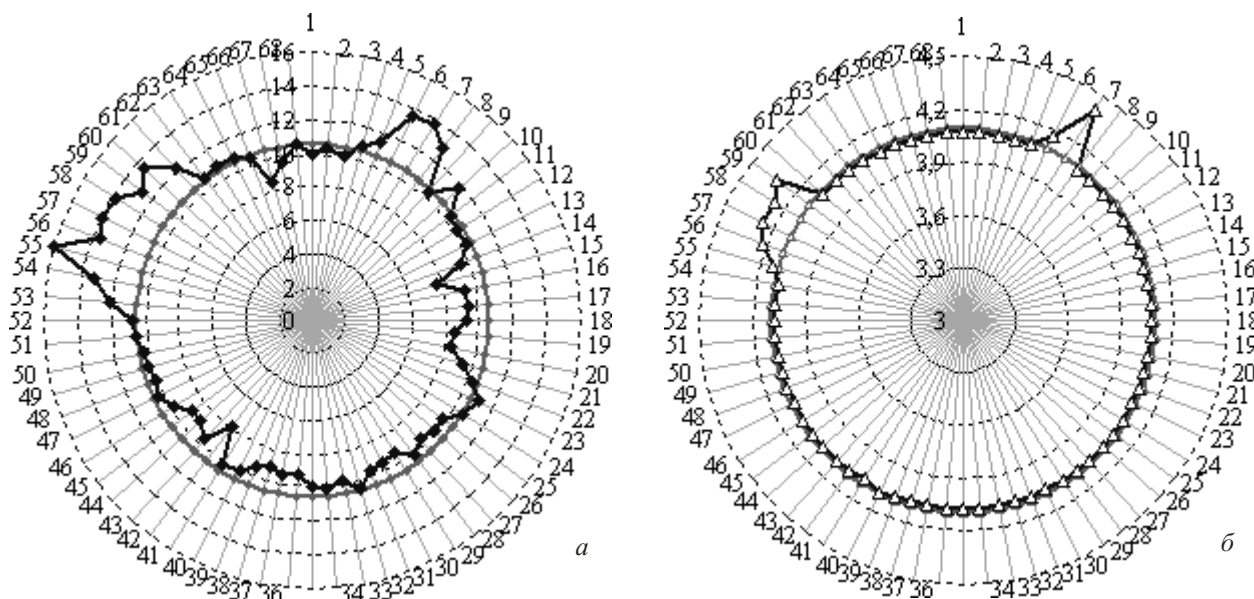


Рис. 1. Распределение механических напряжений (а) и удельной электрической проводимости металла (б) вдоль поверхности рабочего колеса

клонения в химическом составе легированной стали.

Для выявления мест с существенными отклонениями химического состава стали по результатам магнитного контроля напряженного состояния металла проведен дополнительный контроль электропроводности стали с помощью микроомметра МИКО-10 (рис. 1, б). По результатам этого контроля области с повышенными остаточными механическими напряжениями металла рабочих колес были разделены на две группы:

- с повышенной удельной электрической проводимостью металла, вероятно, связанной с отклонениями в химическом составе стали и остаточными механическими напряжениями металла (см. рис. 1, б);

- с неизменной электропроводностью металла, скорее всего, связанной лишь с остаточными механическими напряжениями металла из-за неточности расточек вала РНД и осевой поверхности рабочих колес.

В результате проведения спектрального анализа образцов, взятых в областях с повышенными остаточными механическими напряжениями металла рабочих колес РНД, на микрорентгено-спектральном анализаторе «ЖХА-6400» были установлены отклонения в химическом составе высоколегированной стали.

Приведем концентрации примесей (%) в металле рабочих колес, полученные в областях с повышенными остаточными механическими напряжениями металла. Колесо 35-й ступени — 1,78 Cr; 0,19 Cu; 0,42 Mn; 0,53 Mo; 3,08 Ni; 0,32 Si; 0,16 V; колесо 40-й ступени — 2,07 Cr; 0,07 Cu; 0,45 Mn; 0,69 Mo; 3,66 Ni; 0,20 Si; 0,16 V. Эти дан-

ные сопоставляли с химическим составом стали, приведенным в ТУ 108.11.847–87, %: 0,25 – 0,3 C; 1,3 – 1,7 Cr; ≤0,20 Cu; 0,3 – 0,6 Mn; 0,5 – 0,7 Mo; 3,40 – 3,80 Ni; ≤0,015 P; ≤0,015 S; ≤0,1 Si; 0,12 – 0,18 V. Выявлены существенные отклонения по содержанию легирующих элементов, таких как хром, медь, никель и кремний. Например, в химическом составе металла рабочего колеса РНД-1 35-й ступени имело место превышение содержания хрома (примерно на 5 %), понижение содержания никеля (на 9,4 %) и превышение содержания кремния (в 3,2 раза).

В результате проведения комплексного магнитного контроля напряженного состояния металла установлено, что возникновение коробления рабочих колес РНД в основном связано с отклонениями в химическом составе стали от требований ТУ 108.11.847–87.

На рис. 2 показана графическая развертка поверхности бурильной трубы внешним диаметром 140 мм и длиной около 10 метров (не включая области ниппеля и муфты) с распределением напряженности поля остаточной намагниченности в виде контурной диаграммы, коррелирующей с величиной остаточных механических напряжений металла. Диагностируемые стальные бурильные трубы разрушались в процессе эксплуатации раньше установленного производителем срока.

На поверхности стальной трубы выявлены локальные области как с повышенным, так и с пониженным уровнями остаточных механических напряжений металла, что указывает на наличие значительной неоднородности в их распределении. Измерения электропроводности метал-

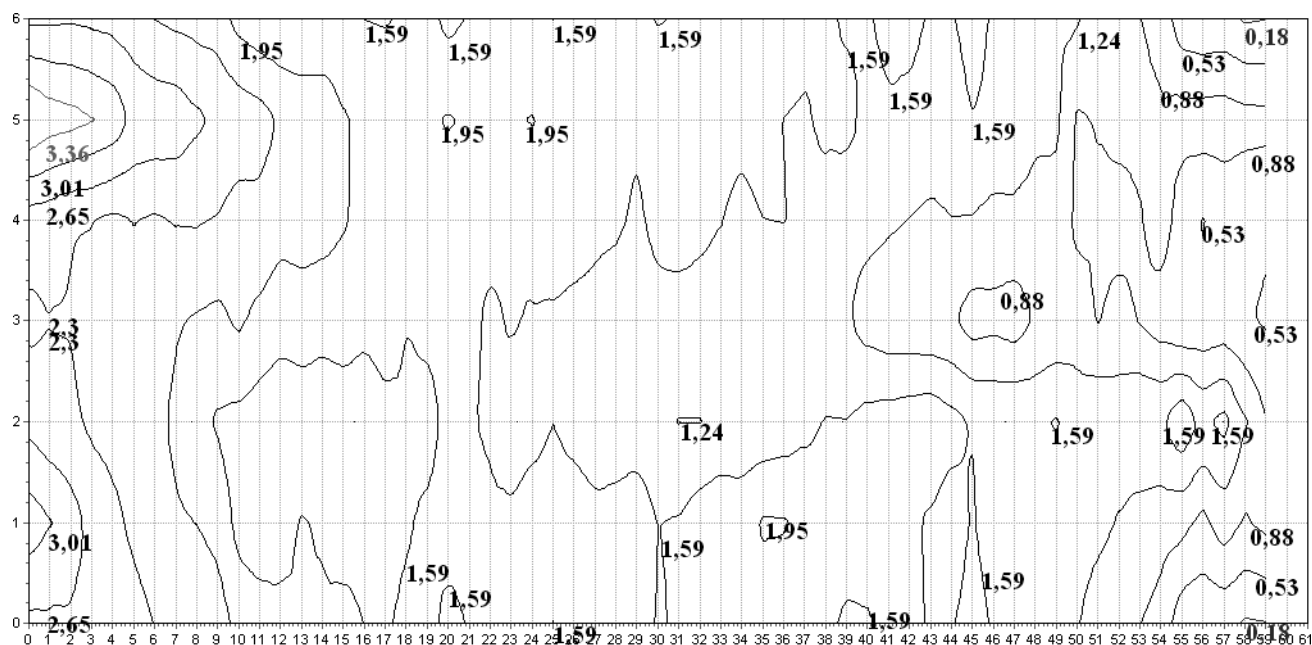


Рис. 2. Распределение механических напряжений металла на поверхности бурильной трубы

ла в областях с повышенным уровнем остаточных механических напряжений металла показали в них пониженные значения удельной электрической проводимости металла (рис. 2).

Приведем результаты спектрального анализа (%) образцов металла бурильной трубы, взятых в областях с повышенными остаточными механическими напряжениями металла. Химический состав металла бурильной трубы в точке № 6 — 0,47 Si; 0,99 Cr; 0,62 Mn; 96,05 Fe; 1,33 Ni; 0,36 Mo; 0,18 C; в точке № 27 — 0,55 Si; 1,07 Cr; 0,63 Mn; 95,95 Fe; 1,39 Ni; 0,26 Mo; 0,15 C. На основе сопоставления этих данных с химическим составом стали по ГОСТ 4543–71 (0,17–0,37 Si; 0,45–0,75 Cr; 0,50–0,80 Mn; 95,87–97,15 Fe; 1,00–1,40 Ni; 0,00 Mo; 0,36–0,44 C) установлено, что содержание таких химических элементов, как углерод, кремний, хром, молибден, в металле бурильной трубы превышает допустимый уровень на 45–250 %. Результаты этих исследований показали, что снижение прочностных характеристик бурильных труб связано с отклонениями в химическом составе стали от требований ГОСТ 4543–71 и возможными нарушениями технологии изготовления, которые привели к возникновению областей металла с повышенными остаточными механическими напряжениями.

Известно, что увеличение содержания углерода в химическом составе конструкционных сталей более чем на 0,1 % приводит к значительному ухудшению их магнитных свойств: уменьшается намагниченность насыщения, растут коэрцитивная сила и остаточная намагниченность металла, снижается величина магнитострикции

насыщения [9]. Можно предположить, что изменения концентрации углерода и других постоянных и случайных примесей в химическом составе конструкционных сталей весьма слабо влияет на характер зависимости напряженности поля остаточной намагниченности от механического напряжения.

Это предположение основано на том, что зависимость магнитоупругой чувствительности напряженности поля остаточной намагниченности в формуле (1) от основных магнитных параметров металла имеет вид

$$\beta_{H_r} = \partial H_r / \partial \sigma_{\text{эф}} = \lambda_s H_{r0} / \mu_0 M_s^2 N.$$

Проведены экспериментальные исследования влияния содержания углерода в химическом составе конструкционных сталей марок 09Г2С и 20 на зависимость напряженности поля остаточной намагниченности металла от величины механического напряжения (1).

В исходном состоянии содержание углерода в химическом составе стали 09Г2С не превышает 0,12 %, а в химическом составе стали 20 — не более 0,24 %. Для значительного повышения концентрации углерода проводили химико-термическую обработку (цементацию) стальных образцов размером 200 × 30 × 5 мм, изготовленных из указанных марок сталей, в твердом карбюризаторе — в среде древесного угля с незначительными добавками углекислых солей.

Цементацию стальных образцов осуществляли при температуре 925 °С в течение 5 ч. При

этом расчетная глубина цементации металла составляет около 0,5 мм, а содержание углерода в поверхностном слое металла возрастает до 1,2 %, т.е. после цементации содержание углерода в поверхностном слое металла увеличивается в 5 – 10 раз. Такое значительное увеличение содержания углерода в химическом составе конструкционных сталей приводит к заметному изменению электрических и магнитных параметров металла.

В таблице приведены экспериментально измеренные значения некоторых электрических и магнитных параметров металла стальных образцов, изготовленных из стали марки 09Г2С, в исходном состоянии и после цементации металла: удельные электрические сопротивления металла ρ , измеренные микроомметром МИКО-10, и их средние значения $\langle \rho \rangle$; коэрцитивные силы металла H_c , определенные магнитным структуроскопом КРМ-Ц, и их средние значения $\langle H_c \rangle$; напряженности поля остаточной намагниченности металла H_{r0} , измеренные индикатором механического напряжения металла ИН-01м, и их средние значения $\langle H_{r0} \rangle$; средние значения магнитной индукции насыщения металла $\langle B_s \rangle$, измеренные микроверберметром Ф-199.

Из таблицы видно, что наибольшее отклонение экспериментально измеренных величин электромагнитных параметров ρ и H_c стальных образцов от их средних значений (в исходном состоянии и после цементации металла) не превышает 2,5 %, а для параметра H_{r0} — 5 %.

После цементации образца из стали 09Г2С среднее удельное электрическое сопротивление металла увеличивается на 12 %, коэрцитивная сила металла — примерно на 13 %, напряженность поля остаточной намагниченности металла — более чем на 21 %, магнитная индукция насыщения металла уменьшается примерно на 8 %, что хорошо согласуется с ранее опубликованными экспериментальными данными [9].

Экспериментально измерить величину магнитострикции насыщения металла стальных образцов не удалось. Известно, что повышение содержания кремния (углерод и кремний принадлежат одной группе периодической системы химических элементов) в электротехнической стали на 1 % приводит к снижению магнитострикции насыщения примерно на 40 % [9]. С учетом этого (см. таблицу) расчетные значения магнитоупругой чувствительности напряженности поля остаточной намагниченности от эффективного механического напряжения согласно формуле (1) для стали 09Г2С в исходном состоянии и после цементации будут примерно равны.

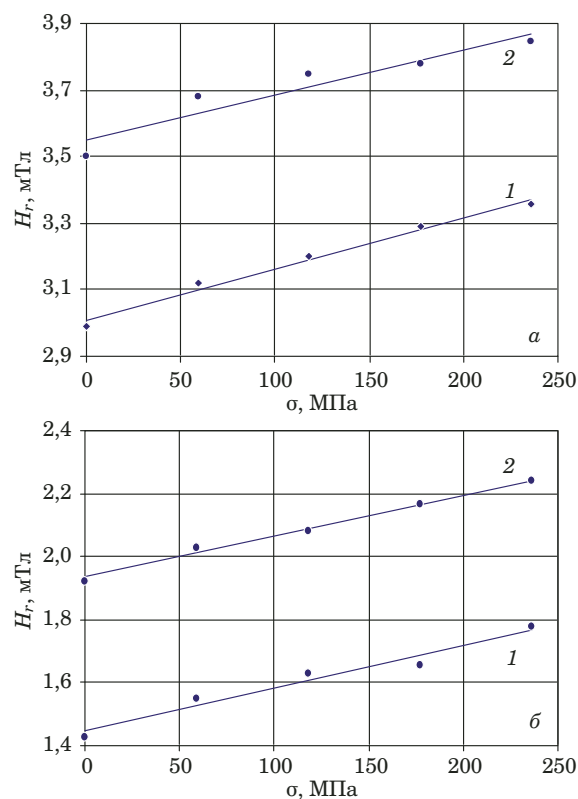


Рис. 3. Зависимости напряженности поля остаточной намагниченности металла от механического напряжения для стали 09Г2С (а) и для стали 20 (б): 1 — исходное состояние металла; 2 — после цементации

На рис. 3 приведены экспериментально полученные зависимости напряженности поля остаточной намагниченности металла от механического напряжения стальных образцов в исходном состоянии и после цементации. Стальные образцы подвергали изгибной деформации, при которой на одной из поверхностей возникают наибольшие в сечении механические напряжения растяжения металла ($\sigma > 0$), на другой (противоположной) — наибольшие механические напряжения сжатия металла ($\sigma < 0$) [8]. В этом случае величина эффективного механического напряжения в формуле (1) равна механическому напря-

Электромагнитные параметры стали 09Г2С

Параметры	Исходное состояние металла			Состояние металла после цементации		
	1	2	3	1	2	3
ρ , нОм/м	244	243	243	273	273	273
$\langle \rho \rangle$, нОм/м	243,3			273		
H_c , А/см	4,7	4,8	4,5	5,4	5,1	5,3
$\langle H_c \rangle$, А/см	4,67			5,27		
H_{r0} , мТл	3,2	2,9	2,9	3,74	3,57	3,62
$\langle H_{r0} \rangle$, мТл	3,0			3,64		
$\langle B_s \rangle$, Тл	1,33			1,22		

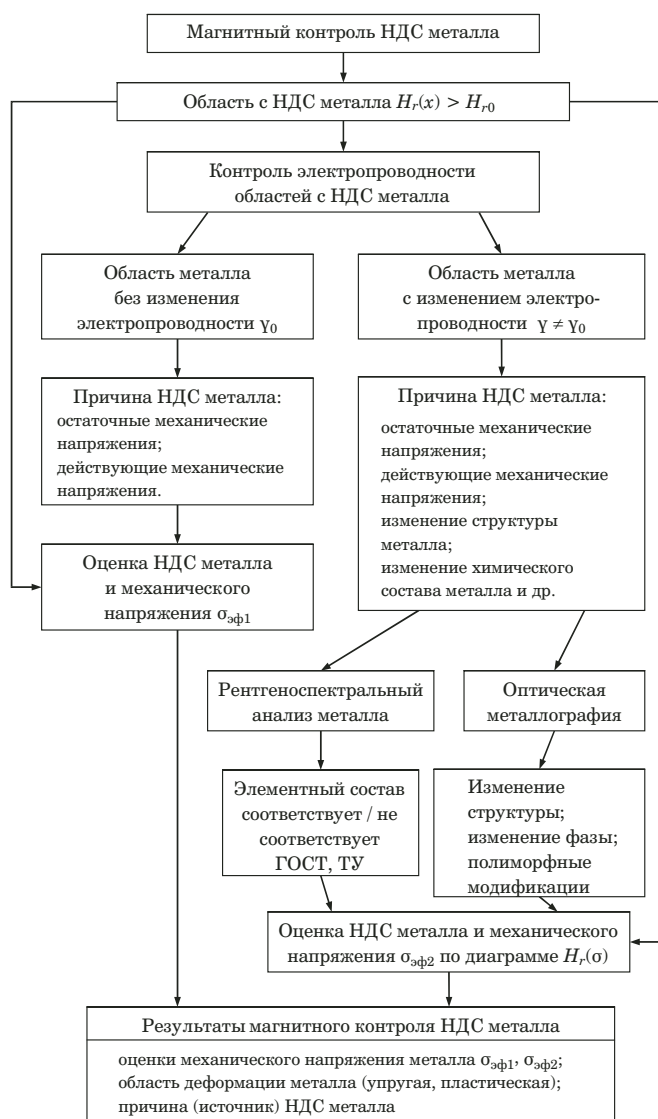


Рис. 4. Схема магнитного контроля напряженного состояния металла

жению в одноосном напряженном состоянии металла ($\sigma_{эф} = \sigma$).

Экспериментальные точки на рис. 3 получены по средним значениям нормальной составляющей напряженности поля остаточной намагниченности металла, измеренным над поверхностью трех стальных образцов индикатором механического напряжения металла ИН-01м. Видно, что экспериментальные зависимости напряженности поля остаточной намагниченности металла от механического напряжения хорошо согласуются с расчетной формулой (1).

Наклон экспериментальных кривых к оси абсцисс (см. рис. 3), полученных для стальных образцов в исходном состоянии и после цементации металла, примерно одинаков, при этом они хорошо интерполируются полиномами первого порядка. Например, для образцов, изготовлен-

ных из конструкционной стали 09Г2С, в исходном состоянии металла получаем

$$H_r(\sigma) = 3,01 + 0,0015\sigma, \quad (2a)$$

после цементации металла —

$$H_r(\sigma) = 3,55 + 0,0014\sigma \quad (26)$$

(достоверность аппроксимации $R^2 = 0,9$).

Для образцов, изготовленных из конструкционной стали 20, в исходном состоянии металла имеем

$$H_r(\sigma) = 1,45 + 0,0043\sigma, \quad (3a)$$

после цементации металла —

$$H_r(\sigma) = 1,93 + 0,0041\sigma \quad (36)$$

(достоверность аппроксимации $R^2 = 0,99$).

Из формул (2) – (3) следует, что магнитоупругие коэффициенты перед параметром σ в эмпирической зависимости напряженности поля остаточной намагниченности от механического напряжения металла для образцов конструкционных сталей в исходном состоянии и после цементации металла отличаются друг от друга не более чем на 5 %.

Таким образом, существенное увеличение содержания углерода в химическом составе конструкционных сталей марок 09Г2С и 20 практически не повлияло на характер зависимости напряженности поля остаточной намагниченности от механического напряжения (1). Поэтому оценку приращения механического напряжения металла конструкционных сталей с отклонениями содержания углерода в химическом составе сплава можно проводить на основе экспериментальной зависимости напряженности поля остаточной намагниченности от величины механического напряжения металла, предварительно полученной на стальных образцах из конструкционных сталей в исходном состоянии металла путем проведения механических испытаний на растяжение.

Можно предположить, что данное обстоятельство может быть справедливо и для других примесей, содержащихся в конструкционных сталях, если изменение их концентрации в химическом составе сплава приводит к разнонаправленному изменению основных магнитных параметров металла, входящих в формулу зависимости напряженности поля остаточной намагниченности от величины механического напряжения.

На рис. 4 показана схема магнитного контроля напряженного состояния металла, в которой предусмотрен комплексный подход, включа-

ющий контроль электропроводности металла, рентгеноспектральный анализ и оптическую металлографию. Она показала свою эффективность в практике технической экспертизы стальных изделий и металлоконструкций, результаты которой частично отражены в работах [2, 10]. Согласно этой схеме на начальном этапе магнитного контроля напряженного состояния металлоконструкции индикатором механического напряжения металла выявляют области с повышенными механическими напряжениями. Далее в этих областях металла с помощью микрометра осуществляют контроль изменения электропроводности относительно ненапряженного участка металла. На основе сравнения полученных результатов принимают решение о вероятной причине возникновения локальной области с повышенными механическими напряжениями металла. При необходимости назначают дополнительные исследования металла, включающие рентгеноспектральный анализ и оптическую металлографию.

На завершающем этапе магнитного контроля напряженного состояния металла в областях с повышенными механическими напряжениями металла оценивают величину эффективного механического напряжения $\sigma_{эф}$ или ее приращения $\Delta\sigma_{эф}$ относительно выбранного базового значения в сложном (плоском, объемном) напряженном состоянии металла.

Очевидно, что результаты комплексного магнитного контроля напряженного состояния металла имеют высокую надежность и позволяют объективно оценивать фактическое состояние металла стального изделия, элемента металлоконструкции.

Таким образом, в результате комплексного магнитного контроля напряженного состояния и электропроводности металла можно выявить области с повышенными механическими напряжениями, а также с существенными изменениями структуры и химического состава металла.

Увеличение содержания углерода в конструкционных сталях изменяет электропроводность, но практически не влияет на характер зависимости напряженности поля остаточной намагниченности от величины механического напряжения металла. Это обстоятельство может быть справедливо также для других примесей в конструкционных сталях, если изменение их концентрации в химическом составе сплава приводит к разнонаправленному изменению основных магнитных параметров металла, входящих в формулу зависимости напряженности поля остаточной намагниченности от величины механического напряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов Б. Е., Левин Е. А., Котельников В. С. и др. Магнитный контроль напряженно-деформированного состояния и остаточного ресурса сосудов, работающих под давлением / Безопасность труда в промышленности. 2001. № 3. С. 25 – 30.
2. Загидулин Т. Р. Применение индикатора механического напряжения металла ИН-01 при технической диагностике и экспертизе элементов металлоконструкций / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 9. С. 62 – 66.
3. Загидулин Р. В., Загидулин Т. Р., Абдрахманов Р. Г. Контроль усилия затяжки стальных болтов и шпилек с помощью индикатора механического напряжения металла ИН-01 / Контроль. Диагностика. 2012. № 4. С. 15 – 23.
4. Р. В. Загидулин и др. Методика исследования напряженно-деформированного состояния металла стальных изделий и элементов металлоконструкций. — М.: ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России, 2016. — 34 с.
5. ГОСТ 1497–84. Сталь углеродистая обыкновенного качества. — М.: Изд-во стандартов, 1984.
6. ГОСТ 10006–80. Трубы металлические. Методы испытания на растяжение. — М.: Изд-во стандартов, 1980.
7. Загидулин Р. В., Загидулин Т. Р., Аминев А. Ф. Зависимость напряженности поля остаточной намагниченности от величины механических напряжений в плоскости металла / Нефтегазовое дело. 2016. Т. 14. № 1. С. 225 – 233.
8. Дарков А. В., Широ Г. С. Сопrotивление материалов. — М.: Высшая школа, 1989. — 624 с.
9. Мишин Д. Д. Магнитные материалы. — М.: Высшая школа, 1981. — 335 с.
10. Загидулин Т. Р., Загидулин Р. В., Горчаков Р. К. Применение магнитного контроля напряженно-деформированного состояния металла при технической диагностике и экспертизе стальных изделий и элементов металлоконструкций / Контроль. Диагностика. 2015. № 3. С. 54 – 61.

REFERENCES

1. Popov B. E., Levin E. A., Kotel'nikov V. S., et al. Magnetic inspection of stressed state and residual service life of vessels working under pressure / Bezopasn. Truda Promyshl. 2001. N 3. P 25 – 30 [in Russian].
2. Zagidulin T. R. Application of IN-01m the mechanical strain of metal indicator in technical diagnosing and inspecting of metal structures elements / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 9. P 62 – 66 [in Russian].
3. Zagidulin R. V., Zagidulin T. R., Abdrachmanov R. G. Inspecting steel bolts and studs tightening effort by IN-01m the mechanical strain indicator of metal / Kontrol. Diagn. 2012. N 4. P 15 – 23 [in Russian].
4. Zagidulin R. V. et al. Guidelines of steel items made from magnetic materials stress-strain state inspection. — Moscow: FBU RFTsSE pri Minyuste Rossii, 2016. — 34 p. [in Russian].
5. GOST1497–84. Ordinary quality structural carbon steel. — Moscow: Izd-vo standartov, 1984 [in Russian].
6. GOST 10006–80. Metal pipes. Techniques of tensile tests. — Moscow: Izd-vo standartov, 1980 [in Russian].
7. Zagidulin R. V., Zagidulin T. R., Aminev A. F. Residual magnetic field strength dependence on mechanical strain value in the plane of metal / Neftegaz. Delo. 2016. Vol. 14. N 1. P 225 – 233 [in Russian].
8. Darkov A. V., Shpiro G. S. Strength of the materials. — Moscow: Vysshaya shkola, 1989. — 624 p. [in Russian].
9. Mishin D. D. Magnetic materials. — Moscow: Vysshaya shkola, 1981. — 335 p. [in Russian].
10. Zagidulin T. R., Zagidulin R. V., Gorchakov R. K. Stress-strain state of metal evaluating magnetic technique practice in technical diagnostics and forensic inspection of steel parts and constructions / Kontrol. Diagn. 2015. N 3. P 54 – 61 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-62-66

УДК (UDC) 620.179.162

О СПОСОБЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ¹

© Константин Владимирович Курашкин

Институт проблем машиностроения РАН — филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук» (ИПМ РАН), г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: imndt31@mts-nn.ru

Статья поступила 21 марта 2017 г.

Рассмотрен способ ультразвукового контроля механических напряжений, учитывающий неоднородность структуры материала и не требующий разгрузки конструкции или использования образцов эталонов. Способ основан на измерении эхо-методом времен распространения объемных упругих волн и определении относительных величин v_{31} и v_{32} , связанных со структурой материала и механическими напряжениями. Установлено, что в катаном материале между параметрами v_{31} и v_{32} в отсутствие механических напряжений существует линейная связь, которая нарушается в присутствии напряжений. На базе данного эффекта построен способ определения разности главных напряжений. Показаны основные отличия разработанного способа от известных методов ультразвукового контроля напряжений, теоретически обоснован эффект, позволяющий учитывать неоднородность структуры материала, приведен пример апробации. На основе выражений для скоростей распространения объемных упругих волн в ортотропном материале, состоящем из кубических кристаллитов, и допущении о наличии сформировавшейся при прокатке металла простой пропорциональной связи между коэффициентами функции распределения ориентировок получено аналитическое выражение, которое описывает связь между параметрами v_{31} и v_{32} в отсутствие механических напряжений. Приведены результаты математического моделирования, которые подтверждают экспериментально наблюдаемую линейную связь между параметрами v_{31} и v_{32} в отсутствие механических напряжений. Приведен пример использования способа для определения остаточных напряжений в стальной сварной пластине. Проведено сравнение результатов ультразвуковых и электротензометрических измерений. Отмечены особенности описанного способа определения напряжений и обозначены границы применимости.

Ключевые слова: ультразвуковой эхо-метод; механические напряжения; упругие волны; структурная неоднородность; текстура.

ON THE METHOD OF ULTRASONIC CONTROL OF MECHANICAL STRESSES

© Konstantin V. Kurashkin

Mechanical Engineering Research Institute of RAS — branch of Federal State Budgetary Scientific Institution “Federal Research Center The Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences” (MERI RAS), Russia, Nizhny Novgorod; e-mail: imndt31@mts-nn.ru

Submitted March 21, 2017.

A method of ultrasonic control of the mechanical stresses which takes into account the heterogeneity of the material structure and does not require unloading of the structure or using reference samples is considered. The procedure is based on echo-method of measuring time of the bulk elastic wave propagation and determination of the relative values v_{31} and v_{32} related to the material structure and mechanical stresses. It is shown that stresses violate the linearity of the relationship observed between the parameters in the absence of the mechanical stresses in the rolled material. This effect formed a basis for developing a method of the deviator stress determination. The purpose of the study is to demonstrate the main advantages of the developed method against the known ultrasonic techniques used for evaluation of the mechanical stresses, give theoretical grounds to the effect which allows taking into account the heterogeneity of the material structure, and also to exemplify the procedure. An analytical expression is derived using bulk elastic wave velocity in an orthotropic material composed of cubic crystallites and an assumption on the existence of simple proportional relationship between the

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания ИПФ РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2013 – 2020 гг. по теме № 0035-2014-0402, номер государственной регистрации 01201458047 и при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта № 163860148-мол_а_дк.

coefficients of the orientation distribution function in rolled metal. Presented results of the mathematical modeling confirm the experimentally observed linear dependence between the parameters v_{31} and v_{32} in the absence of mechanical stresses. The results of evaluating residual stresses in a welded steel plate are presented as an example of the applicability of the developed procedure. Data of ultrasonic technique and data of strain gage measurements are compared. The features of the described method of stress determination are marked and the applicability limits are specified.

Keywords: ultrasonic echo-method; mechanical stresses; elastic waves; structural heterogeneity; texture.

Анализ напряженного состояния материала — сложная научно-техническая проблема, решение которой необходимо для обеспечения безопасной эксплуатации машин и конструкций. Высокие механические напряжения в материале, как известно, могут стать одной из причин разрушения.

В настоящее время при определении механических напряжений в элементах конструкций широко применяют различные методы неразрушающего контроля. Ультразвуковой контроль напряженного состояния основан на эффекте акустоупругости, который отражает влияние механических напряжений на скорости распространения упругих волн. Теоретические основы применения акустоупругого эффекта, влияние на него различных факторов, а также расчетные алгоритмы для вычисления напряжений по результатам измерения скоростей или времен распространения упругих волн в реальных конструкционных материалах подробно рассмотрены, например, в работах [1 – 4]. Однако существующие способы определения механических напряжений с помощью ультразвука, в том числе инженерные методики, регламентируемые национальными стандартами [5, 6], требуют проведения измерений начальных (собственных) значений скоростей или времен распространения упругих волн, связанных со структурой материала; при этом предполагается, что объект контроля должен находиться в разгруженном состоянии.

Несмотря на многочисленные исследования, проблема разделения влияния механических напряжений и структуры на параметры распространения упругих волн остается одной из важнейших при определении напряженного состояния реальных конструкционных материалов ультразвуковым методом и широко обсуждается в научном сообществе. Разработка способа ультразвукового контроля механических напряжений, учитывающего влияние структурной неоднородности материала и не требующего разгрузки конструкции, представляет очевидный научный и коммерческий интерес.

Ранее уже был предложен и запатентован ультразвуковой способ оценки остаточных напряжений I рода в основном металле сварных соединений без разгрузки конструкции [7, 8].

Цели данной работы — показать основные преимущества разработанного способа перед известными методами ультразвукового контроля напряжений, теоретически обосновать эффект, позволяющий учитывать неоднородность структуры материала, и привести пример апробации способа.

При одностороннем доступе к плоским элементам конструкции с высокой точностью эхо-методом измеряют времена распространения объемных упругих волн. Через времена распространения упругих волн выражают относительные величины, которые используют для оценки механических напряжений:

$$v_{31} = \frac{0,5 - (v_1/v_3)^2}{1 - (v_1/v_3)^2} = \frac{0,5 - (t_3/t_1)^2}{1 - (t_3/t_1)^2}, \quad (1)$$

$$v_{32} = \frac{0,5 - (v_2/v_3)^2}{1 - (v_2/v_3)^2} = \frac{0,5 - (t_3/t_2)^2}{1 - (t_3/t_2)^2}, \quad (2)$$

где v_1 и v_2 — скорости поперечных волн, поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях; v_3 — скорость продольной волны; t_1 и t_2 — времена распространения поперечных волн; t_3 — время распространения продольной волны. Для изотропного материала $v_{31} = v_{32} = \nu$, где ν — коэффициент Пуассона.

Результаты экспериментальных исследований образцов из катаных листовых сталей (рис. 1) показывают, что в отсутствие остаточных напряжений в катаном материале существует линейная связь между величинами v_{31} и v_{32} :

$$v_{32} = Bv_{31} + Q, \quad (3)$$

где коэффициенты B и Q определяют методом наименьших квадратов.

Абсолютное значение погрешности определения величин v_{31} и v_{32} с помощью ультразвукового эхо-метода не превышает $2 \cdot 10^{-4}$, что существенно ниже, чем разброс данных величин в исследованных образцах. Методика ультразвуковых измерений изложена в работе [7].

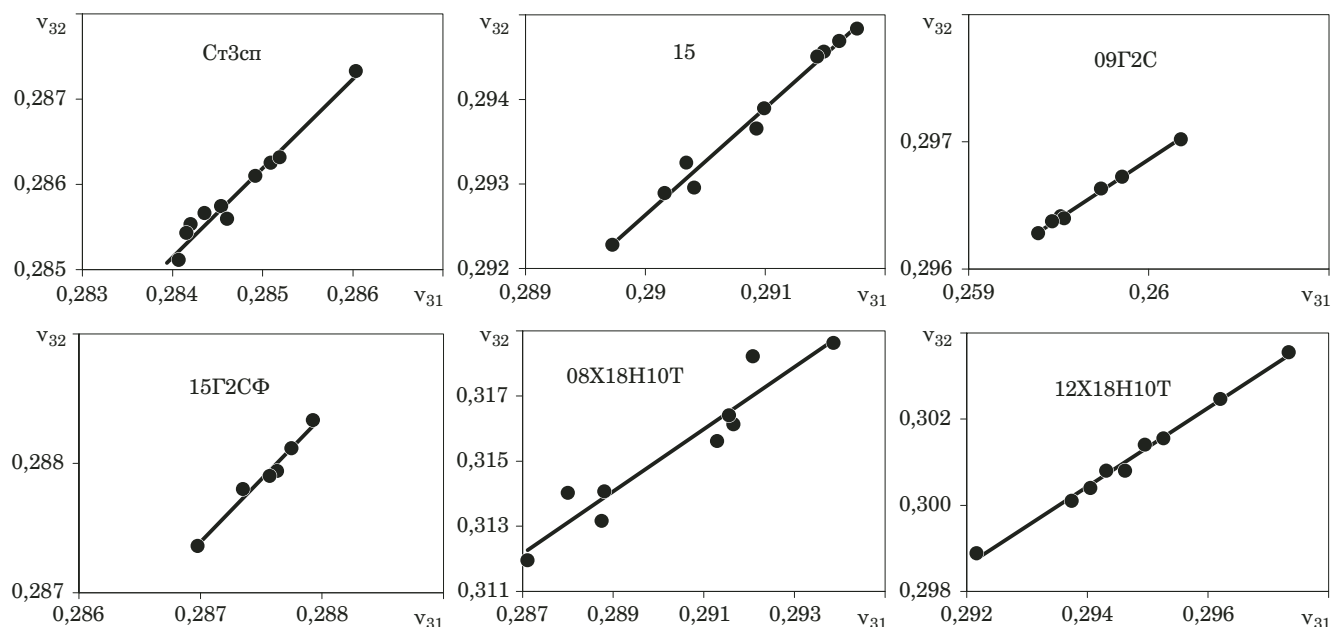


Рис. 1. Связь между величинами v_{31} и v_{32} в образцах из листовых сталей разных марок

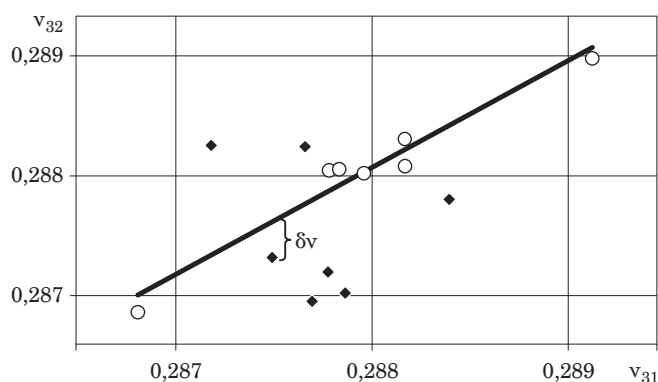


Рис. 2. Связь между величинами v_{31} и v_{32} в основном металле сварного соединения из стали 15Г2СФ: $\circ$ и $\blacklozenge$ — в отсутствие и в присутствии напряжений

Присутствие механических напряжений приводит к отклонению значений v_{31} и v_{32} от прямой (рис. 2):

$$\delta v = v_{32} - Bv_{31} - Q. \quad (4)$$

В формуле (3) под v_{31} и v_{32} имеются в виду значения, определенные в отсутствие напряжений, а в формуле (4) — значения, найденные в присутствии остаточных напряжений.

Как показано в [7], величина отклонения от прямой зависит от разности главных напряжений

$$\sigma_2 - \sigma_1 = k_v \delta v, \quad (5)$$

где k_v — коэффициент пропорциональности, определяемый для исследуемого материала в ходе обучающего эксперимента. Для исследованных листовых сталей СтЗсп, 15, 20, 09Г2С, 15Г2СФ

значения коэффициента оказались весьма близкими и практически не зависящими от степени проката листа: $k_v = 200 - 240$ ГПа.

В каждой зоне исследуемого участка конструкции, где требуется получить распределение остаточных напряжений, ультразвуковым эхометодом измеряют времена распространения упругих волн и определяют величины v_{31} и v_{32} . Необходимо, чтобы измерения были проведены также в зонах, где влияние остаточных напряжений заведомо мало, например, на значительном удалении от сварного шва. Затем анализируют корреляционное поле точек $\{v_{31}; v_{32}\}$ и строят прямую, соответствующую зонам, где напряжения отсутствуют ($\sigma_1 \approx 0$; $\sigma_2 \approx 0$). Далее методом наименьших квадратов определяют коэффициенты B и Q и рассчитывают отклонения от прямой для всех остальных зон. Затем в каждой зоне на исследуемом участке конструкции с помощью выражения (5) оценивают разность главных напряжений.

Описанный способ использовали для определения остаточных напряжений в сварной пластине из стали 20. Полученное распределение значений разности главных напряжений в нескольких точках совпало с результатами, полученными электротензометрическим методом (рис. 3).

Известно, что структурная неоднородность материала, возникающая при его производстве, приводит к неоднородному распределению упругих характеристик [9]. Результаты ультразвуковых исследований большого количества плоских образцов из листовых сталей показывают, что распределение величин v_{31} и v_{32} , характеризующих упругие свойства материала, не случайно.

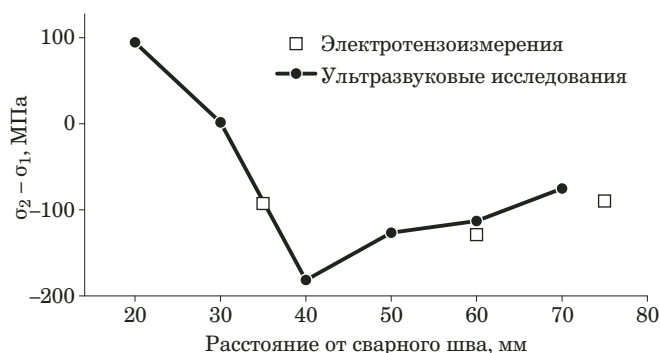


Рис. 3. Распределение остаточных напряжений в основном металле сварной плиты

Корреляционное поле $\{v_{31}; v_{32}\}$ для каждого образца (см. рис. 1) аппроксимируется прямой с коэффициентом корреляции более 0,95.

Существование в отсутствие напряжений линейной связи между величинами v_{31} и v_{32} , по-видимому, связано с особенностями кристаллографической текстуры, сформировавшейся при прокатке металла. Если текстура образовалась в результате определенного вида обработки, например прокатки, то можно ожидать, что компоненты текстуры взаимосвязаны [10].

В работе [10] на основании исследования большого количества пластинок из горячекатаной стали сделан вывод о наличии простой пропорциональной связи между коэффициентами функции распределения ориентировок W_{400} и W_{420} :

$$W_{420} = RW_{400}, \quad (6)$$

где R — коэффициент пропорциональности.

Для образцов, прокатанных при температурах выше и ниже эвтектической, были получены разные значения R : $R_1 = -0,13$ и $R_2 = -0,71$ [10]. Очевидно, коэффициент R должен зависеть от химического и фазового составов сплава.

Для листового материала, состоящего из кубических кристаллов, справедливы следующие выражения для скоростей упругих волн, распространяющихся по толщине [6]:

$$\rho v_1^2 = G - \frac{16\sqrt{2}\pi^2}{35} C \left(W_{400} - \sqrt{\frac{5}{2}} W_{420} \right), \quad (7)$$

$$\rho v_2^2 = G - \frac{16\sqrt{2}\pi^2}{35} C \left(W_{400} + \sqrt{\frac{5}{2}} W_{420} \right), \quad (8)$$

$$\rho v_3^2 = K + \frac{4}{3} G + \frac{32\sqrt{2}\pi^2}{35} C W_{400}, \quad (9)$$

где K — модуль объемной упругости; G — модуль сдвига; C — фактор анизотропии кристалла; ρ — плотность.

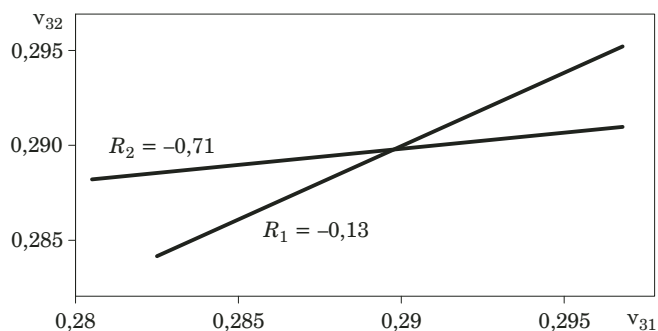


Рис. 4. Связь между величинами v_{31} и v_{32} , полученная аналитически

Из совместного решения уравнений (1), (2), (6) – (9) следует связь между величинами v_{31} и v_{32} в отсутствие напряжений:

$$v_{32} = \frac{(9\sqrt{5}RK + 3\sqrt{2}K + 10\sqrt{2}G)v_{31} - 6\sqrt{5}RK + 4\sqrt{5}RG}{(12\sqrt{5}RK + 4\sqrt{5}RG)v_{31} - 9\sqrt{5}RK + 3\sqrt{2}K + 10\sqrt{2}G}. \quad (10)$$

Выражение (10) не содержит плотности ρ и фактора анизотропии кристалла C . При $R = 0$ оно дает $v_{31} = v_{32}$. В диапазоне реальных изменений величин v_{31} и v_{32} зависимость (10) может считаться линейной.

На рис. 4 показаны зависимости (10), построенные при $R_1 = -0,13$ и $R_2 = -0,71$ для материала с модулями упругости $K = 167,8$ ГПа и $G = 82,0$ ГПа, исследованного в работе [10].

Поскольку модули K и G и коэффициент R зависят от химического и фазового составов, следует ожидать, что зависимость (10) уникальна для каждого конкретного материала.

Аналитическое выражение (10) объясняет экспериментально наблюдаемую в разных листовых сталях линейную связь между величинами v_{31} и v_{32} в отсутствие механических напряжений. Факт отсутствия линейной связи между величинами v_{31} и v_{32} в листовом материале указывает на наличие механических напряжений.

В заключение отметим основные отличия описанного способа от классических методов определения напряжений методом акустоупругости [1 – 6] и обозначим границы его применимости.

Реализация способа не требует разгрузки конструкции или использования образцов эталонов для определения параметров распространения упругих волн, связанных со структурой материала. Структурная неоднородность в данном случае учитывается, когда используется линейная связь между параметрами v_{31} и v_{32} , которая существует в катаном материале в отсутствие механических напряжений. Существование такой связи связано с особенностью кристаллографической текстуры прокатки — наличием пропорцио-

нальной связи между коэффициентами функции распределения ориентировок W_{400} и W_{420} . Таким образом, для реализации способа необходимо получить распределение величин v_{31} и v_{32} на участке, где требуется оценить напряжения, а также на участке, где напряжения отсутствуют или заведомо малы. Например, чтобы определить остаточные напряжения в трубе от кольцевого сварного шва, необходимо проводить измерения также и на значительном удалении от шва. Способ применим только для конструкций из катаного металла, например труб, и позволяет определять разность главных напряжений при двухосном напряженном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гузь А. Н., Махорт Ф. Г., Гуца О. И. Введение в акустоупругость. — Киев: Наукова думка, 1977. — 160 с.
2. Гузь А. Н. Упругие волны в телах с начальными напряжениями. Общие вопросы. — Киев: Наукова думка, 1986. — 376 с.
3. Бобренко В. М., Вангели М. С., Куценко А. Н. Акустическая тензометрия (теория и практика). — Кишинев: Штиинца, 1991. — 248 с.
4. Никитина Н. Е. Акустоупругость: Опыт практического применения. — Н. Новгород: Талам, 2005. — 208 с.
5. ГОСТ Р 52731–2007. Контроль неразрушающий. Акустический метод контроля механических напряжений. Общие требования. — М.: Стандартинформ, 2007. — 8 с.
6. ГОСТ Р 52890–2007. Контроль неразрушающий. Акустический метод контроля напряжений в материале трубопроводов. Общие требования. — М.: Стандартинформ, 2009. — 12 с.
7. Курашкин К. В., Мишакин В. В. Оценка остаточных напряжений с помощью ультразвука / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 4. С. 54 – 58.
8. Пат. 2598980 С2 Российская Федерация, МПК G01N 29/04. Ультразвуковой способ определения остаточных напряжений в сварных соединениях трубопроводов / Курашкин К. В., Мишакин В. В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем машиностроения Российской академии наук. — № 2014143229/28; заявл. 27.10.2014; опубл. 10.10.2016. Бюл. № 28.
9. Мишакин В. В., Гончар А. В., Курашкин К. В., Данилова Н. В. Исследование разрушения при статическом нагружении сварных соединений акустическим методом / Тяжелое машиностроение. 2009. № 7. С. 27 – 30.
10. Allen D. R., Sayers C. M. The measurement of residual stress in textured steel using an ultrasonic velocity combinations technique / Ultrasonics. 1984. Vol. 22. N 7. P. 179 – 188.

REFERENCES

1. Guz' A. N., Makhort F. G., Gushcha O. I. Introduction to acoustoelasticity. — Kiev: Naukova dumka, 1977. — 160 p. [in Russian].
2. Guz' A. N. Elastic waves in bodies with initial stresses. General questions. — Kiev: Naukova dumka, 1986. — 376 p. [in Russian].
3. Bobrenko V. M., Vangeli M. S., Kutsenko A. N. Acoustic tensometry (theory and practice). — Kishinev: Știința, 1991. — 248 p. [in Russian].
4. Nikitina N. E. Akustouprugost': Acoustoelasticity — experience of practical use. — N. Novgorod: Talam, 2005. — 208 p. [in Russian].
5. RF State Standard GOST R 52731–2007. Non-destructive testing. Stress evaluation by ultrasound. General requirements. — Moscow: Standartinform, 2007. — 8 p. [in Russian].
6. RF State Standard GOST R 52890–2007. Non-destructive testing. Evaluation of stresses in material of pipelines by ultrasound. General requirements. — Moscow: Standartinform, 2009. — 12 p. [in Russian].
7. Kurashkin K. V., Mishakin V. V. Ultrasonic estimation of the residual stresses / Inorg. Mater. 2014. Vol. 50. N 15. P. 1506 – 1510.
8. RF Pat. N 2598980 C2. MПК G01N 29/04. Ultrasonic method for determination of residual stresses in welded joints of pipelines / Kurashkin K. V., Mishakin V. V.; applicant and owner FGBUN institut problem mashinostroeniya Rossiiskoi akademii nauk. — N 2014143229/28; appl. 27.10.2014; publ. 10.10.2016, Bull. N 28 [in Russian].
9. Mishakin V. V., Gonchar A. V., Kurashkin K. V., Danilova N. V. The joint weld destruction study after static loading by acoustic method / Tyazh. Mashinostr. 2009. N 7. P. 27 – 30 [in Russian].
10. Allen D. R., Sayers C. M. The measurement of residual stress in textured steel using an ultrasonic velocity combinations technique / Ultrasonics. 1984. Vol. 22. N 7. P. 179 – 188.

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-67-76

УДК (UDC) 519.24:530.145

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ВЕДУЩИХ СТРАН В ОБЛАСТИ КВАНТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© **Андрей Сергеевич Мохов, Владимир Олегович Толчеев**Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт», Москва, Россия,
e-mail: asmokhov@mail.ru, tolcheevvo@mail.ru*Статья поступила 13 марта 2018 г.*

Приведен анализ публикационной активности ведущих стран в сфере квантовых технологий (КТ), которые включают следующие основные направления: квантовые компьютеры и симуляторы; квантовые сенсоры и датчики; квантовая передача данных; квантовая метрология. Дана общая характеристика рассматриваемой предметной области и проведен ее наукометрический анализ. Для исследований использована выборка библиографических публикаций, сформированная из базы данных Web of Science и охватывающая период 2000 – 2016 гг. По полученной выборке оценены темпы роста печатных трудов по КТ в ведущих странах за указанный промежуток времени, выявлены государства-лидеры по количеству статей (по вышеназванным основным направлениям развития КТ), определены публикационная активность России и интенсивность международного сотрудничества. Результаты исследований позволили в качестве лидеров выделить США и КНР. Для них построены регрессионные зависимости, позволяющие описать функции роста числа публикаций, и представлены прогнозы. С помощью критерия знаков и критерия Вилкоксона для связанных пар наблюдений проверена гипотеза о наличии существенных различий в публикационной активности США и КНР. Оба теста на уровне значимости $\alpha = 0,05$ не обнаружили существенных расхождений между количеством статей США и КНР по двенадцати тематикам рубрикатора БД Web of Science. Вместе с тем выявлено значительное преимущество американских ученых по числу публикаций в области квантовых вычислений и создания универсального квантового компьютера. Первенство в этой области является главным условием «квантового» доминирования, которое подразумевает существенное ускорение вычислений, прежде всего, дешифрования большинства используемых алгоритмов защиты информации.

Ключевые слова: квантовые технологии; наукометрический анализ; реферативная база данных Web of Science; регрессионный анализ; прогноз; непараметрические критерии.

ANALYSIS OF PUBLICATION ACTIVITY OF THE LEADING COUNTRIES IN THE FIELD OF QUANTUM TECHNOLOGIES

© **Andrey S. Mokhov, Vladimir O. Tolcheev**National research university “Moscow power engineering institute”, Moscow, Russia;
e-mail: asmokhov@mail.ru, tolcheevvo@mail.ru*Submitted March 13, 2018.*

The publication activity of the leading countries in the field of quantum technologies (QT), which include quantum computers and simulators, quantum sensors, quantum data transmission, and quantum metrology is analyzed. A general characteristic of the subject domain and scientometric analysis is carried out using the research chops from the Web of Science database covering the period 2000 – 2016. The sample of bibliographic publications is used to (i) estimate the growth rate of publications on QT in the leading countries (for the indicated period of time), (ii) identify the leading states in the number of publications (on the above-mentioned main directions of QT development), and (iii) determine the publication activity of Russia and the intensity of international cooperation. The results of the research demonstrated, that the USA and China are the leading countries in the field of quantum technologies. Regression dependences are constructed which provide forecasting and description of the functions

reflecting the increasing number of publications in aforementioned countries. Using the criterion of signs and the Wilcoxon test for coupled pairs of observations, the hypothesis of significant differences in the publication activity of the United States and China was tested. Both tests at the level of significance $\alpha = 0.05$ did not reveal significant discrepancies between the number of articles in the US and China on the twelve topics of the Web of Science database. At the same time, a significant advantage of American scientists in the number of publications in the field of quantum computations and creation of a universal quantum computer has been revealed. The primacy in this area is the main condition of "quantum" domination, which implies a significant acceleration of calculations, primarily, decryption of most of the algorithms used to protect information.

Keywords: quantum technologies; scientometric analysis; research chops; Web of Science database; regression analysis; forecasts; nonparametric criteria.

Квантовые технологии (КТ, Quantum Technologies) относятся к быстро развивающимся предметным областям, которые в настоящее время находятся в центре внимания научного сообщества [1 – 4]. Как предполагается, ожидаемые результаты окажут значительное (возможно даже определяющее) влияние на усиление научно-технического потенциала различных стран [5 – 7]. В данной работе проведен сравнительный анализ публикационной активности ведущих государств в сфере КТ на основе публикаций, содержащихся в международной базе данных (БД) Web of Science (рассмотрен период с 2000 по 2016 г.).

КТ основаны на организации скоординированного взаимодействия квантовыми элементами на микроуровне в целях создания применимых на практике устройств. В настоящее время в сфере КТ наиболее успешные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (НИОКР) ведутся по следующим направлениям [8 – 10]:

1) универсальные квантовые компьютеры (Quantum Computers), способные реализовывать различные вычислительные операции, в частности, выполнять алгоритм Шора;

2) квантовые симуляторы (Quantum Simulators), осуществляющие отдельные вычислительные операции, например, операции быстрого поиска и перебора, которые важны для решения оптимизационных задач;

3) квантовая передача данных по защищенным линиям связи и квантовое распределение ключей (Quantum Communication);

4) квантовые сенсоры и датчики (Quantum Sensing), обеспечивающие высокую точность и имеющие малые габариты;

5) квантовая метрология (Quantum Metrology), включающая создание сверхточных хронометров, необходимых для повышения качества GPS навигации.

В последнее время среди специалистов и экспертов все чаще стал употребляться термин «квантовое доминирование», который подразумевает прежде всего создание универсального

квантового компьютера (УКК), обладающего сверхвысоким быстродействием и способного с помощью алгоритма Шора дешифровать большинство известных закрытых протоколов передачи информации [11 – 13]. Появление УКК окажет не только определяющее влияние на развитие систем информационной безопасности, но и существенным образом ускорит расчеты, необходимые для создания новых материалов с заданными свойствами, лекарств, поиска и обработки информации, моделирования работы мозга и т.п. Таким образом, страна, создавшая первой УКК и обеспечившая себе «квантовое доминирование», быстро достигнет существенного отрыва от конкурентов по ряду перспективных научно-технических направлений [14 – 16]. Важно отметить, что для получения «квантового доминирования» не обязательно быть лидером по всем основным тематикам КТ, достаточно превосходства в ключевой проблематике — построении универсального квантового компьютера.

В предлагаемой статье в центре внимания находятся следующие вопросы — какие позиции занимают ведущие страны в сфере КТ и можно ли на базе имеющихся общемировых публикаций сделать вывод, что какое-либо государство близко к созданию УКК и достижению «квантового доминирования».

Формирование выборки и проведение исследований

Запрос к библиографической БД Web of Science состоял из слова «Quantum». Полученная выборка включала статьи, которые содержат данное слово хотя бы в одном поле библиографического англоязычного документа — названии, аннотации или ключевых словах. Как отмечено ранее, в работе рассмотрен период с 2000 по 2016 г. Для проведения исследований также использовали информацию о месте работы авторов. Именно на основе этих сведений составляли суждения о принадлежности публикации к определенной стране. Так, работу считали «русской», если хотя бы у одного автора в поле «место

работы» указывается — «Russia». В случае если материал являлся результатом международного сотрудничества, то эту публикацию засчитывали всем странам, представители которых были авторами. Обработку и анализ сформированной выборки проводили с использованием программы STATISTICA.

По полученной выборке оценим темпы роста публикаций по КТ в ведущих странах, определим лидеров по количеству публикаций по основным направлениям развития КТ, проведем анализ публикационной активности России и интенсивности сотрудничества между государствами.

В период 2000 – 2016 гг. количество печатных трудов в мире по КТ возросло в два раза: 2000 г. — 15 068 публикаций; 2016 г. — 31 577 публикаций (см. рис. 1 и табл. 1).

На национальном уровне наибольшие темпы роста числа печатных работ за рассматриваемый период отмечены в Китае — 7,67. Затем следует Индия — 6,17, Республика Корея — 4,15, Канада — 2,7, Бразилия — 2,46. США, Германия, Япония, Великобритания, Франция и Россия имеют весьма умеренные темпы роста, равные соответственно 1,62; 1,57; 1,28; 1,83; 1,86 и 1,52.

Первое место в 2016 г. по количеству публикаций занял Китай — 9463 статьи (почти 30 % от общего числа печатных работ), второе место — США — 8215 статей (26 %), третье место — Германия — 4068 статей (12,8 %). По количеству проиндексированных документов в Web of Science в 2016 г. лидирующие позиции также у Японии (2559 статей; 8,1 %), Великобритании (2546;

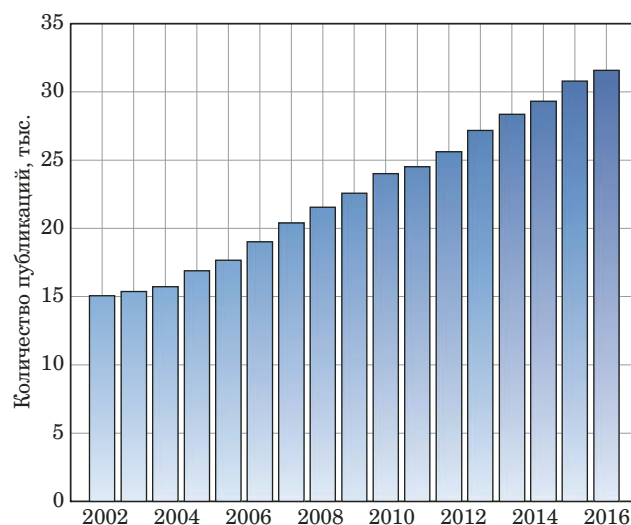


Рис. 1. Изменение числа публикаций по квантовым технологиям в период 2000 – 2016 гг.

8 %), Индии (2532; 8 %), России (2340; 7,41 %), Франции (2265; 7,17 %).

Изменение числа публикаций за семнадцатилетний период для ряда стран (США, КНР, ФРГ, Япония, Великобритания, Россия) приведены на рис. 2.

Несмотря на лидерство Китая по количеству печатных трудов в 2016 г. за весь семнадцатилетний период наибольшее число статей было опубликовано в США — 114 385. Затем следуют Китай — 75 576, Германия — 55 200, Япония — 39 669, Великобритания — 31 494, Франция — 30 174, Россия — 29 575, Индия — 19 533.

Таблица 1. Количество публикаций ведущих стран в области КТ за период 2000 – 2016 гг.

Год	Все страны	США	КНР	ФРГ	Япония	Великобритания	РФ	Франция	Индия	Ю. Корея
2000	15 068	5069	1233	2583	1986	1385	1537	1215	410	334
2001	15 368	4826	1371	2516	2250	1356	1592	1264	461	478
2002	15 712	5166	1455	2664	2017	1308	1565	1314	494	428
2003	16 899	5604	1604	2610	2189	1496	1570	1383	493	542
2004	17 662	5779	1940	2675	2058	1509	1646	1494	510	594
2005	19 014	6290	2377	2823	2274	1556	1501	1521	611	646
2006	20 394	6552	3040	2975	2258	1677	1624	1727	722	687
2007	21 542	6634	3483	3048	2457	1815	1621	1813	795	791
2008	22 569	6759	4071	3173	2393	1960	1628	1861	849	846
2009	24 006	7214	4476	3385	2553	1999	1679	1945	1070	902
2010	24 521	7282	4879	3629	2403	1951	1646	1998	1176	944
2011	25 623	7313	5611	3626	2461	1930	1740	1966	1379	1029
2012	27 174	7824	6457	3761	2460	2098	1815	2025	1674	1093
2013	28 357	7997	7156	3782	2603	2070	1831	2068	1839	1191
2014	29 324	7927	7990	3844	2343	2348	1961	2092	2124	1279
2015	30 790	7934	8972	4038	2404	2490	2279	2223	2394	1314
2016	31 577	8215	9463	4068	2559	2546	2340	2265	2532	1387

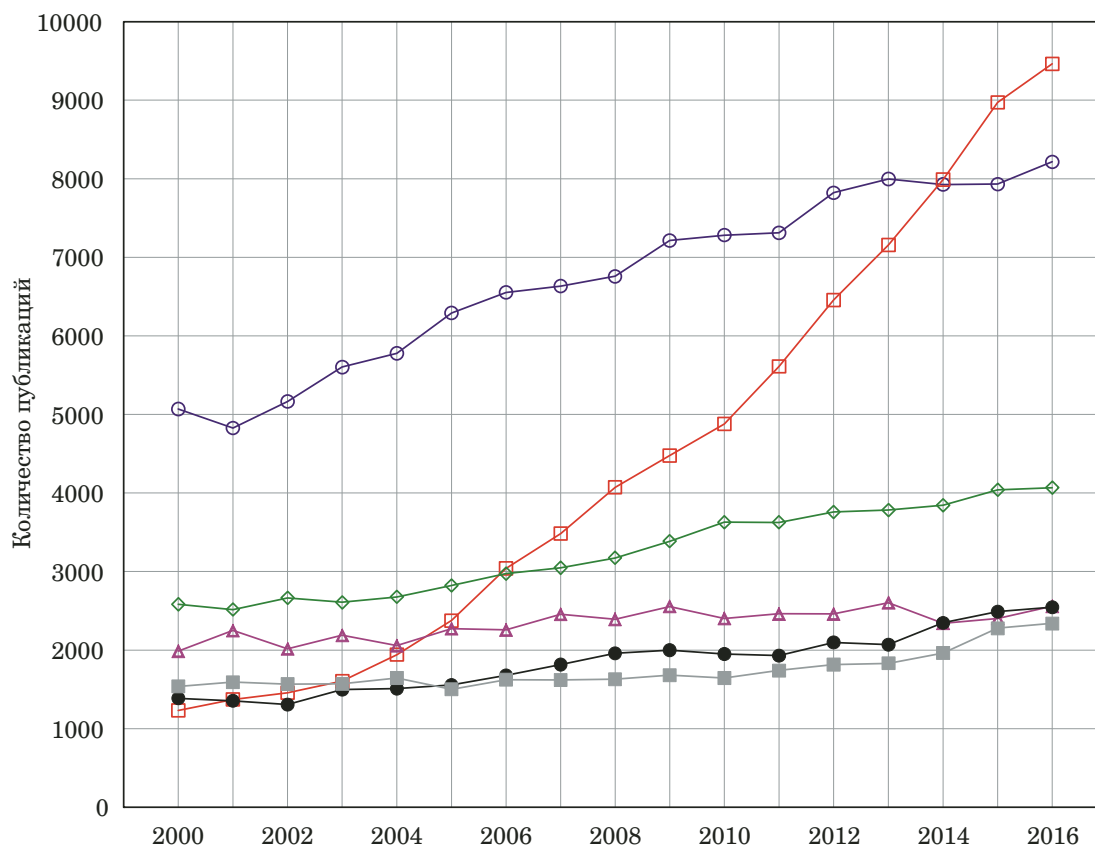


Рис. 2. Количество публикаций ведущих стран в период 2000 – 2016 гг.: ○ — США; □ — КНР; ◇ — ФРГ; △ — Япония; ● — Великобритания; ■ — РФ

Данные табл. 1 и зависимости, представленные на рис. 2, показывают чрезвычайно быстрый ежегодный рост публикаций в КНР.

Спрогнозируем, какое число американских и китайских работ ожидается в 2017 г. В настоящее время точное значение нам неизвестно, поскольку в Web of Science пока еще идет обработка данных и не все проиндексированные работы предыдущего года включены в БД.

Построим линейную парную регрессию: $Y = b_0 + b_1X$, где Y — количество публикаций; X — годы; b_0 и b_1 — неизвестные коэффициенты парной линейной регрессии.

Определение оценок коэффициентов b_0 и b_1 затруднено малым размером выборки (всего семнадцать отчетов) и невыполнением исходных предположений регрессионного анализа [17]. Оценивание по малым выборкам, как известно, может привести к получению неадекватных моделей. Принимая во внимание наличие этих негативных факторов, вычислим оценки неизвестных коэффициентов с помощью программы STATISTICA.

Линейная регрессия хорошо аппроксимирует зависимость для США: $Y_{\text{США}} = 4770,9 + 217,5X$. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,98$, коэффициенты b_0 и b_1 значимы. Прогноз на 2017 г. —

8686 публикаций (доверительный интервал [8451; 8920], уровень значимости $\alpha = 0,05$).

Предварительный анализ зависимости ежегодного роста публикаций в КНР позволяет выбрать два варианта построения регрессионных зависимостей:

- 1) парная линейная регрессия $Y = b_0 + b_1X$;
- 2) полиномиальная регрессия второго порядка $Y = b_0 + b_1X + b_2X^2$.

Линейная регрессия имеет вид: $Y_{\text{КНР}1} = 961,19 + 630,68X$. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,99$, коэффициенты b_0 и b_1 значимы. Прогноз на 2017 г. 9795 публикаций (доверительный интервал [9405; 10185], уровень значимости $\alpha = 0,05$).

Полиномиальная регрессия второго порядка имеет вид: $Y_{\text{КНР}2} = 967 + 111,95X + 23,52X^2$. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,99$, коэффициенты значимы при $\alpha = 0,05$. Прогноз на 2017 г. — 1060 публикаций. Важно отметить, что данное значение попадает в доверительный интервал для линейной парной регрессии, т.е. на незначительном промежутке времени линейная и полиномиальная регрессии дают близкие прогнозы.

Построенные зависимости позволяют сделать вывод о том, что Китай в ближайшие годы упро-

чит свой отрыв от других стран по количеству документов, ежегодно индексируемых в БД Web of Science. Так, прогнозирование по линейным зависимостям позволяет предсказать, что к 2030 г. китайцы будут издавать около 18 тысяч работ, в то время как американцы только 11,5 тысяч. К этому моменту времени США может также потерять лидерство по общему количеству публикаций.

Анализ публикаций по КТ показывает, что основное число научных трудов соответствует следующим двенадцати разделам экспертно составленного рубрикатора Web of Science (табл. 2):

- 1) прикладная физика (ПФ, Physics Applied);
- 2) междисциплинарные вопросы материаловедения (МВМ, Materials Science Multidisciplinary);
- 3) физическая химия (ФХ, Chemistry Physical);
- 4) оптика (ОП, Optics);
- 5) междисциплинарные вопросы физики (МВФ, Physics Multidisciplinary);
- 6) физика конденсированных сред (ФКС, Physics Condensed Matter);
- 7) общие вопросы химии (ОВХ, Chemistry Multidisciplinary);
- 8) атомная, молекулярная и химическая физика (АМХФ, Physics Atomic Molecular and Chemical);
- 9) нанонаука и нанотехнологии (НН, Nanoscience and Nanotechnology);
- 10) электротехника и электроника (ЭиЭ, Engineering Electrical and Electronic);
- 11) физика квантовых полей (ФКП, Physics, Particles & Fields);
- 12) математическая физика (МФ, Physics, Mathematical).

В табл. 2 приведены семь стран, которые входят в первую десятку по всем вышеуказанным областям. Лидерство в каждой области по количеству публикаций принадлежит США или КНР. США занимает первое место в семи тематиках, Китай — в пяти. В десятку лучших по публика-

циям также достаточно часто входили Италия — 11 раз, Россия — 10 (наша страна отсутствует в междисциплинарных вопросах материаловедения и атомной, молекулярной и химической физике), а также Республика Корея, которая специализируется в пяти направлениях.

В табл. 2 номер столбца соответствует номеру рубрикатора Web of Science из вышеприведенного списка. Отметим, что каждая статья в БД Web of Science может быть отнесена одновременно к нескольким разделам рубрикатора, в данном исследовании учитывался только раздел рубрикатора, который был указан первым.

Как отмечено ранее, США занимает первое место в семи тематиках, Китай — в пяти. Для сопоставления публикационной активности США и КНР (обнаружения значимых различий в количестве публикаций по тематикам) применим непараметрические критерии (критерий знаков и критерий Вилкоксона для связанных пар наблюдений) [18]. Проверим нулевую гипотезу об однородности генеральных совокупностей по попарно связанным выборкам. Данными для анализа являются первые две строки табл. 2, в качестве вычислительного средства использовали программу STATISTICA, уровень значимости $\alpha = 0,05$.

Оба теста не обнаружили существенных различий между публикационными показателями США и КНР по двенадцати тематикам рубрикатора БД Web of Science. Нет оснований по имеющимся данным отвергать нулевую гипотезу (выборки однородны, их элементы взаимозаменяемы).

Сопоставим результаты двух лидеров (США, Китая) и России по десяти из двенадцати вышеуказанных тематик (выбраны тематики, по которым Российская Федерация входит в первую десятку). Эти результаты представлены в табл. 3 и на рис. 3 (для обозначения предметных областей использованы введенные ранее сокращения).

Несмотря на существенное отставание от лидеров — США и Китая, российские ученые демонстрируют достаточно высокие публикацион-

Таблица 2. Страны, имеющие наибольшее количество публикаций по разделам рубрикатора Web of Science

Страны	Разделы рубрикатора											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
США	1342	1215	1380	1208	910	1090	793	1098	1291	563	613	356
КНР	1624	1949	1231	1143	1212	843	1518	704	891	428	254	321
ФРГ	640	427	508	624	499	687	377	573	287	238	297	233
Великобритания	350	244	257	349	337	256	189	345	162	174	227	164
Франция	328	253	303	316	279	355	199	287	188	146	157	151
Япония	562	381	312	296	306	301	246	257	215	257	177	128
Индия	353	424	417	216	207	306	338	232	229	247	144	97

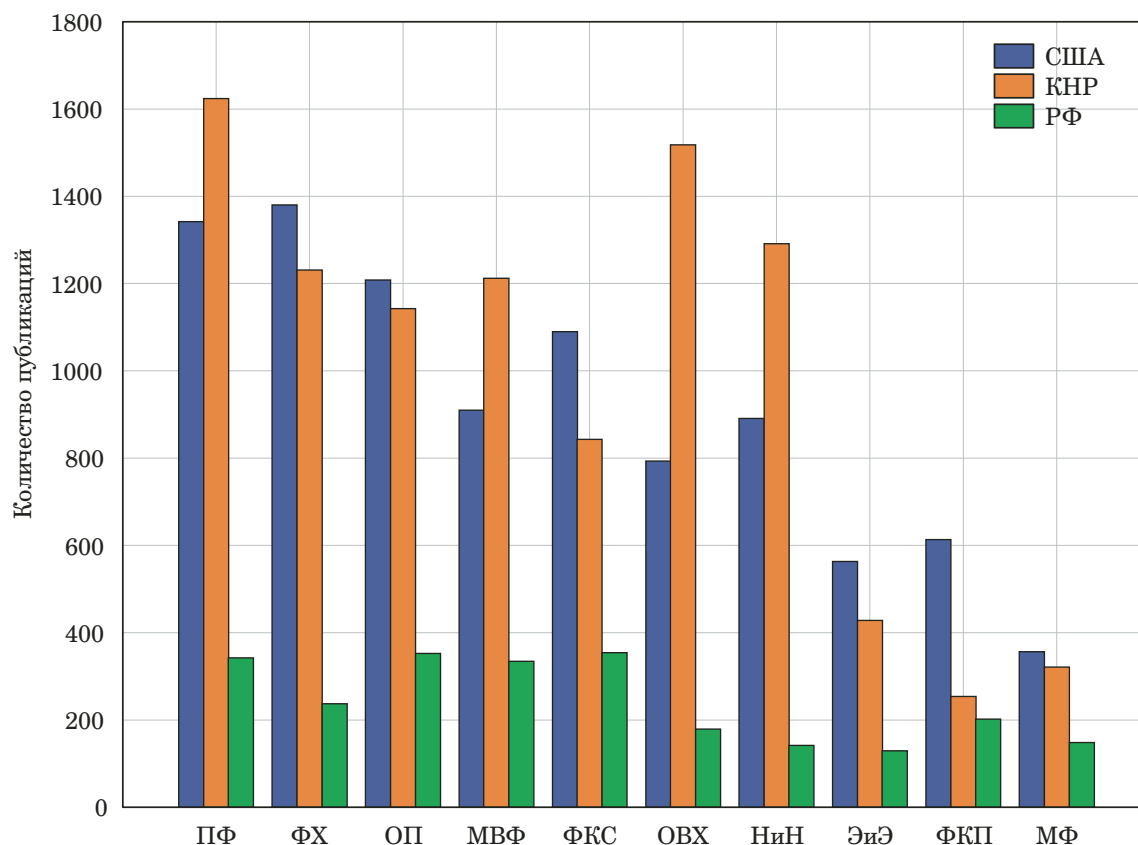


Рис. 3. Количество публикаций США, КНР и России по десяти разделам рубрикатора WOS в 2016 г.

ные показатели в области КТ. Это, как представляется, свидетельствует о существенном заделе по квантовой проблематике, накопленном еще с советских времен. Большинство этих достижений сосредоточено в сферах, в которых российские специалисты традиционно наиболее успешны (физика, химия).

Ранее отмечалось, что для получения «квантового превосходства» необходимо добиться прорывных результатов в области создания универсального квантового компьютера, способного

реализовывать алгоритм Шора. Однако эта тематика «растворяется» среди рубрик БД Web of Science. В связи с этим интерес представляет отдельный анализ публикационной активности различных стран в области построения УКК.

Для формирования новой выборки был использован запрос «Quantum Computing» (квантовые вычисления). Результирующая выборка будет содержать это словосочетание (в строго заданной последовательности) во всех полях библиографического описания. Отметим, что «Quantum Computing» несколько более широкая проблематика, чем УКК. Однако ее использование обосновано, так как позволяет добиться большей полноты поиска (т.е. необходимо найти как можно больше релевантных публикаций), при этом не исключаются некоторые потери в точности, в частности, выборка будет содержать работы не только по УКК, но и по квантовым симуляторам. Ввиду близости тематик и их взаимопересекаемости такой подход способен корректно отразить интенсивность проводимых НИОКР по изучаемой тематике.

В табл. 4 приведены показатели четырех стран-лидеров: США, Китая, Канады и Японии (к сожалению, Россия в этом направлении не входит в первую десятку). Отметим следующие особенности полученных результатов.

Таблица 3. Количество публикаций США, КНР и России по десяти разделам рубрикатора WOS в 2016 г.

Предметная область	США	КНР	РФ
ПФ	1342	1624	342
ФХ	1380	1231	237
ОП	1208	1143	352
МВФ	910	1212	334
ФКС	1090	843	354
ОВХ	793	1518	179
НиН	891	1291	142
ЭиЭ	563	428	129
ФКП	613	254	202
МФ	356	321	148

1. Число публикаций по тематике квантовых вычислений за рассматриваемый период увеличилось практически в четыре раза, т.е. росло значительно быстрее количества статей по квантовым технологиям в целом.

2. Лидеры остались неизменными — США и Китай существенно опережают другие страны. Однако в данной проблематике наблюдается достаточно очевидное доминирование Соединенных Штатов, которые прочно удерживают передовые позиции в создании квантовых симуляторов и компьютеров. В настоящее время основные работы посвящены выбору наиболее эффективного способа организации квантовых вычислений, причем построение первых прототипов УКК, как считают эксперты, может состояться в течение ближайшего десятилетия [3, 4, 10].

3. В борьбе за третье место появилась Канада, отсутствовавшая в девяти (из двенадцати) вышеприведенных тематиках рубрикатора Web of Science в первой десятке. Это объясняется важной ролью, которую в настоящее время играет канадская фирма D-Wave Systems в развитии квантовых вычислений, в частности, в построении первого в мире адиабатического квантового компьютера. Однако эта разработка относится к классу квантовых симуляторов и не способна реализовать алгоритм Шора, обеспечив «квантовое» доминирование [19].

Таким образом, анализ публикационной активности в наиболее перспективной области КТ — квантовых вычислениях, развитие которой

способно привести к революционным изменениям, позволяет сделать вывод о лидерстве США.

Несмотря на сильную конкуренцию между США и КНР по всем направлениям развития КТ, исследование сформированной выборки показывает высокий уровень их взаимодействия. Так, США является основным партнером КНР по изданию совместных публикаций (затем следуют с большим отрывом Германия и Япония).

Для остальных стран, представленных в табл. 5 и на рис. 4, США также являются ключевым партнером. Именно американцы имеют наибольшее число статей, выполненных в соавторстве с иностранцами.

Анализируя российское международное сотрудничество, отметим, что большинство совместных публикаций выполняется в кооперации с немецкими и американскими учеными. Количество российских публикаций в области КТ, подготовленных в сотрудничестве с иностранцами, составляет 12 614 статей (42,6 % от общего массива российских работ, проиндексированных в Web of Science в период с 2000 по 2016 г.).

Таким образом, проведен комплексный анализ перспективных и быстро развивающихся научных направлений, объединенных под общим термином «квантовые технологии». Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. Рассматриваемая предметная область имеет высокие темпы роста и находится в стадии быстрого развития. За отмеченный период времени общее число профильных публикаций увеличи-

Таблица 4. Количество публикаций по квантовым вычислениям в мире и ведущих странах

Год	Общее число статей	США	КНР	Канада	Япония
2000	118	54	4	4	5
2001	168	71	6	6	10
2002	203	80	14	14	19
2003	246	101	14	18	30
2004	214	85	10	21	17
2005	269	107	22	18	15
2006	233	87	22	16	14
2007	312	98	41	23	20
2008	313	97	41	14	18
2009	516	161	89	58	37
2010	271	95	48	20	23
2011	283	98	40	22	22
2012	298	87	44	21	27
2013	298	96	47	22	21
2014	340	96	70	22	26
2015	380	110	65	17	20
2016	407	135	70	27	25

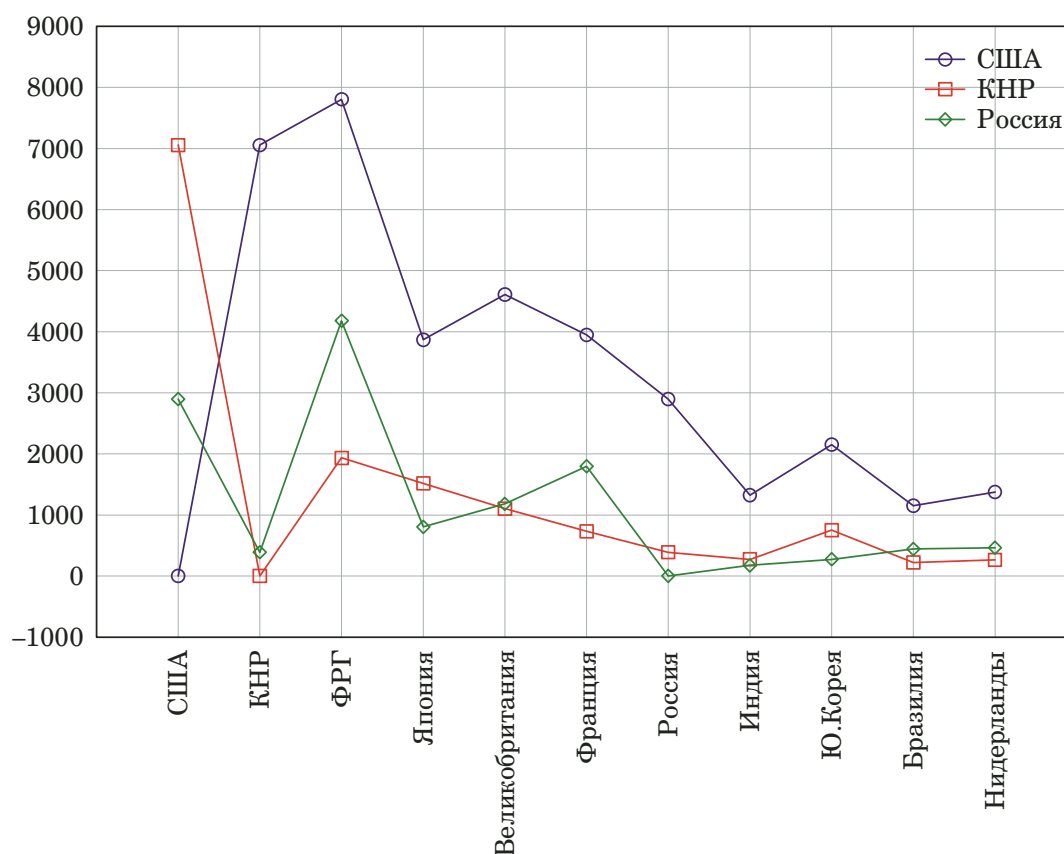


Рис. 4. Количество публикаций ведущих стран, выполненных в рамках международного сотрудничества

лось более чем в два раза и прогнозируется продолжение данной тенденции.

2. Как и во многих других перспективных технологиях, в КТ наблюдается соперничество между двумя лидерами — США и КНР. При этом США сохраняет первенство по общему количеству публикаций, а КНР по темпам роста публикационной активности и количеству ежегодно издаваемых научных материалов. Соединенные Штаты занимают лидирующие позиции в квантовых

вычислениях, в рамках которых разрабатывается универсальный квантовый компьютер, способный обеспечить одной из стран «квантовое доминирование». Вместе с тем, как считают эксперты, текущий уровень разработок не позволяет в перспективе до 2025 г. выйти на создание полнофункциональной версии УКК [3, 7, 10].

3. По ряду важных направлений работ в сфере КТ Россия имеет достаточно высокие количественные показатели и входит в первую десятку

Таблица 5. Количество работ по квантовым технологиям, выполненным в рамках международного сотрудничества

Страны	США	КНР	ФРГ	Япония	Великобритания	Франция	Россия	Индия	Ю. Корея	Бразилия	Нидерланды
США	114 385	7056	7804	3870	4608	3951	2899	1328	2152	1150	1376
КНР	7056	75 576	1937	1517	1106	733	389	274	753	221	264
ФРГ	7804	1937	55 200	1770	3685	3602	4178	805	548	722	1275
Япония	3870	1517	1770	39 669	1330	1186	807	395	754	147	357
Великобритания	4608	1106	3685	1330	31 494	2246	1186	466	427	501	774
Франция	3951	733	3602	1186	2246	30 174	1796	448	304	647	694
Россия	2899	389	4178	807	1186	1796	29 575	178	273	443	465
Индия	1328	274	805	395	466	448	178	19 533	474	192	103
Ю. Корея	2152	753	548	754	427	304	273	474	14 485	103	68
Бразилия	1150	221	722	147	501	647	443	192	103	10 896	115
Нидерланды	1376	264	1275	357	774	694	465	103	68	115	7736

стран. В международном сотрудничестве по квантовым технологиям основными партнерами российских ученых являются специалисты из Германии, США, Франции и Великобритании; крайне низко взаимодействие России с крупнейшими азиатскими странами — Китаем, Японией, Индией и Республикой Корея.

Необходимо отметить возможные искажения полученных результатов из-за ограничений используемого инструментария — наукометрического анализа (более подробно преимущества и недостатки этого подхода рассмотрены в [20]). Так, в данной работе выборка была составлена только из англоязычных публикаций. Отдельно не оценивались российские статьи, не вошедшие в международную БД Web of Science, но содержащиеся в русскоязычной цифровой научной библиотеке eLibrary (в том числе проиндексированные в европейской БД Scopus). В связи с этим можно предположить некоторое занижение публикационной активности «неанглоязычных» стран в проведенных исследованиях. В дальнейшем представляют интерес формирование и анализ выборки из печатных трудов, проиндексированных в БД Scopus, в которой, как представляется, показатели ряда стран (включая Россию) будут несколько выше, а также сопоставление и выявление различий в оценках, полученных на выборках из БД Web of Science и БД Scopus.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нильсен М., Чанг И. Квантовые вычисления и квантовая информация. — М.: Мир, 2006. — 824 с.
2. Валиев К. А., Кокин А. А. Квантовые компьютеры: надежда и реальность. — Ижевск: РХД, 2001. — 352 с.
3. Богданов Ю. И., Валиев К. А., Кокин А. А. Квантовые компьютеры: достижения, трудности реализации и перспективы / Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 4. С. 243 – 255.
4. Walther P., Resch K. J., Rudolph T., Schenck E., Weinfurter H., Vedral V., Aspelmeyer M., Zeilinger A. Experimental one-way quantum computing / Nature. 2005. Vol. 434. P. 169 – 176.
5. Хель И. 10 невероятных последствий развития квантовых технологий / Hi-News.ru. 2017. <https://hi-news.ru/technology/10-neveroyatnyx-posledstvij-razvitiya-quantovykh-tekhnologij.html> (дата обращения 5.01.2018).
6. Бочаров Л. Ю., Буханец Д. И., Жуков А. О. Использование квантовых информационных технологий при разработке сложных технических систем / Электромагнитные волны и электронные системы. 2014. Т. 19. № 11. С. 4 – 9.
7. Львовский А. Квантовый компьютер и квантовые технологии. — Квантовый центр «Сколково», 2016. <https://www.youtube.com/watch?v=VfEstE2TuhU> (дата обращения 5.01.2018).
8. Quantum manifesto. — European Commission 2016. <http://europe.eu/manifesto> (дата обращения 5.01.2018).
9. Future Directions for NSF Advanced Computing Infrastructure to Support. U. S. Science and Engineering in 2017 – 2020. — Washington: The National Academic press, 2014. — 34 p.
10. Advancing Quantum Information Science: National Challenges and Opportunities. — Washington: National Science and Technology Council, 2016. — 16 p.
11. Chen L., Jordan S., Liu Y.-K., Moody D., Peralta R., Perlner R., Smith-Ton D. Report on Post-Quantum Cryptography. Washington: NIST, 2016. — 15 p.
12. Богданов Ю. И., Кокин А. А., Лукичев В. Ф., Орликовский А. А., Семеняхин И. А., Чернявский А. Ю. Квантовая механика и развитие информационных технологий / Информационные технологии и вычислительные системы. 2012. № 1. С. 17 – 31.
13. Олейникова А. В., Сурудин Д. С., Шафеев Д. Е. Квантовые компьютеры: надежды и реальность / Перспективы развития информационных технологий. 2016. № 30. С. 145 – 153.
14. Баулин А. Квантовая гонка: победитель получает все / Life.ru. 2016. https://life.ru/t/технологии/407777/kvantovaja_ghonka_pobeditel_poluchaet_vse (дата обращения 5.01.2018).
15. Технологические прорывы 2017 года. Когда появятся квантовые компьютеры / Econet.ru. 2017. <https://econet.ru/articles/165528-tehnologicheskie-proryvy-2017-goda-kogda-poyavyatsya-quantovyie-kompyutery> (дата обращения 5.01.2018).
16. Позычанюк В. Будущее наступило: когда без квантовых компьютеров не получится обойтись / Технологии и медиа. 2018. № 1 – 2.
17. Орлов А. И. Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 671 с.
18. Орлов А. И. Какие гипотезы можно проверять с помощью двухвыборочного критерия Вилкоксона / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 1. С. 51 – 56.
19. Квантовый компьютер D-Wave 2000Q за 15 млн. долларов / IT News. 2017. <http://information-technology.ru/news/6263-quantovyj-kompyuter-d-wave-2000q-za-15-mln-dollarov> (дата обращения 5.01.2018).
20. Наукометрия и экспертиза в управлении наукой / Под ред. Д. А. Новикова, А. И. Орлова, П. Ю. Чеботарева / Управление большими системами. Сб. трудов. Вып. 44. — М.: ИПУ РАН, 2013 — 568 с.

REFERENCES

1. Nilsen M., Chang I. Quantum computing and quantum information. — Moscow: Mir, 2006. — 824 p. [Russian translation].
2. Valiev K. A., Kokin A. A. Quantum computers: hope and reality. — Izhevsk: RKhD, 2001. — 352 p. [in Russian].
3. Bogdanov Yu. I., Valiev K. A., Kokin A. A. Quantum computers: achievement, challenges and prospects / Mikroelektronika. 2011. Vol. 40. N 4. P. 243 – 255 [in Russian].
4. Walther P., Resch K. J., Rudolph T., Schenck E., Weinfurter H., Vedral V., Aspelmeyer M., Zeilinger A. Experimental one-way quantum computing / Nature. 2005. Vol. 434. P. 169 – 176.
5. Khel' I. 10 improbable consequences of development of quantum technologiis. — Hi-News.ru. 2017. <https://hi-news.ru/technology/10-neveroyatnyx-posledstvij-razvitiya-quantovykh-tekhnologij.html> (accessed 5.01.2018) [in Russian].
6. Bocharov L. Yu., Buhaneec D. I., Zhukov A. O. Use of quantum information technologies in the development of complex technical systems / Élektromagn. Volny Élektron. Sist. 2014. Vol. 19. N 11. P. 4 – 9 [in Russian].
7. L'vovskii A. Quantum computer and quantum technologies. — The quantum center «Skolkovo». 2016. <https://www.youtube.com/watch?v=VfEstE2TuhU> (accessed 5.01.2018) [in Russian].
8. Quantum manifesto. — European Commission 2016. <http://europe.eu/manifesto> (accessed 5.01.2018).
9. Future Directions for NSF Advanced Computing Infrastructure to Support. U. S. Science and Engineering in 2017 – 2020. — Washington: The National Academic press, 2014. — 34 p.
10. Advancing Quantum Information Science: National Challenges and Opportunities. — Washington: National Science and Technology Council, 2016. — 16 p.
11. Chen L., Jordan S., Liu Y.-K., Moody D., Peralta R., Perlner R., Smith-Ton D. Report on Post-Quantum Cryptography. Washington: NIST, 2016. — 15 p.

12. Bogdanov Yu. I., Kokin A. A., Lukichev V. F., Orlikovskii A. A., Semenikhin I. A., Chernyavskii A. Yu. Quantum mechanics and the development of information technology / Inf. Tekhnol. Vychisl. Sist. 2012. N 1. P. 17 – 31 [in Russian].
13. Oleinikova A. V., Surudin D. S., Shafeev D. E. Quantum computers: hopes and reality / Persp. Razv. Inf. Tekhnol. 2016. N 30. P. 145 – 153 [in Russian].
14. Baulin A. Quantum race: the winner takes it all. — Life.ru. — 2016. https://life.ru/t/tekhnologii/407777/kvantovaia_ghonka_pobieditel_poluchaet_vsio (accessed 5.01.2018) [in Russian].
15. Technological breakthroughs in 2017. When there will be quantum computers / Econet.ru. 2017. <https://conet.ru/articles/165528-tehnologicheskie-proryvy-2017-goda-kogda-poyavyatsya-kvantovye-kompyutery> (accessed 5.01.2018) [in Russian].
16. Pozychanyuk V. The future is now: when will be able to do / Tekhnol. Media. 2018. N 1 – 2.
17. Orlov A. I. Applied statistics. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 671 p. [in Russian].
18. Orlov A. I. What hypotheses can be tested using the two-sample Wilcoxon test / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1999. Vol. 65. N 1. P. 51 – 56 [in Russian].
19. Quantum computer D-Wave 2000Q for \$ 15 million / IT News. 2017. <http://information-technology.ru/news/6263-kvantovyyj-kompyuter-d-wave-2000q-za-15-mln-dollarov> (accessed 5.01.2018) [in Russian].
20. Novikova D. A., Orlova A. I., Chebotareva P. Yu., eds. Scientometry and expertise in science management / Management of large systems. Collection of Works. Issue 44. — Moscow: IPU RAN, 2013. — 568 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-76-82

УДК (UDC) 519.237.5

СКАЛЯРНАЯ МЕРА ВЗАИМОЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СЛУЧАЙНЫМИ ВЕКТОРАМИ¹

© Александр Николаевич Тырсин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: at2001@yandex.ru

Статья поступила 14 февраля 2018 г.

Рассмотрена проблема оценивания тесноты взаимозависимости между случайными векторами разной размерности. Эти случайные векторы могут иметь произвольные многомерные непрерывные законы распределения. Получено аналитическое выражение для коэффициента тесноты взаимозависимости между случайными векторами. Он выражается через коэффициенты детерминации условных регрессий между компонентами случайных векторов. Для случая гауссовских случайных векторов получена более простая формула, выраженная через определители каждого из случайных векторов и определитель их объединения. Показано, что введенный коэффициент соответствует всем основным требованиям, предъявляемым к мере тесноты взаимозависимости между случайными векторами. Данный подход имеет преимущества по сравнению с методом канонических корреляций. Он позволяет определить фактическую тесноту взаимозависимости между случайными векторами. Кроме того, он может использоваться и при нелинейных корреляционных зависимостях между компонентами случайных векторов. Введенная мера достаточно просто интерпретируема и может практически применяться на реальных выборках данных. Приведены примеры расчета тесноты взаимозависимости между гауссовскими случайными векторами разной размерности.

Ключевые слова: случайный вектор; взаимозависимость; мера; дифференциальная энтропия; индекс детерминации; корреляционная матрица.

SCALAR MEASURE OF THE INTERDEPENDENCE BETWEEN RANDOM VECTORS

© Alexander N. Tyrsin

First President of Russia B. N. Yeltsin Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia; e-mail: at2001@yandex.ru

Submitted February 14, 2018.

The problem of assessing tightness of the interdependence between random vectors of different dimensionality is considered. These random vectors can obey arbitrary multidimensional continuous distribution laws. An analytical expression is derived for the coefficient of tightness of the interdependence between random vectors. It is expressed in terms of the coefficients of determination of conditional regressions between the components of random vectors. For the case of Gaussian random vectors, a simpler formula is obtained, expressed through the determinants of each of the random vectors and determinant of their association. It is shown that the introduced coefficient meets all the basic requirements imposed on the degree of tightness of the interdependence between random vectors. This approach is more preferable compared to the method of canonical correlations providing determination

of the actual tightness of the interdependence between random vectors. Moreover, it can also be used in case of non-linear correlation dependence between the components of random vectors. The measure thus introduced is rather simply interpretable and can be applied in practice to real data samplings. Examples of calculating the tightness of the interdependence between Gaussian random vectors of different dimensionality are given.

Keywords: random vector; interdependence; measure; differential entropy; index of determination; correlation matrix.

Природа многомерна, и одномерные методы статистического анализа часто оказываются малоэффективными при изучении сложных явлений [1]. Основная цель многомерного статистического анализа — выявление характера и структуры взаимосвязей между компонентами исследуемого многомерного признака [2–4]. В рамках этой цели представляет интерес проблема количественного оценивания тесноты совместной взаимосвязи (корреляционной зависимости) между многомерными случайными величинами.

В настоящее время данная проблема решена лишь частично — для случая тесноты взаимосвязи между компонентами случайного вектора. Для гауссовских случайных векторов предложена [5] скалярная мера — коэффициент тесноты совместной линейной корреляционной связи, равный

$$D_{e,m}(\mathbf{X}) = 1 - |\mathbf{R}_{\mathbf{X}}|^{1/m}, \quad (1)$$

где $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_m)$ — многомерная случайная величина, имеющая совместное нормальное распределение и корреляционную матрицу $\mathbf{R}_{\mathbf{X}}$.

Для оценки как линейной, так и нелинейной взаимозависимости предложен [6] коэффициент

$$d_{e,m}(\mathbf{X}) = 1 - \exp[-2I(\mathbf{X})/m], \quad (2)$$

где $I(\mathbf{X}) = H(\tilde{\mathbf{X}}) - H(\mathbf{X})$ — разность дифференциальных энтропий многомерных случайных величин $\mathbf{X}$ и $\tilde{\mathbf{X}} = (\tilde{X}_1, \tilde{X}_2, \dots, \tilde{X}_m)$, компоненты $\tilde{X}_i$ которой являются взаимно независимыми и имеют те же распределения, что и X_i .

Основным недостатком формулы (2) является необходимость вычисления оценок дифференциальных энтропий, поскольку требуется оценивать по ограниченным выборкам одномерные и многомерные плотности распределений непрерывных случайных величин. Результат — низкая точность оценивания коэффициента $d_e(\mathbf{X})$. Это позволяет использовать соотношение (2) лишь для модельных случаев, когда законы распределений известны заранее. В целях практической реализации вместо (2) предложена [7] эквивалентная ей формула

$$d_{e,m}(\mathbf{X}) = 1 - \left[\prod_{k=2}^m (1 - R_{X_k/X_1 X_2 \dots X_{k-1}}^2) \right]^{1/m}, \quad (3)$$

где $R_{X_k/X_1 X_2 \dots X_{k-1}}^2$ — индексы детерминации соответствующих регрессионных зависимостей, $k = 2, 3, \dots, m$. Вопросы непараметрического оце-

нивания индексов детерминации по многомерным выборочным данным рассмотрены в [8].

Предложенная в [5, 6] нормировка (возведение в степень $1/m$) формально не обоснована даже для совместного нормального распределения. Действительно, для гауссовского случайного вектора $\mathbf{X}$ имеем [9]

$$I(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^m H(X_i) + \frac{1}{2} \ln |\mathbf{R}_{\tilde{\mathbf{X}}}| - \\ - \sum_{i=1}^m H(X_i) - \frac{1}{2} \ln |\mathbf{R}_{\mathbf{X}}| = \frac{1}{2} \ln |\mathbf{R}_{\mathbf{X}}|,$$

следовательно, величина $I(\mathbf{X})$ не зависит в явной форме от размерности m вектора $\mathbf{X}$. Поэтому наряду с (1) и (3) представляются оправданными формулы

$$D_e(\mathbf{X}) = 1 - |\mathbf{R}_{\mathbf{X}}|, \quad (4)$$

$$d_e(\mathbf{X}) = 1 - \prod_{k=2}^m (1 - R_{X_k/X_1 X_2 \dots X_{k-1}}^2). \quad (5)$$

Кроме оценки тесноты взаимосвязи между компонентами случайного вектора, необходимо также оценивать тесноту взаимозависимости между случайными векторами. Во многих приложениях выходных переменных бывает несколько. И возникает задача оценки связи между набором измеряемых (входных) переменных $\mathbf{X}$ и интересующими нас свойствами (выходными переменными) $\mathbf{Y}$ [1, 10]. Если число выходных переменных более одной, то тесноту корреляционной связи между группами входных и выходных переменных оценивают с помощью метода канонических корреляций [11, 12]. Этот метод является обобщением парной линейной корреляции и позволяет находить максимальные корреляционные связи между двумя группами случайных величин. Зависимость оценивают с помощью канонических переменных, вычисленных как линейные комбинации исходных признаков по каждой из групп. Эти канонические величины должны максимально коррелировать между собой, а их число определяется по числу переменных в меньшем множестве (если число переменных в них не одинаково). Данный метод имеет несколько существенных недостатков. Во-первых, он рассчитан только на случай, когда все исследуемые при-

знаки связаны друг с другом линейно, что фактически предполагает наличие совместного нормального распределения у каждого из случайных векторов. Во-вторых, находится максимальная величина коэффициента корреляции между каноническими переменными, в то время как требуется оценить тесноту фактической взаимосвязи, которая может значительно отличаться от максимально возможной. Вместе с наличием множества (их число равно размерности вектора выходных переменных) определяемых коэффициентов корреляции это весьма затрудняет интерпретацию результатов, делая ее слишком общей и малоинформативной для практических задач. В-третьих, представление канонических переменных в виде только линейных комбинаций каждой из групп переменных также существенно ограничивает результаты максимизации. В-четвертых, требуется чтобы $m \geq l$, что также является еще одним ограничением.

Цель данной работы — попытка на основе энтропийного подхода обобщить меры (1) – (5) на случай оценки тесноты взаимозависимости между двумя группами переменных, устранив недостатки и ограничения, присущие методу канонических корреляций.

Пусть заданы два произвольно распределенных непрерывных случайных вектора $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_m)$ и $\mathbf{Y} = (Y_1, Y_2, \dots, Y_l)$, причем $m > 1$ и $l > 1$. Введем для них векторы $\tilde{\mathbf{X}} = (\tilde{X}_1, \tilde{X}_2, \dots, \tilde{X}_m)$ и $\tilde{\mathbf{Y}} = (\tilde{Y}_1, \tilde{Y}_2, \dots, \tilde{Y}_l)$ такие, что все компоненты $\tilde{X}_i$ являются взаимно независимыми и имеют те же распределения, что и X_i , а все $\tilde{Y}_j$ — взаимно независимы и имеют те же распределения, что и Y_j . Зададим также два случайных вектора размера $m + l$: $\mathbf{Z} = \mathbf{X} \cup \mathbf{Y} = (X_1, \dots, X_m, Y_1, \dots, Y_l)$ и $\tilde{\mathbf{Z}} = \tilde{\mathbf{X}} \cup \tilde{\mathbf{Y}} = (\tilde{X}_1, \dots, \tilde{X}_m, \tilde{Y}_1, \dots, \tilde{Y}_l)$.

Скалярная мера $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ тесноты взаимозависимости между случайными векторами $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ должна удовлетворять следующим очевидным требованиям:

- 1) $0 \leq d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) \leq 1$;
- 2) $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0$ — соответствует независимости между $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$;
- 3) $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 1$ — означает наличие функциональной зависимости между случайными векторами $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$, т.е. хотя бы одна из компонент вектора $\mathbf{Y}$ функционально (не случайным образом) связана с компонентами вектора $\mathbf{X}$;
- 4) $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ должна быть непрерывной.

Введем величину $I(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = I(\mathbf{Z}) - I(\mathbf{X}) - I(\mathbf{Y})$, где $I(\mathbf{Z}) = H(\tilde{\mathbf{Z}}) - H(\mathbf{Z})$, $I(\mathbf{X}) = H(\tilde{\mathbf{X}}) - H(\mathbf{X})$, $I(\mathbf{Y}) = H(\tilde{\mathbf{Y}}) - H(\mathbf{Y})$.

В [7] получено, что

$$I(\mathbf{X}) = -\frac{1}{2} \sum_{k=2}^m \ln(1 - R_{X_k/X_1 X_2 \dots X_{k-1}}^2),$$

$$I(\mathbf{Y}) = -\frac{1}{2} \sum_{k=2}^l \ln(1 - R_{Y_k/Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2).$$

Очевидно, что

$$I(\mathbf{Z}) = -\frac{1}{2} \left[\sum_{k=2}^m \ln(1 - R_{X_k/X_1 \dots X_{k-1}}^2) + \ln(1 - R_{Y_1/X_1 \dots X_m}^2) + \sum_{k=2}^l \ln(1 - R_{Y_k/X_1 \dots X_m Y_1 \dots Y_{k-1}}^2) \right].$$

Тогда имеем

$$I(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = -\frac{1}{2} \left[\ln(1 - R_{Y_1/X_1 \dots X_m}^2) + \sum_{k=2}^l \ln \frac{1 - R_{Y_k/X_1 \dots X_m Y_1 \dots Y_{k-1}}^2}{1 - R_{Y_k/Y_1 \dots Y_{k-1}}^2} \right]. \quad (6)$$

Введем коэффициент $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ тесноты взаимозависимости между случайными векторами $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$:

$$d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 1 - e^{-2I(\mathbf{X}, \mathbf{Y})}. \quad (7)$$

С учетом (6) формула (7) примет вид

$$d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 1 - (1 - R_{Y_1/X_1 \dots X_m}^2) \times \times \prod_{k=2}^l \frac{1 - R_{Y_k/X_1 \dots X_m Y_1 \dots Y_{k-1}}^2}{1 - R_{Y_k/Y_1 \dots Y_{k-1}}^2}. \quad (8)$$

Формула (8) не имеет ясной интерпретации. Поэтому преобразуем ее с помощью эквивалентных преобразований. Умножив и разделив произведение справа в (8) на $\prod_{i=2}^m (1 - R_{X_i/X_1 X_2 \dots X_{i-1}}^2)$ и учитывая (5), получим

$$(1 - R_{Y_1/X_1 X_2 \dots X_m}^2) \prod_{k=2}^l \frac{1 - R_{Y_k/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 \dots Y_{k-1}}^2}{1 - R_{Y_k/Y_1 \dots Y_{k-1}}^2} = \frac{\prod_{i=2}^m (1 - R_{X_i/X_1 \dots X_{i-1}}^2) (1 - R_{Y_l/X_1 \dots X_m}^2)}{\prod_{i=2}^m (1 - R_{X_i/X_1 \dots X_{i-1}}^2) \prod_{k=2}^l (1 - R_{Y_k/Y_1 \dots Y_{k-1}}^2)} \times \times \prod_{k=2}^l (1 - R_{Y_k/X_1 \dots X_m Y_1 \dots Y_{k-1}}^2) =$$

$$= \frac{1 - d_e(\mathbf{X} \cup \mathbf{Y})}{(1 - d_e(\mathbf{X}))(1 - d_e(\mathbf{Y}))},$$

следовательно,

$$d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 1 - \frac{1 - d_e(\mathbf{X} \cup \mathbf{Y})}{(1 - d_e(\mathbf{X}))(1 - d_e(\mathbf{Y}))}. \quad (9)$$

В частности, для гауссовских векторов $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ запишем $d_e(\mathbf{X}) = D_e(\mathbf{X}) = 1 - |\mathbf{R}_\mathbf{X}|$, $d_e(\mathbf{Y}) = D_e(\mathbf{Y}) = 1 - |\mathbf{R}_\mathbf{Y}|$, $d_e(\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}) = D_e(\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}) = 1 - |\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}|$, т.е. формула (9) примет вид

$$D_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 1 - \frac{|\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}|}{|\mathbf{R}_\mathbf{X}| |\mathbf{R}_\mathbf{Y}|}. \quad (10)$$

Проверим соответствие коэффициента $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ требованиям 1) – 4).

Теорема. Скалярная мера $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ тесноты взаимозависимости между случайными векторами $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ удовлетворяет условиям 1 – 4.

Доказательство. Известно [13], что $1 \geq R_{Y_k/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2 \geq R_{Y_k/Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2 \geq 0$, или

$$0 \leq 1 - R_{Y_k/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2 \leq 1 - R_{Y_k/Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2 \leq 1. \quad (11)$$

Пусть между компонентами векторов $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ отсутствует функциональная связь, т.е. все индексы детерминации, включая $R_{Y_1/X_1 X_2 \dots X_m}^2$, меньше 1. Это означает, что $\forall k \geq 2$,

$$0 < \frac{1 - R_{Y_k/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2}{1 - R_{Y_k/Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2} \leq 1,$$

т.е.

$$0 < (1 - R_{Y_1/X_1 X_2 \dots X_m}^2) \prod_{k=2}^l \frac{1 - R_{Y_k/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2}{1 - R_{Y_k/Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2} \leq 1,$$

следовательно, $0 \leq d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) < 1$.

Рассмотрим теперь наличие функциональной связи. Пусть $\exists j \geq 2$, для которого $R_{Y_j/Y_1 Y_2 \dots Y_{j-1}}^2 \rightarrow 1$, т.е. $1 - R_{Y_j/Y_1 Y_2 \dots Y_{j-1}}^2 \rightarrow 0$ — бесконечно малая величина. С учетом (11) получим, что $1 - R_{Y_j/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{j-1}}^2$ — бесконечно малая величина порядка не ниже, чем $1 - R_{Y_j/Y_1 Y_2 \dots Y_{j-1}}^2$, т.е.

$$0 < \frac{1 - R_{Y_j/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{j-1}}^2}{1 - R_{Y_j/Y_1 Y_2 \dots Y_{j-1}}^2} \leq 1.$$

Если $R_{Y_j/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{j-1}}^2 \rightarrow 1$, а $R_{Y_j/Y_1 Y_2 \dots Y_{j-1}}^2 < 1$, то

$$\frac{1 - R_{Y_j/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{j-1}}^2}{1 - R_{Y_j/Y_1 Y_2 \dots Y_{j-1}}^2} = 0$$

и $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 1$ — случай функциональной зависимости между одной или несколькими компонентами вектора $\mathbf{Y}$ и компонентами вектора $\mathbf{X}$.

Если $R_{Y_1/X_1 X_2 \dots X_m}^2 \rightarrow 1$, то также $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 1$ и компонента Y_1 функционально зависит от случайного вектора $\mathbf{X}$.

Из формулы (8) видим, что случай $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0$ возможен тогда и только тогда, когда $R_{Y_1/X_1 X_2 \dots X_m}^2 = 0$ и $R_{Y_k/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2 = 0$, $k = 2, 3, \dots, l$. Из $R_{Y_k/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2 = 0$ следует, что $R_{Y_k/X_1 X_2 \dots X_m}^2 = 0$, $k = 2, 3, \dots, l$. Это означает, что каждая из компонент вектора $\mathbf{Y}$ не зависит от вектора $\mathbf{X}$, т.е. имеем случай независимости между векторами $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$.

Мера $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ является функцией от переменных $R_{Y_1/X_1 X_2 \dots X_m}^2$, $R_{Y_k/X_1 X_2 \dots X_m Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2$, $R_{Y_k/Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2$, $k = 2, 3, \dots, l$, которые заданы на гиперкубе $\prod_{i=1}^{2l-1} [0; 1]$. Проверим непрерывность на его вну-

тренней области $U = \prod_{i=1}^{2l-1} (0; 1)$. Очевидно, что в

этом случае все знаменатели $(1 - R_{Y_k/Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2)$ в (8) будут больше нуля, поэтому функция $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ определена всюду на множестве U , следовательно, является непрерывной на U .

Таким образом, введенная величина $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ удовлетворяет всем условиям 1 – 4.

Рассмотрим некоторые свойства коэффициента $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$.

1. Введем случайный вектор

$$\hat{\mathbf{Y}} = (\hat{Y}_1, \hat{Y}_2, \dots, \hat{Y}_l).$$

Пусть

$$\forall k \ R_{Y_k/Y_1 Y_2 \dots Y_{k-1}}^2 = R_{\hat{Y}_k/\hat{Y}_1 \hat{Y}_2 \dots \hat{Y}_{k-1}}^2,$$

$$\forall k \neq j \ R_{Y_k/X_1 X_2 \dots X_m}^2 = R_{\hat{Y}_k/X_1 X_2 \dots X_m}^2$$

и

$$R_{Y_j/X_1 X_2 \dots X_m}^2 < R_{\hat{Y}_j/X_1 X_2 \dots X_m}^2.$$

Поскольку номер j компоненты не влияет на величины $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ и $d_e(\mathbf{X}, \hat{\mathbf{Y}})$, то зададим без потери общности $j = 1$. Тогда

$$\frac{1 - d_e(\mathbf{X}, \hat{\mathbf{Y}})}{1 - d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})} = \frac{1 - R_{\hat{Y}_1/X_1 \dots X_m}^2}{1 - R_{Y_1/X_1 \dots X_m}^2} < 1,$$

отсюда $1 - d_e(\mathbf{X}, \hat{\mathbf{Y}}) < 1 - d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$, т.е. $d_e(\mathbf{X}, \hat{\mathbf{Y}}) > d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$.

2. Пусть имеем случайный вектор $\hat{\mathbf{Y}} = (\hat{Y}_1, \hat{Y}_2, \dots, \hat{Y}_l)$, для которого $d_e(\mathbf{X} \cup \hat{\mathbf{Y}}) = d_e(\mathbf{X} \cup \mathbf{Y})$ и $d_e(\hat{\mathbf{Y}}) > d_e(\mathbf{Y})$. Тогда $d_e(\mathbf{X}, \hat{\mathbf{Y}}) < d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$.

3. Пусть имеем случайный вектор $\hat{\mathbf{Y}} = (\hat{Y}_1, \hat{Y}_2, \dots, \hat{Y}_l)$, для которого $d_e(\mathbf{X} \cup \hat{\mathbf{Y}}) > d_e(\mathbf{X} \cup \mathbf{Y})$ и $d_e(\hat{\mathbf{Y}}) = d_e(\mathbf{Y})$. Тогда $d_e(\mathbf{X}, \hat{\mathbf{Y}}) > d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$.

4. Пусть имеем случайный вектор $\hat{\mathbf{X}} = (\hat{X}_1, \hat{X}_2, \dots, \hat{X}_m)$, для которого $d_e(\hat{\mathbf{X}} \cup \mathbf{Y}) = d_e(\mathbf{X} \cup \mathbf{Y})$ и $d_e(\hat{\mathbf{X}}) > d_e(\mathbf{X})$. Тогда $d_e(\hat{\mathbf{X}}, \mathbf{Y}) < d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$.

Свойства 2–4 непосредственно следуют из (9).

Для коэффициентов $d_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ и $D_e(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ также можно ввести нормировку. Поскольку размерности m и l могут меняться одновременно, но с сохранением при этом $(m + l)$ постоянной, то нормировку проведем относительно средней размерности векторов, равной $(m + l)/2$. Поэтому формулам (8)–(10) поставим в соответствие выражения:

$$d_{e,m,l}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 1 -$$

$$\left[(1 - R_{Y_1/X_1 \dots X_m}^2) \prod_{k=2}^l \frac{1 - R_{Y_k/X_1 \dots X_m Y_1 \dots Y_{k-1}}^2}{1 - R_{Y_k/Y_1 \dots Y_{k-1}}^2} \right]^{\frac{2}{m+l}},$$

$$d_{e,m,l}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 1 - \left[\frac{1 - d_e(\mathbf{X} \cup \mathbf{Y})}{(1 - d_e(\mathbf{X}))(1 - d_e(\mathbf{Y}))} \right]^{\frac{2}{m+l}},$$

$$D_{e,m,l}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 1 - \left(\frac{|\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}|}{|\mathbf{R}_{\mathbf{X}}| |\mathbf{R}_{\mathbf{Y}}|} \right)^{\frac{2}{m+l}}. \quad (12)$$

В целях лучшей интерпретируемости и наглядности результатов исследуем случай гауссовских случайных векторов $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$. Рассмотрим два примера: $m = l = 2$ и $m = l = 3$.

Пример 1. Пусть $\mathbf{X} = (X_1, X_2)$, $\mathbf{Y} = (Y_1, Y_2)$, $\mathbf{X} \cup \mathbf{Y} = (X_1, X_2, Y_1, Y_2)$. Для определенности зададим

$$\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & \rho_{X_1 X_2} & \rho_{X_1 Y_1} & \rho_{X_1 Y_2} \\ \rho_{X_1 X_2} & 1 & \rho_{X_2 Y_1} & \rho_{X_2 Y_2} \\ \rho_{X_1 Y_1} & \rho_{X_2 Y_1} & 1 & \rho_{Y_1 Y_2} \\ \rho_{X_1 Y_2} & \rho_{X_2 Y_2} & \rho_{Y_1 Y_2} & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & -0,7 & 0,6 \\ 0,5 & 1 & -0,5 & 0,3 \\ -0,7 & -0,5 & 1 & -0,5 \\ 0,6 & 0,3 & -0,5 & 1 \end{pmatrix},$$

причем определители $|\mathbf{R}_{\mathbf{X}}^{(0)}| = 0,75$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{Y}}^{(0)}| = 0,75$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(0)}| = 0,226$, коэффициенты детерминации (имеем совместное нормальное распределение, т.е. линейный вид регрессионной зависимости) $\rho_{Y_1/X_1 X_2}^2 = 0,52$, $\rho_{Y_2/Y_1}^2 = 0,25$, $\rho_{Y_2/X_1 X_2 Y_1}^2 = 0,373$. Согласно (10), (12) получили $D_e^{(0)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,599$, $D_{e,2,2}^{(0)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,367$.

Увеличим тесноту взаимосвязи между компонентами X_2 и Y_2 (за счет увеличения $\rho_{X_2 Y_2}$ с 0,3 до 0,9) при сохранении неизменными остальных значений корреляционной матрицы:

$$\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & -0,7 & 0,6 \\ 0,5 & 1 & -0,5 & 0,9 \\ -0,7 & -0,5 & 1 & -0,5 \\ 0,6 & 0,9 & -0,5 & 1 \end{pmatrix},$$

где $|\mathbf{R}_{\mathbf{X}}^{(1)}| = 0,75$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{Y}}^{(1)}| = 0,75$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(1)}| = 0,056$, $\rho_{Y_1/X_1 X_2}^2 = 0,52$, $\rho_{Y_2/Y_1}^2 = 0,25$, $\rho_{Y_2/X_1 X_2 Y_1}^2 = 0,843$, $D_e^{(1)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,900$, $D_{e,2,2}^{(1)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,683$. Получили рост тесноты взаимозависимости между векторами $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$.

Теперь для исходных векторов $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ уменьшим тесноту корреляционной связи между компонентами $\mathbf{Y}$ (за счет изменения $\rho_{Y_1 Y_2}$ с $-0,5$ до $-0,1$), сохранив остальные значения корреляционной матрицы теми же:

$$\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & -0,7 & 0,6 \\ 0,5 & 1 & -0,5 & 0,3 \\ -0,7 & -0,5 & 1 & -0,1 \\ 0,6 & 0,3 & -0,1 & 1 \end{pmatrix},$$

где $|\mathbf{R}_{\mathbf{X}}^{(2)}| = 0,75$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{Y}}^{(2)}| = 0,99$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(2)}| = 0,154$, $\rho_{Y_1/X_1 X_2}^2 = 0,52$, $\rho_{Y_2/Y_1}^2 = 0,01$, $\rho_{Y_2/X_1 X_2 Y_1}^2 = 0,573$, $D_e^{(2)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,793$, $D_{e,2,2}^{(2)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,545$. Наблюдаем также увеличение тесноты взаимозависимости между $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$.

Уменьшим для предыдущего случая тесноту корреляционной связи между компонентами вектора $\mathbf{X}$ (за счет изменения $\rho_{X_1 X_2}$ с 0,5 до 0,1), сохранив остальные значения корреляционной матрицы теми же:

$$\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(3)} = \begin{pmatrix} 1 & 0,1 & -0,7 & 0,6 \\ 0,1 & 1 & -0,5 & 0,3 \\ -0,7 & -0,5 & 1 & -0,1 \\ 0,6 & 0,3 & -0,1 & 1 \end{pmatrix},$$

причем $|\mathbf{R}_{\mathbf{X}}^{(3)}| = 0,99$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{Y}}^{(3)}| = 0,99$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(3)}| = 0,008$, $\rho_{Y_1/X_1 X_2}^2 = 0,677$, $\rho_{Y_2/Y_1}^2 = 0,01$, $\rho_{Y_2/X_1 X_2 Y_1}^2 = 0,975$, $D_e^{(3)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,992$, $D_{e,2,2}^{(3)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,910$; теснота взаимозависимости между $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ стала еще выше.

Пример 2. $\mathbf{X} = (X_1, X_2, X_3)$, $\mathbf{Y} = (Y_1, Y_2, Y_3)$, $\mathbf{X} \cup \mathbf{Y} = (X_1, X_2, X_3, Y_1, Y_2, Y_3)$. Зададим, например,

$$\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & 0,5 & 0,7 & 0,3 & 0,5 \\ 0,5 & 1 & 0,5 & 0,5 & 0,2 & -0,3 \\ 0,5 & 0,5 & 1 & 0,7 & 0,6 & 0,3 \\ 0,7 & 0,5 & 0,7 & 1 & 0,5 & 0,5 \\ 0,3 & 0,2 & 0,6 & 0,5 & 1 & 0,5 \\ 0,5 & -0,3 & 0,3 & 0,5 & 0,5 & 1 \end{pmatrix},$$

где $|\mathbf{R}_{\mathbf{X}}^{(0)}| = 0,5$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{Y}}^{(0)}| = 0,5$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(0)}| = 0,0137$, $\rho_{Y_1/X_1 X_2 X_3}^2 = 0,655$, $\rho_{Y_2/Y_1}^2 = 0,25$, $\rho_{Y_2/X_1 X_2 X_3 Y_1}^2 = 0,396$, $\rho_{Y_3/Y_1 Y_2}^2 = 0,333$, $\rho_{Y_3/X_1 X_2 X_3 Y_1 Y_2}^2 = 0,869$. Имеем $D_e^{(0)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,945$, $D_{e,3,3}^{(0)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,620$.

Увеличим тесноту взаимосвязи между компонентами X_3 и Y_3 (за счет изменения $\rho_{X_3 Y_3}$ с 0,3 до 0,45) при сохранении неизменными остальных значений корреляционной матрицы:

$$\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & 0,5 & 0,7 & 0,3 & 0,5 \\ 0,5 & 1 & 0,5 & 0,5 & 0,2 & -0,3 \\ 0,5 & 0,5 & 1 & 0,7 & 0,6 & 0,45 \\ 0,7 & 0,5 & 0,7 & 1 & 0,5 & 0,5 \\ 0,3 & 0,2 & 0,6 & 0,5 & 1 & 0,5 \\ 0,5 & -0,3 & 0,45 & 0,5 & 0,5 & 1 \end{pmatrix},$$

где $|\mathbf{R}_{\mathbf{X}}^{(1)}| = 0,5$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{Y}}^{(1)}| = 0,5$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(1)}| = 0,00852$, $\rho_{Y_1/X_1 X_2 X_3}^2 = 0,655$, $\rho_{Y_2/Y_1}^2 = 0,25$, $\rho_{Y_2/X_1 X_2 X_3 Y_1}^2 = 0,396$, $\rho_{Y_3/Y_1 Y_2}^2 = 0,333$, $\rho_{Y_3/X_1 X_2 X_3 Y_1 Y_2}^2 = 0,918$, $D_e^{(1)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,966$, $D_{e,3,3}^{(1)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,676$. Получили увеличение тесноты взаимозависимости между $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$.

Теперь для исходных векторов $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ уменьшим тесноту корреляционной связи между компонентами вектора $\mathbf{Y}$ (за счет изменения $\rho_{Y_2 Y_3}$ с

0,5 до 0,1), оставив без изменения остальные значения корреляционной матрицы:

$$\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & 0,5 & 0,7 & 0,3 & 0,5 \\ 0,5 & 1 & 0,5 & 0,5 & 0,2 & -0,3 \\ 0,5 & 0,5 & 1 & 0,7 & 0,6 & 0,3 \\ 0,7 & 0,5 & 0,7 & 1 & 0,5 & 0,5 \\ 0,3 & 0,2 & 0,6 & 0,5 & 1 & 0,1 \\ 0,5 & -0,3 & 0,3 & 0,5 & 0,1 & 1 \end{pmatrix},$$

где $|\mathbf{R}_{\mathbf{X}}^{(2)}| = 0,5$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{Y}}^{(2)}| = 0,54$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(2)}| = 0,0132$, $\rho_{Y_1/X_1 X_2 X_3}^2 = 0,655$, $\rho_{Y_2/Y_1}^2 = 0,25$, $\rho_{Y_2/X_1 X_2 X_3 Y_1}^2 = 0,396$, $\rho_{Y_3/Y_1 Y_2}^2 = 0,280$, $\rho_{Y_3/X_1 X_2 X_3 Y_1 Y_2}^2 = 0,873$, $D_e^{(2)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,951$, $D_{e,3,3}^{(2)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,634$; также наблюдаем рост тесноты взаимозависимости между $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$.

Уменьшим для предыдущего случая тесноту корреляционной связи между компонентами вектора $\mathbf{X}$ (за счет изменения $\rho_{X_2 X_3}$ с 0,5 до 0,1), сохранив остальные значения корреляционной матрицы теми же:

$$\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(3)} = \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & 0,5 & 0,7 & 0,3 & 0,5 \\ 0,5 & 1 & 0,1 & 0,5 & 0,2 & -0,3 \\ 0,5 & 0,1 & 1 & 0,7 & 0,6 & 0,3 \\ 0,7 & 0,5 & 0,7 & 1 & 0,5 & 0,5 \\ 0,3 & 0,2 & 0,6 & 0,5 & 1 & 0,1 \\ 0,5 & -0,3 & 0,3 & 0,5 & 0,1 & 1 \end{pmatrix},$$

где $|\mathbf{R}_{\mathbf{X}}^{(3)}| = 0,54$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{Y}}^{(3)}| = 0,54$, $|\mathbf{R}_{\mathbf{X} \cup \mathbf{Y}}^{(3)}| = 0,00339$, $\rho_{Y_1/X_1 X_2 X_3}^2 = 0,721$, $\rho_{Y_2/Y_1}^2 = 0,25$, $\rho_{Y_2/X_1 X_2 X_3 Y_1}^2 = 0,392$, $\rho_{Y_3/Y_1 Y_2}^2 = 0,280$, $\rho_{Y_3/X_1 X_2 X_3 Y_1 Y_2}^2 = 0,963$, $D_e^{(3)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,988$, $D_{e,3,3}^{(3)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0,774$; рост тесноты взаимозависимости между $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ очевиден.

Рассмотренные примеры наглядно иллюстрируют введенную меру взаимозависимости между случайными векторами.

Таким образом, введена скалярная мера взаимозависимости между непрерывными произвольно распределенными случайными векторами. Получен частный результат введенной меры для гауссовских случайных векторов. Введенная мера достаточно просто интерпретируема, позволяет однозначно оценивать тесноту взаимозависимости между случайными векторами произвольных размерностей. Простота полученных аналитических выражений позволяет практически применять предложенную меру на выборках достаточно малого объема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Избранные главы / Пер. с англ. — Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2005. — 160 с.

2. Вероятность и математическая статистика: Энциклопедия. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1999. — 910 с.
3. Орлов А. И. Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 671 с.
4. Тюрин Ю. Н. Многомерная статистика: гауссовские линейные модели. — М.: Издательство Московского университета, 2011. — 136 с.
5. Pena D., Rodriguez J. Descriptive Measures of Multivariate Scatter and Linear Dependence / Journal of Multivariate Analysis. 2003. Vol. 85. Issue 2. P 361 – 374. DOI: 10.1016/S0047-259X(02)00061-1.
6. Pena D., Van der Linde A. Dimensionless Measures of Variability and Dependence for Multivariate Continuous Distributions / Communications in Statistics: Theory and Methods. 2007. Vol. 36. Issue 10. P. 1845 – 1854. DOI: 10.1080/03610920601126449.
7. Тырсин А. Н. Мера совместной корреляционной зависимости многомерных случайных величин / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 76 – 80.
8. Тырсин А. Н. Энтропийное моделирование многомерных стохастических систем. — Воронеж: Научная книга, 2016. — 156 с. https://elibrary.ru/download/elibrary_25475510_92447945.pdf.
9. Тырсин А. Н., Соколова И. С. Энтропийно-вероятностное моделирование гауссовских стохастических систем / Математическое моделирование. 2012. Т. 24. № 1. С. 88 – 102. <http://www.mathnet.ru/links/f5cf79ca6d17de8bb14a28fdad137d6a/mm3199.pdf>.
10. Биргер И. А. Техническая диагностика. — М.: Машиностроение, 1978. — 240 с.
11. Сошникова Л. А., Тамашевич В. Н., Уебе Г., Шефер М. Многомерный статистический анализ в экономике. — М.: ЮНИТИ-ДАНА, 1999. — 598 с.
12. Manly B. F. J., Navarro A. J. A. Multivariate Statistical Methods. A Primer. 4th ed. — CRC Press, 2017. — 255 p.
13. Елисеева И. И., Курешева С. В., Коростелева Т. В. и др. Эконометрика. Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Финансы и статистика, 2007. — 576 с.

REFERENCES

1. Esbensen K. H. Multivariate Data Analysis — In Practice. 5th Edition. — Oslo: CAMO Process AS, 2002.
2. Probability and mathematical statistics: Encyclopedia. — Moscow: Bol'shaya Rossiiskaya Éntsiklopediya, 1999. — 910 p. [in Russian].
3. Orlov A. I. Applied statistics. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 671 p. [in Russian].
4. Tyurin Yu. N. Multidimensional statistics: Gaussian linear models. — Moscow: Izd. MGU, 2011. — 136 p. [in Russian].
5. Pena D., Rodriguez J. Descriptive Measures of Multivariate Scatter and Linear Dependence / Journal of Multivariate Analysis. 2003. Vol. 85. Issue 2. P 361 – 374. DOI: 10.1016/S0047-259X(02)00061-1.
6. Pena D., Van der Linde A. Dimensionless Measures of Variability and Dependence for Multivariate Continuous Distributions / Communications in Statistics: Theory and Methods. 2007. Vol. 36. Issue 10. P 1845 – 1854. DOI: 10.1080/03610920601126449.
7. Tyrsin A. N. Measure of joint correlation dependence of multidimensional random variables / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 1. P 76 – 80 [in Russian].
8. Tyrsin A. N. Entropy modeling of multidimensional stochastic systems. — Voronezh: Nauchnaya kniga, 2016. — 156 p. [in Russian].
9. Tyrsin A. N., Sokolova I. S. Entropy-probabilistic modeling of Gaussian stochastic systems / Matem. Modelir. 2012. Vol. 24. N 1. P 88 – 102 [in Russian].
10. Birger I. A. Technical diagnostics. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1978. — 240 p. [in Russian].
11. Soshnikova L. A., Tamashevich V. N., Uebe G., Shefer M. Multidimensional statistical analysis in Economics. — Moscow: YUNITI-DANA, 1999. — 598 p. [in Russian].
12. Manly B. F. J., Navarro A. J. A. Multivariate Statistical Methods. A Primer. 4th ed. — CRC Press, 2017. — 255 p.
13. Eliseeva I. I., Kuryshcheva S. V., Korosteleva T. V., et al. Econometrics. 2nd Edition. — Moscow: Finansy i statistika, 2007. — 576 p. [in Russian].