

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 10 2018
Том 84

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

Основан в январе 1932 г.

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Кашеева Е. И., Будаева В. В.** Определение реакционной способности к ферментативному гидролизу целлюлозосодержащих субстратов 5
- Усенко С. И., Голубева В. Н., Конопкина И. А., Астахова И. В., Вахнина О. В., Кораблева А. Ю., Анищенко О. А., Калинина А. А., Жогова К. Б.** Определение золота в отходах производства элементов микроэлектроники методами атомно-абсорбционной спектроскопии и гравиметрии 12
- Коркина Д. А., Делятинчук Н. Н., Гринштейн И. Л., Кузин А. И.** Комплекс «Чистое рабочее место» для проведения пробоподготовки к следовому элементному анализу — разработка компании «Аналит» 20

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Голенцов Д. А., Гулин А. Г., Лихтер В. А., Улыбышев К. Е.** Диагностика металлических образцов по результатам исследования положительно заряженных микрочастиц, образующихся при их разрушении 23
- Чернышов В. Н., Жарикова М. В., Чернышов А. В.** Микроволновый метод неразрушающего контроля теплофизических характеристик строительных материалов 29
- Колядов Е. В., Рассохина Л. И., Висик Е. М., Герасимов В. В., Филонова Е. В.** Исследование монокристаллических рабочих турбинных лопаток из сплава ЖС32 с перспективной схемой охлаждения 35

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Махутов Н. А., Гаденин М. М.** Развитие фундаментальных и прикладных исследований в области машиноведения с использованием критериев прочности, ресурса, живучести и безопасности 41
- Махутов Н. А.** Спектральный акусто-эмиссионный анализ процесса деформирования и повреждения 53
- Урнев А. С., Чернятин А. С., Матвиенко Ю. Г., Разумовский И. А.** Экспериментально-численное определение размеров дефектов типа расслоения в слоистых композитных материалах 59

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Назаренко Д. В., Родин И. А., Шпигун О. А.** Применение машинного обучения в аналитическом контроле препаратов лекарственных растений 67

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 20.10.2018

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***

№ 10 2018
VOL. 84

Published since 1932

Editorial Office Address:

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

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

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

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

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



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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Kashcheyeva E. I., Budaeva V. V.** Determination of the reactivity of cellulosic substrates towards enzymatic hydrolysis 5
- Usenko S. I., Golubeva V. N., Konopkina I. A., Astakhova I. V., Vakhnina O. V., Korableva A. Yu., Anishenko O. A., Kalinina A. A., Zhogova K. B.** Determination of gold in microelectronic waste using atomic absorption spectroscopy and gravimetry 12
- Korkina D. A., Delyatinchuk N. N., Grinshtein I. L., Kuzin A. I.** Complex of equipment "Clean workplace" for sample preparation during trace elements analysis: a new development of the "ANALIT" company 20

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Golentsov D. A., Gulin A. G., Likhter V. A., Ulybyshev K. E.** Diagnostics of metal samples using the results of experimental and theoretical study of positively charged microparticles formed upon sample destruction 23
- Chernyshov V. N., Zharikova M. V., Chernyshov A. V.** Microwave method of nondestructive control of thermal characteristics of building material 29
- Kolyadov E. V., Rassohina L. I., Visik E. M., Gerasimov V. V., Filonova E. V.** Study of single crystal turbine blades made of ZhS32 alloy with a promising scheme of cooling. 35

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Development of fundamental and applied researches in the field of machine sciences using strength, safe life, survivability and safety criteria. 41
- Makhutov N. A.** Acoustic-emission analysis of the processes of deformation and damage 53
- Urnev A. S., Chernyatin A. S., Matvienko Yu. G., Razumovskii I. A.** Experimental and numerical sizing of a delamination defect in layered composite materials. 59

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Nazarenko D. V., Rodin I. A., Shpigun O. A.** The use of machine learning in the analytical control of the preparations of medicinal plants 67

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 (RSA),

Academician of RAS

V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (Croatia),

I. I. KUSELMAN (Israel),

Doctor of Technical Sciences

Yu. G. MATVIENKO,

Doctor of Technical Sciences

V. M. MATYUNIN,

Corresponding Member of RAS

N. A. MAKHUTOV,

Doctor of Technical Sciences

E. M. MOROZOV,

Prof.

D. N. MURAVIEV (Spain),

Corresponding Member of RAS

D. A. NOVIKOV,

Deputy Editor-in-Chief

M. E. NOSOVA,

Doctor of Technical Sciences

A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,

Corresponding Member of RAS

O. A. SHPIGUN

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

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

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

Signed in print 20.10.2018
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

Анализ вещества**Substances analysis**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-5-11

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
К ФЕРМЕНТАТИВНОМУ ГИДРОЛИЗУ
ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ***© **Екатерина Ивановна Кащеева, Вера Владимировна Будаева**

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск, Россия; e-mail: massl@mail.ru

Статья поступила 30 апреля 2018 г.

В связи с возрастающим научным интересом к разработке эффективных способов трансформации различных источников целлюлозосодержащего сырья в ферментативные сахара возникла необходимость разработки универсальной методики определения реакционной способности к ферментативному гидролизу целлюлозосодержащих субстратов. Практическая значимость такой методики заключается в максимальной доступности для лабораторий опытно-промышленных производств, занимающихся апробированием и масштабированием биотехнологических процессов. Предложенная в данной работе методика полностью соответствует предъявляемым современным требованиям и основана на спектрофотометрическом и хроматографическом определении редуцирующих веществ в ферментативных гидролизатах предварительно подготовленных субстратов, при этом биокатализ осуществлялся композицией доступных ферментных препаратов «Целлолюкс-А» и «Брюзайм-BGX». Дополнительно данная методика предполагает гравиметрический анализ твердых осадков после гидролиза субстратов. Как правило, для контроля можно ферментировать целлюлозосодержащее сырье без предварительной обработки, но можно использовать и коммерческие виды целлюлозы. Установлено, что применение методики позволило оперативно и с высоким качеством оценить реакционную способность к ферментативному гидролизу ряда выбранных субстратов. В отличие от обсуждаемых в литературе методов ферментативного гидролиза для оценки эффективности ферментов, данная методика позволяет с использованием одной и той же композиции ферментных препаратов расположить в ряд по убыванию реакционной способности к гидролизу выбранные виды целлюлозосодержащего сырья, а также показать зависимость исследуемой способности субстратов от способа предварительной химической обработки. Полученные результаты могут быть представлены в виде зависимости концентрации (выхода) редуцирующих веществ от продолжительности ферментативного гидролиза субстрата, а также в виде рассчитанных значений скорости гидролиза, конечных выходов редуцирующих веществ, в том числе и пентоз, содержания глюкозной составляющей редуцирующих веществ и убыли по массе. Методика была многократно апробирована при анализе широкого круга целлюлозосодержащих субстратов: получены достоверные результаты оценки их реакционной способности. Методика также позволяет прогнозировать результаты масштабирования ферментативного гидролиза, в том числе и в водной среде, при получении питательных сред для микробиологического синтеза.

Ключевые слова: целлюлозосодержащий субстрат; методика; реакционная способность; ферментативный гидролиз; редуцирующие вещества; глюкоза; ксилоза; спектрофотометрия; ВЭЖХ.

**DETERMINATION OF THE REACTIVITY OF CELLULOSIC SUBSTRATES
TOWARDS ENZYMATIC HYDROLYSIS**© **Ekaterina I. Kashcheyeva, Vera V. Budaeva**

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, Russia; e-mail: massl@mail.ru

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-19-01054).

Submitted April 30, 2018.

An ever-growing scientific interest in the development of effective methods for transformation of various cellulosic resources into fermentable sugars necessitates development of a universal procedure for determination of the reactivity of cellulosic substrates towards enzymatic hydrolysis. The practical significance consists in maximum accessibility of the procedure for the labs of pilot-production enterprises engaged in testing and scaling up the biotech processes. The developed procedure fully complies with modern requirements and relies on measuring the concentration of reducing sugars (spectrophotometry and HPLC) in the enzymatic hydrolyzates obtained from pre-prepared substrates, the biocatalysis being run by a cocktail composed of available CelluLuxe-A and BrewZyme-BGX. On top of that, the procedure implies gravimetric analysis of the solid residues after hydrolysis of substrates. Cellulosic biomasses can usually be fermented for control without any pretreatment, however, commercial celluloses can be used as well. The use of the developed procedure is shown to provide prompt and high-quality assessment of the reactivity of a series of chosen substrates to enzymatic hydrolysis. In contrast to the methods of enzymatic hydrolysis discussed in literature for evaluation of the enzyme efficiency, the developed procedure allows arranging of chosen cellulosic raw materials in a descending order of their reactivity to hydrolysis using the same multi-enzyme cocktail and, moreover can demonstrate dependence of the reactivity of substrates on the pretreatment method. The results can be presented as a dependence of the concentration (yield) of reducing sugars on the duration of enzymatic hydrolysis of the substrate, and also in the form of the calculated hydrolysis rates, final yields of reducing sugars including pentoses, content of glucose component of reducing substances and decrease in mass. The procedure was repeatedly tested on a wide range of cellulosic substrates and provided reliable results regarding evaluation of their reactivity and forecasting of the scale-up results of enzymatic hydrolysis, including that in aqueous medium when preparing nutrient broths for microbiological synthesis.

Keywords: cellulose-containing substrate; procedure; reactivity; enzymatic hydrolysis; reducing sugars; glucose; xylose; spectrophotometry; HPLC.

Целлюлозосодержащее сырье является наиболее распространенным возобновляемым ресурсом в мире, при этом конверсия биомассы в топливо и химические вещества привлекает интерес исследователей на протяжении десятилетий [1]. Трансформация целлюлозосодержащего сырья в ферментательные сахара является самым большим технологическим препятствием для развития полномасштабного целлюлозно-биоотпавного производства [2]. Для решения этой проблемы в настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на выбор наиболее эффективного способа предварительной обработки целлюлозосодержащего сырья [3 – 5]. Все способы направлены на увеличение доступности сырья для действия ферментных препаратов: при обработке происходят увеличение площади поверхности и пористости субстратов, уменьшение степени кристалличности целлюлозы и удаление гемицеллюлоз и лигнина [6]. При этом необходимым этапом для масштабирования ферментативного гидролиза от лабораторных исследований до производственных процессов является оценка реакционной способности к ферментативному гидролизу полученных субстратов. Актуальность разработки соответствующей методики обусловлена необходимостью поиска непищевых источников получения питательных сред для биосинтеза бактериальной наноцеллюлозы [7, 8], позволяющих снизить стоимость этого ценного продукта микробиологического синтеза в условиях промышленного производства.

Цель данной работы — разработка универсальной методики оценки реакционной способности к ферментативному гидролизу целлюлозосодержащих субстратов.

В ходе работы использовали следующие реактивы: уксусную кислоту (хч), ацетат натрия (чда, ООО «Неохим», Россия), гидроксид натрия (чда, ООО «Неохим», Россия), 3,5-динитросалициловую кислоту (≥98 %, Acros organics, США), тартрат калия-натрия (хч, ООО «Неохим», Россия), 2,4-динитрофенилгидразин (ч, ЗАО «Вектон», Россия), азид натрия (≥99,5 %, ООО «Неохим», Россия), ацетонитрил (осч, ЗАО «Вектон», Россия), серную кислоту (хч, «Сигма Тек», Россия), соляную кислоту (хч, ООО «ТК АНТ», Россия), орсин (≥98 %, Acros organics, США), дистиллированную и деионизованную воду, ферментные препараты «Целлолюкс-А» (ООО ПО «Сиббиофарм», г. Бердск) и «Брюзайм-BGX» (Polfa Tarchomin Pharmaceutical Works S.A., Польша), а также стандартные образцы сахаров — маннозы, галактозы, глюкозы, арабинозы, ксилозы (Sigma, США).

Воду в субстрате определяли с помощью анализатора влагосодержания Ohaus MB23 (США).

Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3М (Россия).

Ферментативный гидролиз осуществляли на горизонтальной перемешивающей платформе ПЭ-6410М («Экрос», Россия).

Для спектрофотометрического определения концентрации редуцирующих веществ и пентоз использовали спектрофотометр Unico UV-2804 (United products & instruments, США), а для хроматографического определения сахаров в гидролизатах — микроколоночный жидкостной хроматограф «Милюхром А-02» (ЗАО ИХ «ЭкоНова», Новосибирск, Россия) с колонкой размером 2×75 мм, заполненной сорбентом ProntoSIL 120-5 C18 AQ (Bishoff, Германия) [9].

Регистрацию хроматограмм и расчет площадей пиков и основных параметров удерживания проводили с помощью персонального компьютера с аналого-цифровым преобразователем и программы «МультиХром».

Для фильтрации гидролизатов использовали вакуумный насос Laborport N811 KT.18 (Франция).

Массы твердых остатков после гидролиза определяли на аналитических электронных весах Ohaus EP214C (Швеция).

Методика определения реакционной способности включает подготовку исследуемого субстрата, его ферментативный гидролиз, отбор проб для определения редуцирующих веществ, фильтрацию полученного гидролизата и его анализ (методами спектрофотометрии и ВЭЖХ), гравиметрический анализ твердых осадков после гидролиза, обработку результатов.

Подготовка субстрата. Подготовка анализируемого образца включает определение его основных физико-химических характеристик и, при необходимости (при определении реакционной способности нативного сырья для контроля), измельчение субстрата до размера частиц не более 5 мм любым доступным способом. Воду в субстрате определяют с помощью анализатора влагосодержания, состав и характеристики субстрата — общепринятыми регламентируемыми ГОСТ и специальными методами анализа растительного сырья. В нативном сырье и полупродуктах определяют целлюлозу по Кюршнеру обработкой спиртоазотной смесью [10], в образцах целлюлозы — α -целлюлозу обработкой 17,5 %-ным раствором гидроксида натрия [11]. Кислотонерастворимый лигнин в субстратах определяют методом Комарова [10], пентозаны — железоорсиновым методом [12], золу — методом сжигания [13]. Степень полимеризации целлюлозы определяют измерением времени истечения растворенных в кадоксене образцов целлюлозы с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-3 (Россия) [14]. Степень кристалличности целлюлозы рассчитывают по методу Руланда из интегральных интенсивностей отражений и диффузного фона аморфной составляющей рентгенограмм [15].

Ферментативный гидролиз. Для гидролиза исследуемого образца используется высокоэффективная композиция промышленных ферментных препаратов «Целлолюкс-А» и «Брюзайм ВГХ» (1:1), представляющая собой комплекс целлюлазных, ксиланазных и β -глюканазных ферментов. Навеску субстрата массой 4,5 г в пересчете на абсолютно сухое вещество помещают в коническую колбу объемом 500 см³ и добавляют 150 см³ ацетатного буферного раствора с растворенными в нем ферментными препаратами. Фермент-субстратное соотношение составляет 1:50. Колбу с суспензией помещают на перемешивающую платформу с частотой колебаний 150 мин⁻¹. Гидролиз проводят при оптимальных параметрах процесса, позволяющих получить максимальный выход редуцирующих веществ: температура — 45 ± 2 °С, pH — $4,6 \pm 0,3$, концентрация субстрата — 30 г/л. Продолжительность процесса составляет 72 ч.

Через каждые 8 ч отбирают пробы гидролизатов объемом 5 см³ для определения редуцирующих веществ (РВ) и оценки скорости и степени гидролиза субстрата. Для одного субстрата проводят два параллельных определения.

По окончании гидролиза суспензию фильтруют под вакуумом, остаток на фильтре высушивают и взвешивают. В фильтрате определяют редуцирующие вещества (в пересчете на глюкозу) и пентозы (в пересчете на ксилозу) спектрофотометрическим методом, фильтрат также анализируют методом ВЭЖХ.

Анализ гидролизата. Спектрофотометрическое определение редуцирующих веществ (в пересчете на глюкозу) [16, 17] основано на восстановлении редуцирующим сахаром 3,5-динитросалициловой кислоты (желтый цвет) до 3-амино-5-нитросалициловой (желто-оранжевый цвет, $\lambda = 530$ нм). Достоинствами данного метода являются простота выполнения и высокая точность. Относительная погрешность составляет $\pm 3,5$ %.

Пентозы (в пересчете на ксилозу) определяют по реакции фурфурола, образующегося при нагревании гидролизата в растворе соляной кислоты, с орсином ($\lambda = 630$ нм) [12]. Относительная погрешность метода — ± 5 %.

Определение сахаров в гидролизате методом ВЭЖХ включает дериватизацию слабопоглощающих в УФ области спектра сахаров гидролизата в 2,4-динитрофенилгидразоны, поглощающие свет на длине волны 360 нм, с последующим разделением и определением [18]. Главными достоинствами метода являются отсутствие сложной пробоподготовки и высокая точность.

Осадки после фильтрования гидролизата высушивают в сушильном шкафу и взвешивают, по массе осадка рассчитывают убыль по массе.

Обработка результатов. Полученные результаты могут быть представлены в виде зависимости концентрации (выхода) редуцирующих веществ от продолжительности ферментативного гидролиза субстрата, а также в виде рассчитанных значений скорости гидролиза, конечных выходов редуцирующих веществ, в том числе и пентоз, содержания глюкозной составляющей редуцирующих веществ и убыли по массе.

Выход редуцирующих веществ можно считать от массы субстрата (формула 1) или от массы гидролизуемых компонентов, т.е. за вычетом нецеллюлозных примесей золы и лигнина (формула 2):

$$\eta_{PB} = (C_K V_r) / m_c \cdot 0,9 \cdot 100, \quad (1)$$

$$\eta_{PBГ} = (C_K V_r) / [m_c (100 - Л - З)] \cdot 0,9 \cdot 100 \cdot 100, \quad (2)$$

где η_{PB} , $\eta_{PBГ}$ — выход редуцирующих веществ от массы субстрата и гидролизуемых компонентов соответственно, %; C_K — конечная концентрация редуцирующих веществ в гидролизате, г/л; V_r — объем ацетатного буферного раствора, л; 0,90 — коэффициент, обусловленный присоединением молекулы воды к ангидроглюкозным остаткам соответствующих мономерных звеньев в результате ферментативного гидролиза; m_c — масса субстрата для ферментации, г; Л, З — массовые доли лигнина и золы в субстрате соответственно, %.

Допускается представлять результат ферментативного гидролиза в виде конечной концентрации (выхода) редуцирующих веществ через 72 ч.

Выход пентоз (%) рассчитывают от массы пентозанов в субстрате по формуле:

$$\eta_{II} = \frac{C_{II} V_r}{m_c II} \cdot 0,88 \cdot 100 \cdot 100, \quad (3)$$

где C_{II} — концентрация пентоз в гидролизате, г/л; V_r — объем ацетатного буферного раствора, л; 0,88 — коэффициент, обусловленный присоединением молекулы воды к ангидаксилонным остаткам соответствующих мономерных звеньев в результате ферментативного гидролиза; m_c — масса субстрата для ферментативного гидролиза, г; II — массовая доля пентозанов в субстрате, %.

Убыль по массе (%) рассчитывают по формуле:

$$Y = m_{oc} / m_{нав} \cdot 100, \quad (4)$$

где m_{oc} — масса осадка после фильтрования гидролизата и высушивания, г; $m_{нав}$ — масса навески субстрата для ферментативного гидролиза, г.

В процессе разработки методики многократно использовали для оценки реакционной способности к ферментативному гидролизу широкого круга целлюлозосодержащих субстратов, в том числе, мискантуса, плодовых оболочек овса и продуктов их предварительной обработки [19–24], а также брикетированной рапсовой соломы [25], волокна льна-долгунца, продуктов химической обработки соломы ржи [26], образцов целлюлозы, полученных из хлопка и древесины, и других субстратов.

Несмотря на значительное число публикаций [1, 4–6, 27] с рекомендациями по обоснованию источников целлюлозосодержащего сырья или выбору способов предварительной обработки этих видов сырья для эффективного ферментативного гидролиза, отсутствуют универсальные методики определения реакционной способности субстратов к ферментативному гидролизу, с которыми можно было бы сравнить данную методику. Многократное использование этой методики для анализа субстратов, предоставленных различными научными и образовательными учреждениями (Белорусский государственный университет, г. Минск; ИХ Коми УрО РАН, г. Сыктывкар; ИХиХТ СО РАН, г. Красноярск), показало, что с ее помощью можно достоверно оценить реакционную способность субстратов, а также прогнозировать результаты масштабирования ферментативного гидролиза.

В частности, по разработанной методике определяли реакционную способность к ферментативному гидролизу нативного мискантуса (контроль) и продуктов его химической обработки. Мискантус (субстрат 1) измельчали до размера частиц 5 мм. Другие субстраты были получены на опытно-промышленном производстве ИПХЭТ СО РАН путем химической обработки, включающей следующие стадии: предварительный гидролиз измельченного мискантуса 0,5–1,0 %-ным раствором азотной кислоты с получением целлюлозосодержащего продукта (субстрат 2), азотнокислая варка целлюлозосодержащего продукта в 4 %-ном растворе азотной кислоты с получением лигноцеллюлозного материала (субстрат 3), обработка лигноцеллюлозного материала 2 %-ным раствором гидроксида натрия с получением технической целлюлозы (субстрат 4). В соответствии с методикой были определены основные физико-химические характеристики субстратов, которые представлены в табл. 1.

Химическая обработка мискантуса приводит к следующим изменениям (субстрат 1 — субстрат 4 соответственно): увеличению массовой доли целлюлозы с 57,4 до 89,6 %, снижению массовой доли легкогидролизуемых пентозанов с 23,3 до 1,3 %, уменьшению массовой доли оста-

Таблица 1. Характеристики мискантуса и продуктов его химической обработки

Субстрат	Массовая доля, %				Характеристики целлюлозы	
	целлюлозы	лигнина	пентозанов	зола	Степень полимеризации	Степень кристалличности, %
1	57,4 ¹	19,1	23,3	3,9	—	46
2	62,8 ¹	20,9	9,6	2,0	—	~46
3	79,9 ²	8,8	4,7	3,7	—	66
4	89,6 ²	2,6	1,3	7,0	1005	65

¹ Массовая доля целлюлозы по Кюршнеру.² Массовая доля α-целлюлозы.

точного лигнина с 19,1 до 2,6 %. Зольность уменьшается с 3,9 % в мискантусе до 2,0 % в целлюлозосодержащем продукте, а затем возрастает до 7,0 % в целлюлозе. Значение степени полимеризации для образца технической целлюлозы достаточно высокое (1005), откуда следует, что описанная выше химическая обработка лигноцеллюлозного материала не оказывает сильного деструктирующего воздействия на целлюлозу сырья. Значения степени кристалличности целлюлозы в образцах лигноцеллюлозного материала и технической целлюлозы довольно высокие (65 – 66 %) [28], что по общим представлениям не предполагает высокую реакционную способность субстратов к гидролизу [29]. Результаты оценки реакционной способности к ферментативному гидролизу субстратов через 72 ч представлены в табл. 2.

По результатам эксперимента видно, как изменяется реакционная способность субстратов при химической обработке. Конечная концентрация редуцирующих веществ в гидролизатах увеличивается в ряду мискантус — техническая целлюлоза в 7,6 раза (от 4,1 до 31,0 г/л). Наибольшей реакционной способностью характеризуются образцы лигноцеллюлозного материала и технической целлюлозы со значениями выхода редуцирующих веществ через 72 ч гидролиза 80 и 84 % соответственно. Несмотря на высокие значения степени кристалличности, оба субстрата гидролизуются с выходом редуцирующих веществ от массы гидролизуемых компонентов 91,9 – 92,5 %, близким к количественному. При этом вклад пентоз в общую концентрацию редуцирующих веществ незначителен — 1,3 – 3,4 %. Полученные результаты позволяют расположить субстраты в ряд в порядке убывания реакционной способности к гидролизу: субстрат 4 ≥ субстрат 3 > субстрат 2 > субстрат 1. Поэтому лигноцеллюлозный материал или техническую целлюлозу можно рекомендовать в качестве перспективных субстратов при последующем масштабировании ферментативного гидролиза в водной среде и получении питательных сред для микробиологиче-

Таблица 2. Результаты оценки реакционной способности к ферментативному гидролизу мискантуса и продуктов его предварительной обработки через 72 ч

Суб-страт	Конечная концентрация, г/л		Выход редуцирующих веществ, %	
	редуцирующих веществ	пентоз	от массы субстрата	от массы гидролизуемых компонентов
1	4,1	0,06	11,1	13,7
2	6,8	0,6	18,4	23,9
3	29,8	1,0	80,4	91,9
4	31,0	0,4	83,6	92,5

ского синтеза. Следует отметить, что низкая концентрация пентоз 0,4 г/л при общей концентрации редуцирующих веществ 31,0 г/л в гидролизате технической целлюлозы определяет данный гидролизат как преимущественно глюкозосодержащий, следовательно, предложенный вариант химической обработки сырья в процессе получения технической целлюлозы из мискантуса можно характеризовать как наиболее эффективный и привлекательный способ получения субстратов для последующего микробиологического синтеза.

Таким образом, разработана универсальная методика оценки реакционной способности к ферментативному гидролизу целлюлозосодержащих субстратов. Методика включает подготовку исследуемого субстрата, его ферментативный гидролиз композицией доступных ферментных препаратов «Целлолюкс-А» и «Брюзайм-BGX» при оптимальных условиях (начальная концентрация субстрата, температура, pH среды, продолжительность гидролиза, соотношение ферментов композиции), обеспечивающих максимальный выход редуцирующих веществ, отбор проб для определения редуцирующих веществ, фильтрование полученного гидролизата и его анализ (методами спектрофотометрии и ВЭЖХ), обработку результатов. Дополнительно данная методика предполагает гравиметрический анализ твердых осадков после гидролиза субстратов.

В целях контроля можно ферментировать целлюлозосодержащее сырье без предварительной обработки, но можно использовать и коммерческие виды целлюлозы. В отличие от обсуждаемых в литературе методов ферментативного гидролиза для оценки эффективности ферментов, данная методика позволяет с использованием одной и той же композиции ферментов расположить в ряд по убыванию реакционной способности к гидролизу выбранные виды целлюлозосодержащего сырья, а также показать зависимость исследуемой способности субстратов от способа предварительной химической обработки. Полученные результаты могут быть представлены в виде зависимости концентрации (выхода) редуцирующих веществ от продолжительности ферментативного гидролиза субстрата, а также в виде рассчитанных значений скорости гидролиза, конечных выходов редуцирующих веществ, в том числе и пентоз, содержание глюкозной составляющей редуцирующих веществ и убыли по массе.

Практическая значимость методики заключается в ее доступности для лабораторий не только научных и образовательных учреждений, но и опытно-промышленных производств, занимающихся апробированием и масштабированием биотехнологических процессов. Применение методики для анализа широкого круга целлюлозосодержащих субстратов позволило достоверно оценить их реакционную способность, а также прогнозировать результаты масштабирования ферментативного гидролиза при получении питательных сред для микробиологического синтеза.

Работа выполнена с использованием оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chen B., Zhao B., Li M., et al.** Fractionation of rapeseed straw by hydrothermal/dilute acid pretreatment combined with alkali post-treatment for improving its enzymatic hydrolysis / *Biores. Technol.* 2017. Vol. 225. P. 127 – 133.
2. **Sills D. L., Gossett J. M.** Using FTIR to predict saccharification from enzymatic hydrolysis of alkali-pretreated biomasses / *Biotechnol. Bioeng.* 2012. Vol. 109. N 2. P. 353 – 362.
3. **Alvira P., Tomás-Pejó E., Ballesteros M., et al.** Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review / *Biores. Technol.* 2010. Vol. 101. N 13. P. 4851 – 4861.
4. **Li K., Wan J., Wang X., et al.** Comparison of dilute acid and alkali pretreatments in production of fermentable sugars from bamboo: Effect of Tween 80 / *Industrial Crops and Products.* 2016. Vol. 83. P. 414 – 422.
5. **Sun S., Sun S., Cao X., et al.** The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials / *Biores. Technol.* 2016. Vol. 199. P. 49 – 58.
6. **Van Dyk J. S., Pletschke B. I.** A review of lignocellulose bioconversion using enzymatic hydrolysis and synergistic cooperation between enzymes — factors affecting enzymes, conversion and synergy / *Biotechnol. Adv.* 2012. Vol. 30. N 6. P. 1458 – 1480.
7. **Gama M.** Bacterial NanoCellulose from Biotechnology to Bio-Economy. — N.Y.: Elsevier, 2016. — 240 p.
8. **Sakovich G. V., Skiba E. A., Budaeva V. V., et al.** Technological fundamentals of bacterial nanocellulose production from zero prime-cost feedstock / *Doklady Biochemistry and Biophysics.* 2017. Vol. 477. P. 357 – 359.
9. **Барам Г. И.** Развитие метода микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии и его применение для решения комплексных аналитических задач: дис. ... докт. хим. наук. — Иркутск, 1997. — 56 с.
10. **Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А.** Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. — М.: Экология, 1991. — 320 с.
11. ГОСТ 6840–78. Целлюлоза. Метод определения содержания альфа-целлюлозы. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 6 с.
12. ГОСТ 10820–75. Целлюлоза. Метод определения массовой доли пентозанов. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1975. — 7 с.
13. ГОСТ 18461–93. Целлюлоза. Метод определения содержания золы. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1995. — 8 с.
14. ГОСТ 25438–82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. — М.: Изд-во стандартов, 1982. — 20 с.
15. **Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., et al.** On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres / *Cellulose.* 2005. Vol. 12. N 6. P. 563 – 576.
16. **Gusakov A. V., Kondratyeva E. G., Sinitsyn A. P.** Comparison of two methods for assaying reducing sugars in the determination of carbohydrase activities / *Int. J. Anal. Chem.* 2011. Vol. 2011. P. 283658.
17. **Вешняков В. А., Хабаров Ю. Г., Камакина Н. Д.** Сравнение методов определения редуцирующих веществ: метод Бертрана, эбулиостатический и фотометрический / *Химия растительного сырья.* 2008. № 4. С. 47 – 50.
18. **Федорова Г. А., Кожанова Л. А., Азарова И. Н.** Применение микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии в медицине. Часть 2 / *Вестник восстановительной медицины.* 2008. № 2(24). С. 47 – 50.
19. **Budaeva V. V., Makarova E. I., Skiba E. A., et al.** Enzymatic hydrolysis of the products of hydro-thermobaric processing of Miscanthus and oat hulls / *Catalysis in Industry.* 2013. Vol. 5. N 4. P. 335 – 341.
20. **Makarova E. I., Budaeva V. V., Skiba E. A., et al.** Enzymatic hydrolysis of celluloses obtained via the hydrothermal processing of Miscanthus and oat hulls / *Catalysis in Industry.* 2014. Vol. 6. N 1. P. 67 – 71.
21. **Denisova M. N., Makarova E. I., Pavlov I. N., et al.** Enzymatic hydrolysis of hydrotropic pulp at different substrate concentrations / *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2016. Vol. 178. N 6. P. 1196 – 1206.
22. **Tarabanko V. E., Kaygorodov K. L., Skiba E. A., et al.** Processing pine wood into vanillin and glucose by sequential catalytic oxidation and enzymatic hydrolysis / *J. Wood Chem. Technol.* 2017. Vol. 37. N 1. P. 43 – 51.
23. **Skiba E. A., Baibakova O. V., Budaeva V. V., et al.** Pilot technology of ethanol production from oat hulls for subsequent conversion to ethylene / *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 329. P. 178 – 186.
24. **Makarova E. I., Budaeva V. V., Kukhlenko A. A., et al.** Enzyme kinetics of cellulose hydrolysis of miscanthus and oat hulls / *3 Biotech.* 2017. Vol. 7. P. 317.
25. **Будаева В. В., Макарова Е. И., Скиба Е. А. и др.** Исследование кислотного и ферментативного гидролиза пеллет из рапсовой соломы / *Ползуновский вестник.* 2013. № 3. С. 173 – 179.
26. **Щербакова Т. П., Удоратина Е. В., Макарова Е. И. и др.** Влияние механохимических воздействий на эффективность ферментативного гидролиза лигноцеллюлозного сырья / *Ползуновский вестник.* 2013. № 3. С. 224 – 230.
27. **De Bhowmick G., Sarmah A. K., Sen R.** Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels

- and value added products / *Biores. Technol.* 2018. Vol. 247. P. 1144 – 1154.
28. **Алешина Л. А., Люханова И. В., Будаева В. В. и др.** Результаты рентгеноструктурного анализа недревесных целлюлоз / *Ученые записки Петрозаводского гос. ун-та.* 2011. № 8(121). С. 114 – 117.
 29. **Hu F., Ragauskas A.** Pretreatment and Lignocellulosic Chemistry / *BioEnergy Res.* 2012. Vol. 5. N 4. P. 1043 – 1066.
- ## REFERENCES
1. **Chen B., Zhao B., Li M., et al.** Fractionation of rapeseed straw by hydrothermal/dilute acid pretreatment combined with alkali post-treatment for improving its enzymatic hydrolysis / *Biores. Technol.* 2017. Vol. 225. P. 127 – 133.
 2. **Sills D. L., Gossett J. M.** Using FTIR to predict saccharification from enzymatic hydrolysis of alkali-pretreated biomasses / *Biotechnol. Bioeng.* 2012. Vol. 109. N 2. P. 353 – 362.
 3. **Alvira P., Tomás-Pejó E., Ballesteros M., et al.** Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review / *Biores. Technol.* 2010. Vol. 101. N 13. P. 4851 – 4861.
 4. **Li K., Wan J., Wang X., et al.** Comparison of dilute acid and alkali pretreatments in production of fermentable sugars from bamboo: Effect of Tween 80 / *Industrial Crops and Products.* 2016. Vol. 83. P. 414 – 422.
 5. **Sun S., Sun S., Cao X., et al.** The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials / *Biores. Technol.* 2016. Vol. 199. P. 49 – 58.
 6. **Van Dyk J. S., Pletschke B. I.** A review of lignocellulose bioconversion using enzymatic hydrolysis and synergistic cooperation between enzymes — factors affecting enzymes, conversion and synergy / *Biotechnol. Adv.* 2012. Vol. 30. N 6. P. 1458 – 1480.
 7. **Gama M.** Bacterial NanoCellulose from Biotechnology to Bio-Economy. — N.Y.: Elsevier, 2016. — 240 p.
 8. **Sakovich G. V., Skiba E. A., Budaeva V. V., et al.** Technological fundamentals of bacterial nanocellulose production from zero prime-cost feedstock / *Doklady Biochemistry and Biophysics.* 2017. Vol. 477. P. 357 – 359.
 9. **Baram G. I.** Progress in microcolumn high-performance liquid chromatography and its application to solve complex analytical problems. Doctoral thesis. — Irkutsk, 1997. — 56 p. [in Russian].
 10. **Obolenskaya A. V., Elnitskaya Z. P., Leonovich A. A.** Laboratory Works on Wood and Cellulose Chemistry. — Moscow: Ékologiya, 1991. — 320 p. [in Russian].
 11. State standard GOST 6840–78. Cellulose. Method for determination of alpha-cellulose. — Moscow: Izd. standartov, 1984. — 6 p. [in Russian].
 12. State standard GOST 10820–75. Cellulose. Method for determination of pentosans. — Moscow: Izd. standartov, 1975. — 7 p. [in Russian].
 13. Interstate standard GOST 18461–93. Cellulose. Method for quantification of ash. — Moscow: IPK Izd. standartov, 1995. — 8 p. [in Russian].
 14. State standard GOST 25438–82. Dissolving cellulose. Methods for determination of intrinsic viscosity. — Moscow: Izd. standartov, 1982. — 20 p. [in Russian].
 15. **Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., et al.** On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres / *Cellulose.* 2005. Vol. 12. N 6. P. 563 – 576.
 16. **Gusakov A. V., Kondratyeva E. G., Sinitsyn A. P.** Comparison of two methods for assaying reducing sugars in the determination of carbohydrase activities / *Int. J. Anal. Chem.* 2011. Vol. 2011. P. 283658.
 17. **Veshnyakov V. A., Habarov Yu. G., Kamakina N. D.** Comparison of reducing compounds determination methods: Bertrand's method, ebulliostatical and photometrical methods / *Khim. Rastit. Syr'ya.* 2008. N 4. P. 47 – 50 [in Russian].
 18. **Fedorova G. A., Kozhanova L. A., Azarova I. N.** Application of microcolumn high-performance liquid chromatography in medicine. Part II / *Vestn. Vosstanovit. Med.* 2008. N 2(24). P. 47 – 50 [in Russian].
 19. **Budaeva V. V., Makarova E. I., Skiba E. A., et al.** Enzymatic hydrolysis of the products of hydro-thermobaric processing of Miscanthus and oat hulls / *Catalysis in Industry.* 2013. Vol. 5. N 4. P. 335 – 341.
 20. **Makarova E. I., Budaeva V. V., Skiba E. A., et al.** Enzymatic hydrolysis of celluloses obtained via the hydrothermal processing of Miscanthus and oat hulls / *Catalysis in Industry.* 2014. Vol. 6. N 1. P. 67 – 71.
 21. **Denisova M. N., Makarova E. I., Pavlov I. N., et al.** Enzymatic hydrolysis of hydrotropic pulp at different substrate concentrations / *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2016. Vol. 178. N 6. P. 1196 – 1206.
 22. **Tarabanko V. E., Kaygorodov K. L., Skiba E. A., et al.** Processing pine wood into vanillin and glucose by sequential catalytic oxidation and enzymatic hydrolysis / *J. Wood Chem. Technol.* 2017. Vol. 37. N 1. P. 43 – 51.
 23. **Skiba E. A., Baibakova O. V., Budaeva V. V., et al.** Pilot technology of ethanol production from oat hulls for subsequent conversion to ethylene / *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 329. P. 178 – 186.
 24. **Makarova E. I., Budaeva V. V., Kukhlenko A. A., et al.** Enzyme kinetics of cellulose hydrolysis of miscanthus and oat hulls / *3 Biotech.* 2017. Vol. 7. P. 317.
 25. **Budaeva V. V., Makarova E. I., Skiba E. A., et al.** A study of acid and enzymatic hydrolyses of rape straw pellets / *Polzunov. Vestn.* 2013. N 3. P. 173 – 179 [in Russian].
 26. **Shcherbakova T. P., Udoratina E. V., Makarova E. I., et al.** The effect of mechano-chemical stimuli on the enzymatic hydrolysis efficiency of lignocellulosic feedstocks / *Polzunov. Vestn.* 2013. N 3. P. 224 – 230 [in Russian].
 27. **De Bhowmick G., Sarmah A. K., Sen R.** Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products / *Biores. Technol.* 2018. Vol. 247. P. 1144 – 1154.
 28. **Aleshina L. A., Lyuhanova I. V., Budaeva V. V., et al.** X-ray diffraction analysis results for non-woody celluloses / *Uch. Zap. Petrozavod. Gos. Univ.* 2011. N 8(121). P. 114 – 117 [in Russian].
 29. **Hu F., Ragauskas A.** Pretreatment and Lignocellulosic Chemistry / *BioEnergy Res.* 2012. Vol. 5. N 4. P. 1043 – 1066.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-12-19

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕМЕНТОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ МЕТОДАМИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И ГРАВИМЕТРИИ

© Светлана Ивановна Усенко, Валентина Николаевна Голубева, Ирина Андреевна Конопкина, Инга Владимировна Астахова, Ольга Викторовна Вахнина, Анна Юрьевна Кораблева, Оксана Анатольевна Анищенко, Анна Алексеевна Калинина, Кира Борисовна Жогова

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»), г. Саров, Нижегородская обл., Россия; e-mail: otd4@expd.vniief.ru

Статья поступила 27 декабря 2017 г.

Разработаны методики определения золота методами атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени и гравиметрии в отходах производства элементов микроэлектроники: отходах раствора для травления золота ($KI + I_2$), технологической смеси, образующейся после очистки установки вакуумного напыления раствором царской водки, и золотосодержащем порошке, полученном после переработки жидких отходов. Найдены оптимальные условия подготовки проб жидких и твердых отходов сложного переменного матричного состава. Атомно-абсорбционные методики позволяют определять золото в технологических отходах в широких диапазонах содержаний: в отходах раствора для травления золота — от 0,02 до 40 г/дм³; в жидкой фазе технологической смеси — от 0,1 до 30 г/дм³, в твердой фазе технологической смеси и золотосодержащем порошке — от 3 до 80 % с относительным стандартным отклонением не более 0,023 и относительной суммарной погрешностью, не превышающей ± 5 %. Гравиметрическая методика позволяет определять золото в жидкой фазе технологической смеси после его восстановления гидрохлоридом гидразина в диапазоне содержаний от 0,5 до 500,0 г/дм³ с относительным стандартным отклонением не более 0,007 и относительной суммарной погрешностью, не превышающей $\pm 1,3$ %. Показано, что применение методик обеспечивает сходимость результатов анализа. Разработанные методики аттестованы метрологической службой предприятия и могут применяться, в том числе, для сопровождения производства элементов микроэлектроники.

Ключевые слова: твердые и жидкие золотосодержащие отходы производства; определение золота; атомно-абсорбционный анализ; гравиметрический анализ.

DETERMINATION OF GOLD IN MICROELECTRONIC WASTE USING ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY AND GRAVIMETRY

© Svetlana I. Usenko, Valentina N. Golubeva, Irina A. Konopkina, Inga V. Astakhova, Olga V. Vakhnina, Anna Yu. Korableva, Oksana A. Anishenko, Anna A. Kalinina, Kira B. Zhogova

Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhni Novgorod region, Russia; e-mail: otd4@expd.vniief.ru

Submitted December 27, 2017.

The procedures of gold determination in microelectronic waste using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) and gravimetric analysis are developed. The developed methods are used for gold determination in the waste of gold etching ($KI + I_2$) solution, technological mixture formed after cleaning vacuum deposition unit with aqua-regia solution as well as in a gold-containing powder obtained after reprocessing of liquid wastes. Optimum conditions for preparation and analysis of liquid and solid wastes having complex and variable matrix composition are specified. The FAAS methods of analysis provide determination of wastes in a wide range of gold concentration: in the solution for gold etching within the concentration range from 0.02 to 40 g/dm³, in the liquid phase of the technological mixture — from 0.1 to 30 g/dm³, in the solid phase of the technological mixture and in the gold-containing powder — from 3 to 80 wt. % with the relative error no more than ± 5 %. The gravimetric methods provide gold determination in the liquid phase of the technological mixture after gold reduction with hydrazine

hydrochloride within the range of gold concentration from 0.5 to 500.0 g/dm³ with the relative error no more than $\pm 1.3\%$. It is shown that the developed methods of analysis demonstrate good convergence of the results of analysis. The methods of analysis are certified by the Metrological Department of the enterprise and can be in a support technology of microelectronics production.

Keywords: solid and liquid gold-containing wastes; gold determination; atomic absorption analysis; gravimetric analysis.

Золото определяют в природных и промышленных объектах самого разнообразного происхождения. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний золота в сплавах и изделиях подробно описаны в обзоре [1]. Не менее важной задачей является определение золота в минеральном сырье, технологических продуктах и отходах производства [2 – 6]. Последние наиболее сложны как объекты химического анализа на содержание золота, по двум причинам: из-за широкого диапазона содержаний золота, а также разнообразия химического и фазового состава.

Для определения с высокой точностью золота как основного вещества в твердых образцах и при его содержании свыше 1 мг/см³ в растворах целесообразно применять гравиметрический и титриметрический методы [7 – 9]. Более низкие концентрации золота определяют современными инструментальными методами, в частности, методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени (ПААС) и электротермической атомизацией, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой [4, 10], масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [5], рентгеноспектральным [6, 11], нейтронно-активационным [12], спектрофотометрическим [13], а также полярографическим, флуориметрическим и другими методами [7]. В сочетании с предварительным отделением и концентрированием золота экстракцией, хроматографией, соосаждением и другими способами [4, 7] эти методы обеспечивают достоверное определение золота в природных и промышленных объектах самого разнообразного происхождения.

Из перечисленных методов анализа одним из наиболее экспрессных, селективных и имеющих хорошую воспроизводимость является метод ПААС, который позволяет определять золото в широком диапазоне концентраций. При анализе отходов с высоким содержанием золота для получения более точных результатов целесообразно использовать метод гравиметрии.

Несмотря на значительное количество публикаций по определению золота в различных объектах, методики его определения в объектах исследования — отходах раствора для травления золота ($KI + I_2$), технологической смеси, образующейся после очистки установки вакуумного

напыления раствором царской водки, и золотосодержащем порошке, полученном после переработки жидких отходов, — в литературе отсутствуют. Цель данной работы — адаптация известных подходов к определению золота методами ПААС и гравиметрии применительно к анализу отходов производства элементов микроэлектроники и разработка соответствующих методик.

Объекты исследования. При производстве элементов микроэлектроники золото попадает в отходы на стадиях вакуумного напыления и жидкостного травления.

Образование отходов в процессе вакуумного напыления обусловлено тем, что золото осаждается не только на поверхности технологических заготовок, но и на внутренних поверхностях элементов вакуумной камеры напылительной установки, с которых его удаляют раствором царской водки (концентрированный раствор азотной и соляной кислот в объемном соотношении 1:3): золото переходит в раствор в виде комплекса $H[AuCl_4]$ [14, 15]. Наряду с золотом воздействию царской водки также подвергаются поверхности элементов вакуумной камеры, выполненных из нержавеющей стали. Это приводит к тому, что вместе с золотом в раствор переходят элементы, большую часть которых составляют компоненты стали. Их концентрация в отходах может быть различной, поскольку зависит от времени обработки поверхности. По результатам ПААС максимальная массовая доля компонентов стали в отходах может достигать 38 %. Из них содержание основного компонента стали — железа — составляет до 27 %, меди — до 4 %, никеля — до 3 %, хрома — до 2 %, кремния — до 1 %, марганца — до 0,6 %. В отходы также попадают остатки бумажных фильтров и вспомогательных материалов, используемых при очистке вакуумной камеры. Образующиеся таким образом технологические отходы представляют собой взвесь, состоящую из жидкой и твердой фаз. Диапазон содержаний золота в жидкой фазе взвеси составляет от 0,15 до 28 г/дм³, в твердой фазе — от 3 до 78 %.

Часть жидких отходов подвергается переработке по технологии реагентной очистки электролитов, в результате которой образуется твердый золотосодержащий порошок (в основном $Au(OH)_3$ с примесями гидроксидов металлов с по-

верхности вакуумной камеры) с массовой долей золота до 80 %.

При жидкостном травлении деталей реагентом для травления, содержащим $270 \text{ г/дм}^3 \text{ KI}$ и $50 \text{ г/дм}^3 \text{ I}_2$, золото переходит в раствор в виде комплекса $\text{K[AuI}_2\text{]}$ [7, 9]. Образующийся золотосодержащий раствор (далее — отходы реагента для травления) может содержать от 0,03 до 30 г/дм^3 золота.

Таким образом, золотосодержащие отходы производства микроэлектроники представляют собой технологическую смесь, состоящую из жидкой и твердой фаз, золотосодержащий порошок и отходы реагента для травления.

Методики атомно-абсорбционного анализа

При разработке методик определения золота в отходах методом ПААС основное внимание уделяли подготовке проб к анализу и подбору условий атомизации проб. Для анализа использовали спектрофотометры Shimadzu моделей AA6200 и AA7000 с дейтериевой коррекцией фона. В качестве аналитической выбрали резонансную линию Au 242,8 нм. Резонансное излучение, испускаемое источником излучения — лампой с полым катодом (Au), пропускали через пламя, выделяли монохроматором с шириной щели 0,7 мм и измеряли аналитический сигнал с помощью регистрирующей системы (время интегрирования сигнала — 3 с). Для получения градуировочных зависимостей использовали образец сравнения — водный раствор ионов Au с аттестованным содержанием Au ($10,00 \pm 0,03$) мг/см³ в 10 %-ном растворе HCl (High Purity Standards, США, part number — 10M21-2, lot number — 1006202, source material — Gold Metal, 99,999 %). Метрологические характеристики методик определения золота устанавливали при доверительной вероятности $P = 0,95$ расчетно-экспериментальным методом. Случайную составляющую суммарной погрешности оценивали по результатам 20 параллельных определений золота в технологических пробах отходов золота, а также в искусственных смесях.

Анализ технологической смеси и золотосодержащего порошка. Для определения суммарного содержания золота технологическую смесь предварительно разделяли на жидкую и твердую фазы. Для этого взвесь сначала отстаивали и затем декантировали. Осадок твердой фазы промывали вчетверо большим по массе количеством воды (промывные воды) и отфильтровывали через бумажный фильтр. Жидкую фазу, отделенную от осадка декантацией, объединяли с промывными водами. Полученный раствор исполь-

зовали для определения золота в жидкой фазе. Осадок твердой фазы вместе с бумажным фильтром помещали в кварцевый тигель, добавляли 4 см^3 концентрированной H_2SO_4 , затем озоляли и прокаливали. Получившуюся золу помещали в тefлоновый автоклав и проводили разложение царской водкой при 160°C в течение 4 ч. Раствор использовали для определения золота в твердой фазе.

Золотосодержащий порошок, полученный после переработки жидких технологических отходов, высушивали при 100°C до постоянной массы, перетирали и просеивали через сито с размером ячейки не более 0,3 мм. Навеску пробы массой ($100,0 \pm 0,3$) мг взвешивали на электронных лабораторных весах AUW-120D (Shimadzu, Япония), помещали в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяли при нагревании в 2 см^3 царской водки. Содержимое стакана количественно переносили в стеклянную мерную колбу на 50 см^3 и доводили объем раствора до метки деионированной водой. Полученный раствор использовали для определения золота в золотосодержащем порошке.

Как правило, при ПААС определении золота применяют пламя ацетилен — воздух [20]. Однако при использовании данного пламени для анализа проб технологической смеси и золотосодержащего порошка неизбежны влияния элементов матрицы на аналитический сигнал золота, которые могут проявляться на стадии испарения частиц, атомизации и возбуждения атомов [16, 20]. Использование более высокотемпературного пламени ацетилен — динитрооксид позволяет снизить матричные влияния [16, 17]. Поэтому при определении золота в технологической смеси и золотосодержащем порошке для атомизации проб применяли пламя ацетилен — динитрооксид: скорость потока ацетилена составляла $7,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$, динитрооксида — $11 \text{ дм}^3/\text{мин}$, длина щели горелки — 50 мм.

Известно, что при ПААС определении тугоплавких благородных металлов (Rh, Pd, Ir, Pt) возникают так называемые «структурные помехи» [16, 20]. Соли благородных металлов в пламенах легко восстанавливаются до атомарного состояния, образуя небольшие многоатомные частицы свободного металла, имеющего высокую температуру кипения (выше 2500°C). Такие частицы не успевают испариться и атомизироваться в пламени, что существенно ухудшает предел обнаружения и приводит к искривлению градуировочной зависимости. Аналогичные помехи могут иметь место при определении золота, поэтому для его более полного испарения и атомизации в анализируемые и градуировочные растворы добавили испаряющую добавку — сульфат на-

трия [16, 17]. На примере анализа производственной пробы показано, что относительное среднеквадратическое отклонение (S_r) результатов определения золота при добавлении 2 мг/см³ сульфата натрия составило 0,026 (при количестве параллельных определений $n = 5$), без сульфата натрия — 0,063 ($n = 6$). Сульфат натрия обладает низкой по сравнению с золотом температурой кипения и, по-видимому, как и в случае других благородных металлов (Rh, Pd, Ir, Pt), способствует разделению атомов золота в испаряемой частице аэрозоля, тем самым не позволяя им образовывать трудноиспаряемые металлические кластеры. Это облегчает процесс испарения и приводит к получению более воспроизводимых результатов.

Кроме того, было обнаружено, что при распылении растворов, содержащих золото, происходит его накопление на внутренних поверхностях распылителя и горелки (что подтверждается регистрацией спонтанных сигналов абсорбции золота при введении в распылительную систему и горелку раствора KI и I₂). В дальнейшем золото вымывается, поступает в пламя и произвольным образом влияет на сигнал абсорбции, что приводит к ухудшению воспроизводимости и, как следствие, точности результатов определения. Поэтому промывку распылительной камеры и горелки проводили раствором KI и I₂.

Градуировочные растворы с концентрацией золота 10, 15 и 20 мкг/см³ готовили разбавлением исходного образца сравнения золота с добавлением 2 мг/см³ сульфата натрия и раствора царской водки из расчета 2,5 % об. Систематическую погрешность, обусловленную влиянием компонентов матрицы анализируемых растворов отходов взвеси и золотосодержащего порошка, оценивали методом «введено – найдено» при анализе трех искусственных смесей, которые готовили введением золота из образца сравнения в раствор, содержащий матричные компоненты в соотношении Au:Fe:Cu:Ni:Cr:Si:Mn, равном 1:0,9:0,14:0,1:0,07:0,03:0,02 (табл. 1). Из таблицы видно, что расхождение между результатами анализа и содержанием золота в искусственных смесях незначимо, что указывает на отсутствие влияния компонентов матрицы анализируемых растворов отходов взвеси и золотосодержащего порошка на результаты атомно-абсорбционного определения золота в пламени ацетилен-динитрооксид.

Пробы технологической смеси и золотосодержащего порошка готовили для анализа путем разбавления полученных растворов деионированной водой с одновременным введением 2 мг/см³ сульфата натрия и раствора царской водки из расчета 2,5 % об.

Нулевое значение атомно-абсорбционного сигнала (AUTOZERO) устанавливали по деионированной воде. Для учета сигнала фона определяли значение абсорбции холостой пробы (BLANK), содержащей все вводимые в градуировочные растворы компоненты, кроме золота. Каждое измерение абсорбции проводили по два раза, результат измерения абсорбции вычисляли как среднее арифметическое значение. Градуировочная характеристика хорошо аппроксимируется уравнением линейной регрессии ($R^2 \geq 0,9992$).

При анализе производственных проб концентрацию Au в г/дм³ в жидких отходах с учетом коэффициента разбавления и массовую долю золота в процентах в твердых отходах с учетом коэффициента разбавления вычисляли как среднее арифметическое трех результатов параллельных определений.

Метрологические характеристики разработанных методик определения золота в технологической смеси и золотосодержащем порошке приведены в табл. 2.

Анализ отходов реагента для травления. Определение золота в отходах реагента для травления проводили без предварительной подготовки. Пробы отходов с содержанием золота от 0,02 до 40 г/дм³ анализировали после соответствующего разбавления деионированной водой и добавления концентрированной H₂SO₄. При разбавлении проб водой более чем в 200 раз наблюдали осаждение Au на внутренних и наружных поверхностях горелки и распылительной системы, что приводило к нестабильности сигналов абсорбции, поэтому пробы разбавляли исходным реагентом для травления, предварительно разбавленным деионированной водой. Для создания оптимальных условий атомизации золота при его содержании, соответствующем нижнему диапазону градуировочной зависимости, в пробы и градуировочные растворы добавляли концентрированную H₂SO₄ для образования в частицах аэрозоля сульфата калия [16]: при разбавлении проб до 200-кратного — из расчета 0,004 см³ на 1 см³ пробы, при большем разбавлении — 0,002 см³ на 1 см³ пробы.

Таблица 1. Результаты определения золота методом ПААС в искусственных смесях ($n = 5$; $P = 0,95$)

Искусственная смесь	Содержание золота, мкг/см ³		t -критерий	
	Введено	Найдено ($\bar{x} \pm S$)	расч.	табл. [19]
1	10	10,1 $\pm$ 0,2	1,12	2,78
2	15	15,0 $\pm$ 0,1	0,00	
	20	19,9 $\pm$ 0,3	0,75	

Для атомизации растворов применяли пламя ацетилен – воздух и горелку с длиной щели 97 мм. Скорость потока ацетилена составляла 1,8 дм³/мин, воздуха — 8 дм³/мин. Градуировочные растворы готовили введением золота из образца сравнения в разбавленный раствор реагента для травления с добавлением концентрированной H₂SO₄. Концентрация Au в градуировочных растворах составляла 2, 4, 6, 8 и 10 мкг/см³.

Градуировочная характеристика аппроксимируется квадратичной зависимостью ($R^2 \geq 0,998$).

Для полного удаления остатков золота из распылительной системы и со стенок горелки для промывания использовали раствор для травления, разбавленный в 200 раз деионированной водой.

Концентрацию золота в реагенте для травления с учетом разбавления проб рассчитывали как среднее арифметическое трех результатов параллельных определений.

Метрологические характеристики разработанной методики определения золота в отходах реагента для травления приведены в табл. 2.

Методика гравиметрического анализа

Методика гравиметрического анализа разработана для жидкой фазы технологической смеси, содержащей значительное количество золота. За основу взят широко известный способ гравиметрического определения золота его восстановлением гидрохлоридом гидразина [15, 21], который применяется в ГОСТ 27973.0–88 [8] для предварительного анализа компактного золота с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %. Методика включает восстановление золотохлористоводородной кислоты до элементарного зо-

лота по реакции $4\text{H}[\text{AuCl}_4] + 3\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl} \rightarrow 4\text{Au}$ (коллоид) + $3\text{N}_2\uparrow + 19\text{HCl}$ [14], фильтрацию, прокаливание при 900 °С для удаления побочных органических соединений, доведение восстановленного золота до компактного состояния и взвешивание.

Методика [8] не позволяет анализировать жидкую фазу технологической смеси, в которой присутствуют значительные количества кислот и примесных элементов. Изучили условия выделения золота из проб жидкой фазы отходов сложного состава, влияющие на результат анализа факторы и оценили метрологические характеристики предложенной методики.

Разработанная методика позволяет определять золото в жидкой фазе технологической смеси в диапазоне содержаний от 0,5 до 500,0 г/дм³ при его массе в анализируемом объеме (аликвоте) от 0,04 до 0,06 г и от 0,09 до 0,11 г. При выполнении анализа объем отбираемой аликвоты жидкой фазы технологической смеси выбирали таким образом, чтобы определяемая масса золота попадала в указанные диапазоны. Для создания восстановительной среды сначала из пробы путем упаривания с дистиллированной водой удаляли азотную кислоту, затем к остатку прибавляли раствор дигидрохлорида гидразина квалификации ч (ГОСТ 22159) с концентрацией 50 г/дм³ и выдерживали на водяной бане при температуре 90 °С до полной коагуляции осадка и осветления раствора над осадком. Осадок отфильтровывали через обеззоленный фильтр «синяя лента» (ТУ 6-09-1678 или ТУ 2642-001-13927158) и промывали горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции. Фильтр с осадком помещали в фарфоровый тигель, озолняли и прокачивали

Таблица 2. Метрологические характеристики методик определения золота в отходах производства микроэлектроники методом ПААС ($n = 3$; $P = 0,95$)

Характеристика		Объект анализа			
		Отходы раствора для травления	Жидкая фаза технологической смеси	Твердая фаза технологической смеси	Золото-содержащий порошок
Диапазон определяемых содержаний золота,	г/дм ³	0,02 – 40	0,1 – 30	—	—
	%	—	—	3 – 80	3 – 80
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения, S_r^B		0,020	0,029	0,029	0,029
Границы относительной случайной погрешности, $\delta_{\text{с}}$, %		±2,3	±3,4	±3,4	±3,4
Границы относительной неисключенной систематической погрешности*, $\delta_{\text{с}}$, %		±4,2	±2,0	±2,0	±2,0
Границы относительной суммарной погрешности, δ , %		±5,0	±3,9	±3,9	±3,9

* Установлены расчетно-экспериментальным методом в соответствии с РМГ 61–2010 [18] и включают в себя погрешность установления градуировочной зависимости, погрешность образца сравнения, погрешность приготовления растворов для получения градуировочной зависимости, погрешность приготовления рабочих растворов проб.

при температуре 900 °С в течение 3 ч, а после охлаждения взвешивали.

В процессе разработки методики оценили вклад в погрешность результата анализа таких факторов, как холостой опыт, полнота осаждения золота, потери в процессе промывания осадка и влияние матричных компонентов.

Результат холостого опыта зависит от зольности фильтров и чистоты применяемых реактивов. Согласно паспортным данным для обеззолённых фильтров «синяя лента» диаметром 9 см зольность колеблется от 0,00022 до 0,00070 г на один фильтр. Поскольку при анализе золотосодержащих проб количество пробы часто ограничено, возникает необходимость проводить измерения в нижнем диапазоне масс золота в аликвоте. В этом случае результат холостого опыта может внести значимый вклад в результат гравиметрического определения золота. Для оценки этого вклада фильтры диаметром 9 см в состоянии поставки провели через все стадии анализа (пропускание через фильтр раствора смеси соляной и азотной кислот, воды, раствора гидрохлорида гидразина, промывание водой), затем поместили в предварительно доведенные до постоянной массы фарфоровые тигли, озолили, прокалили при температуре 900 °С в течение 3 ч и взвесили на весах с суммарной погрешностью взвешивания не более $\pm 0,0001$ г. Результаты холостых опытов для разных партий фильтров варьировались от $<0,0001$ до 0,0004 г. При разработке методики исходя из погрешности аналитических весов принято условие постоянства массы при взвешивании $\pm 0,0003$ г. Исходя из этого, значение холостого опыта выше или равное 0,0003 г необходимо учитывать при расчете результатов определений.

Методом «введено – найдено» оценили полноту восстановления и осаждения золота из раствора, а также возможные потери золота в процессе фильтрования, промывания и других аналитических процедур. Для этого навески золотой фольги (с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %) массой около 0,100 г растворяли в царской водке и в полученном растворе определяли содержание золота гравиметрическим методом. После процедур растворения, осаждения и фильтрования определяли золото в

фильтрате методом ПААС. При чувствительности 0,5 мкг/см³ золото в фильтрате не обнаружено, т.е. полнота восстановления и осаждения золота такова, что потери могут составить не более 0,018 %.

Для изучения влияния примесей металлов, входящих в состав нержавеющей стали, на результаты определения золота гравиметрическим методом были составлены искусственные смеси 1 и 2 с массовым соотношением компонентов Au:Fe:Cr:Cu:Ni 1,00:1,00:0,06:0,14:0,10 и 1,00:0,01:0,006:0,014:0,01 соответственно. Искусственные смеси готовили из золотой фольги с массовой долей золота не менее 99,9 % и образцов сравнения — растворов ионов металлов с аттестованными значениями концентрации (High Purity Standards, США). В табл. 3 представлены результаты определения золота в чистых растворах и искусственных смесях (все растворы в царской водке).

Из табл. 3 видно, что во всех трех случаях расхождение средних результатов незначимо и присутствие в анализируемом растворе катионов металлов значимо не влияет на результаты определения золота.

При анализе проб согласно приведенной методике золото в тигле находится в виде компактного королька и мелких частиц темно-коричневого цвета. Было сделано предположение, что при осаждении золота происходит окклюзия металлов, входящих в состав нержавеющей стали. Методом ПААС определили примеси в золоте из искусственной смеси 2 после прокаливания (как в корольке, так и в мелких частицах темно-коричневого цвета). Результаты представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что несмотря на высокое содержание металлов в искусственной смеси их количество как в корольке, так и в частицах темно-коричневого цвета незначительно и значимо не влияет на результаты анализа.

Метрологические характеристики методики определения золота для двух диапазонов его содержания в аликвоте приведены в табл. 5.

Относительную систематическую составляющую погрешности результата анализа $\delta\theta$, которая зависит от погрешности измерения массы зо-

Таблица 3. Результаты определения золота в чистых растворах и искусственных смесях ($n = 3$; $P = 0,95$)

Номер раствора	Введено Au, мг	Найдено Au, мг		t -критерий	
		в чистом растворе	в искусственной смеси	расч.	табл.
1	42,00	$41,9 \pm 0,2$	$42,2 \pm 0,3$	1,47	4,3
2	51,60	$51,6 \pm 0,1$	$51,6 \pm 0,1$	0	
3	47,20	$47,1 \pm 0,1$	$47,3 \pm 0,2$	1,53	

Таблица 4. Результаты атомно-абсорбционного определения металлов в золоте, восстановленном из раствора искусственной смеси 2, после прокаливания

Вид пробы	Масса пробы, мг	Обработка проб	Найдено металла, мг				Суммарное содержание примесей (массовая доля в навеске)
			Fe	Cu	Cr	Ni	
Королек + частицы темно-коричневого цвета	83	Растворение в царской водке	0,03	0,055	0,005	0,005	0,095 (0,114 %)
Три королька	300		0,02	0,15	≤0,005	≤0,005	0,18 (0,06 %)
Частицы темно-коричневого цвета	4		0,004	0,003	≤0,001	≤0,001	Не более 0,007 (не более 0,175 %)

Таблица 5. Метрологические характеристики методики определения золота в жидкой фазе отходов производства микроэлектроники гравиметрическим методом ($n = 3$; $P = 0,95$)

Метрологическая характеристика	Масса золота в анализируемом объеме (аликвоте раствора), г	
	0,04 – 0,06	0,09 – 0,11
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения, S_r^p	0,0071	0,0042
Границы относительной случайной погрешности, $\delta\epsilon$, %	±0,83	±0,49
Границы относительной неисключенной систематической погрешности, $\delta\theta$, %	± $\delta\theta$	± $\delta\theta$
Границы относительной суммарной погрешности, δ , %	± $\sqrt{0,83^2 + \delta\theta^2}$	± $\sqrt{0,49^2 + \delta\theta^2}$

Таблица 6. Результаты определения золота (г/дм^3) в образцах жидкой фазы технологической смеси ($n = 3$; $P = 0,95$)

Номер образца жидкой фазы технологической смеси	ПААС	Гравиметрия
1	24,3 ± 0,9	24,8 ± 0,4
2	15,2 ± 1,0	15,5 ± 0,2
3	17,5 ± 1,1	17,1 ± 0,2
4	15,0 ± 1,0	15,0 ± 0,2

лота и объема аликвоты раствора, рассчитывают по формуле

$$\delta\theta = 1,1 \cdot 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0003}{M}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{M}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2},$$

где M — масса золота после прокаливания, г; 0,0003 — условие постоянства массы после прокаливании, принятое разработчиком, г; Δm — погрешность весов, г; ΔV — погрешность пипетки для отбора аликвоты анализируемого раствора по ГОСТ 29169, см^3 ; V — объем аликвоты пробы, отобранный пипеткой, см^3 .

В табл. 6 представлены результаты определения золота в образцах жидкой фазы технологической смеси методами гравиметрии и ПААС, полученные по разработанным методикам.

Видно, что результаты, полученные двумя методами, имеют хорошую сходимость, и для определения золота в образцах жидкой фазы технологической смеси в зависимости от требований к

точности результатов можно использовать оба метода химического анализа, методики для которых разработаны и аттестованы.

Таким образом разработаны методики определения золота в отходах производства элементов микроэлектроники методами ПААС и гравиметрии. Применение атомно-абсорбционных методик позволяет анализировать отходы, имеющие сложную матрицу переменного состава, и определять золото в широком диапазоне содержаний: в отходах раствора для травления золота — в диапазоне от 0,02 до 40 г/дм^3 с относительной суммарной погрешностью (δ) не более ±5 %; в жидкой фазе технологической смеси, полученной после обработки металлических деталей конструкции раствором царской водки, — в диапазоне от 0,1 до 30 г/дм^3 с δ не более ±4 %, в твердой фазе технологической смеси и золото-содержащем порошке, полученном после переработки жидких отходов, — в диапазоне от 3 до 80 % с δ не более ±4 %. Гравиметрическая методика позволяет определять золото в жидкой фазе технологической смеси после его осаждения гидроксидом гидразина в диапазоне содержаний от 0,5 до 500,0 г/дм^3 с относительной случайной погрешностью не более ±0,83 %, а относительная суммарная погрешность зависит от используемых средств измерения и не превышает ±1,3 %. Разработанные методики аттестованы метрологической службой предприятия и могут применяться, в том числе, для сопровождения технологии производства элементов микроэлектроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Житенко Л. П. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний золота в сплавах и изделиях (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 11. С. 3 – 12.
2. Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Комбинированные методы анализа возвратного металлосодержащего сырья (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 4. С. 5 – 11.
3. Остапчук И. С., Кузнецов А. П., Коротков В. А. Определение платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота и серебра в концентратах платиновых металлов марок КН-1, КП-2, ОК и КПП / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 10. С. 17 – 20.
4. Корда Т. М., Демидова М. Г., Гуськова Е. А. Определение платиновых металлов и золота в углеродсодержащих геологических объектах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 5. С. 7 – 10.
5. Туркин А. А., Чижов А. С., Серегина И. Ф. и др. Определение золота и сурьмы в новых материалах на основе диоксида олова методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 10. С. 5 – 7.
6. Гоганов А. Д., Иванов О. А., Плотноков Р. И. и др. Применение рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора БРА-18 для определения золота в рудах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 10. С. 16 – 19.
7. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия элементов. Золото. — М.: Наука, 1973. — 264 с.
8. ГОСТ 27973.0–88. Золото. Общие требования к методам анализа. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. — 3 с.
9. ГОСТ 12563.1–82. Сплавы золотопалладиевые. Метод определения золота. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1984. — 3 с.
10. Кузьмин Н. М., Кубракова И. В., Пуховская В. М., Кудинова Т. Ф. Ускоренное определение благородных металлов в некоторых рудах, продуктах их переработки и катализаторах методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной (с индуктивно-связанной плазмой) спектрометрии / Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 2. С. 199 – 208.
11. Симаков В. А., Исаев В. Е. Рентгеноспектральное определение золота в геологических пробах после его концентрирования с использованием низкотемпературной пробирной плавки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 10. С. 11 – 13.
12. Андреев А. В., Фирсов В. И., Ципенюк Ю. М. Нейтронно-активационный анализ геологических проб с использованием микрофона и нейтронного генератора / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 5. С. 19 – 23.
13. Гурьева Р. Ф., Саввин С. Б. Спектрометрические методы определения благородных металлов / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 11. С. 1158 – 1175.
14. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. — М.: Химия, 2000. — 480 с.
15. Мальшев В. М., Румянцев Д. В. Золото. — М.: Металлургия, 1979. — 288 с.
16. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
17. Пат. 2464546 С1 РФ, МПК51 G 01 N 21/31, G 01 N 21/72, G 01 J 3/42, C 01 G 7/00. Способ определения золота в отходах производства элементов электронной техники / Усенко С. И.; заявитель и патентообладатель ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». — № 2011132691/04; заявл. 03.08.2011; опублик. 20.10.2012, бюл. № 29.
18. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013. — 58 с.
19. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. — Л.: Химия, 1984. — 168 с.
20. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. — М.: Мир, 1976. — 355 с.
21. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. — М.: Химия, 1969. — 1203 с.

REFERENCES

1. Zhitenko L. P. State of the Art and Problems in Determining High Gold Contents in Alloys and Articles (Review) / Inorg. Mater. 2013. Vol. 49. N 14. P. 1294 – 1302.
2. Doronina M. S., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. Combined Methods of Analysis of Metal-Containing Raw Material (Review) / Inorg. Mater. 2017. Vol. 53. N 14. P. 1411 – 1417.
3. Ostapchuk I. S., Kuznetsov A. P., Korotkov V. A. Determination of Platinum, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Gold and Silver in the Concentrates of Platinum Group Metals of Different Grades (KP-1, KP-2, OK, and KPP) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 10. P. 17 – 20 [in Russian].
4. Korda T. M., Demidova M. G., Guskova E. A. Determination of Platinum Group Metals and Gold in Carbon-Containing Geological Objects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 5. P. 7 – 10 [in Russian].
5. Turkin A. A., Chizhov A. S., Seregina I. F., et al. Determination of Gold and Antimony in Advanced Materials Based on Tin Dioxide Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / Inorg. Mater. 2015. Vol. 51. N 14. P. 1420 – 1422.
6. Goganov A. D., Ivanov O. A., Plotnikov R. I., et al. The Use of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analyzer BRA-18 for Gold Determination in Ores / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 10. P. 16 – 19 [in Russian].
7. Busev A. I., Ivanov V. M. Analytical chemistry of elements. Gold. — Moscow: Nauka, 1973. — 264 p. [in Russian].
8. RF State Standard GOST 27973.0–88. Gold. General requirements for methods of analysis. — Moscow: Izd. Standartov, 1999. — 3 p. [in Russian].
9. RF Stat Standard GOST 12563.1–82. Gold-palladium alloys. Method for the determination of gold. — Moscow: Izd. Standartov, 1984. — 3 p. [in Russian].
10. Kuzmin N. M., Kubrakova I. V., Puhovskaya V. M., Kudinova T. F. Rapid Determination of Noble Metals in Some Ores, Their Processing Products, and Catalysts by Atomic Absorption and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry / Zh. Anal. Khimii. 1994. Vol. 49. N 2. P. 199 – 208 [in Russian].
11. Simakov V. A., Isaev V. E. X-Ray Spectral Determination of Gold in Geological Samples after Its Concentration by Low-Temperature Fire Assay / Inorg. Mater. 2016. Vol. 52. N 14. P. 1440 – 1443.
12. Andreev A. V., Firsov V. I., Cipenyuk Yu. M. Neutron Activation Analysis of Geological Samples Using Microtron and the Neutron Generator / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 5. P. 19 – 23 [in Russian].
13. Gur'eva R. F., Savvin S. B. Spectrophotometric Methods for Determining Noble Metals / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 11. P. 980 – 996.
14. Lidin R. A., Molochko V. A., Andreeva L. L. Chemical properties of inorganic substances. — Moscow: Khimiya, 2000. — 480 p. [in Russian].
15. Malyshev V. M., Rumyantsev D. V. Gold. — Moscow: Metallurgiya, 1979. — 288 p. [in Russian].
16. Pupyshov A. A. Atomic absorption spectral analysis. — Moscow: Technosfera, 2009. — 784 p. [in Russian].
17. RF Pat. 2464546, MPK51 G 01 N 21/31, G 01 N 21/72, G 01 J 3/42, C 01 G 7/00. Method for the determination of gold in the waste products of electronic equipment / Usenko S. I. N 2011132691/04; publ. 20.10.2012 [in Russian].
18. RMG 61–2010. State System for ensuring the uniformity of Measurement. Accuracy, trueness and precision of the Methods of quantitative chemical analysis. The methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].
19. Charykov A. K. Mathematical processing of the results of chemical analysis. — Leningrad: Khimiya, 1984. — 168 p. [in Russian].
20. Price W. J. Analytical atomic absorption spectrometry. — London – New York: Heyden, 1972. — 239 p.
21. Sharlo G. Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. Part 2. — Moscow: Khimiya, 1969. — 1203 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-20-22

КОМПЛЕКС «ЧИСТОЕ РАБОЧЕЕ МЕСТО» ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ К СЛЕДОВОМУ ЭЛЕМЕНТНОМУ АНАЛИЗУ — РАЗРАБОТКА КОМПАНИИ «АНАЛИТ»*

© Дарья Александровна Коркина, Николай Николаевич Делятинчук, Илья Львович Гринштейн, Андрей Иванович Кузин

ООО «Аналит Продактс», Санкт-Петербург, Россия, e-mail: ds@analit-spb.ru

Статья поступила 9 июля 2018 г.

Большинство ошибок при определении следовых содержаний элементов связано с загрязнениями на стадиях пробоподготовки и приготовления растворов для построения градуировочной характеристики. Одним из основных источников загрязнения является воздух лаборатории, содержащий определяемые примеси в виде пыли и аэрозолей. Источниками загрязнений также могут быть используемые в ходе анализа реактивы, посуда, дозаторы и сам химик-аналитик. Фоновые содержания элементов в обычной лаборатории могут быть весьма велики и приводить к серьезным случайным и систематическим ошибкам, особенно в случае распространенных элементов: Al, Si, Ca, Mg, Na, Fe, Zn, Cu, P и др. Для решения этих проблем предназначена новая разработка компании АНАЛИТ «Чистое рабочее место» для проведения пробоподготовки при следовом спектральном анализе.

Ключевые слова: пробоподготовка; чистая рабочая зона; спектральный анализ; чистое рабочее место; система очистки кислот.

COMPLEX OF EQUIPMENT “CLEAN WORKPLACE” FOR SAMPLE PREPARATION DURING TRACE ELEMENTS ANALYSIS: A NEW DEVELOPMENT OF THE “ANALIT” COMPANY

© Daria A. Korkina, Nikolay N. Delyatinchuk, Ilya L. Grinshtein, Andrey I. Kuzin

Analit Ltd, St. Petersburg, Russia, e-mail: ds@analit-spb.ru

Submitted July 9, 2018.

Most of the errors in determining the trace contents of the elements are attributed to contamination at the stages of sample preparation and preparation of calibration solutions. One of the main sources of contamination is the laboratory air containing detectable impurities in the form of dust and aerosols. Reagents, dishes, dispensers and chemist himself may also act as sources of pollution. Background contents of the elements in a laboratory can be rather significant and lead to serious accidental and systematic errors, especially for wide-spread elements: Al, Si, Ca, Mg, Na, Fe, Zn, Cu, P, etc. A new development of the ANALIT company “Clean workplace” intended for sample preparation for trace spectral analysis is designed to solve the aforementioned problems.

Keywords: sample preparation; clean working zone; spectral analysis; clean workplace; acid purification system.

Использование современных инструментальных методов анализа позволяет определять большинство элементов на уровне нано- и пикограммов. Все производители современного аналитического оборудования постоянно стремятся к уменьшению пределов обнаружения, непрерывно совершенствуя выпускаемые приборы. Наиболее чувствительными на сегодняшний день являются методы атомно-эмиссионной спектроскопии с ин-

дуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Однако, обладая высокой чувствительностью, эти методы имеют и ряд ограничений. В случае работы со следовыми концентрациями основными стадиями анализа, лимитирующими правильность и воспроизводимость получаемых результатов, становятся пробоотбор, пробоподготовка и подготовка необходи-

* Статья опубликована на договорных условиях.

мых для анализа реактивов, устройств и материалов. Можно отметить, что чем ниже содержание определяемого элемента, тем выше вероятность определить его со значительной ошибкой, особенно для тех аналитов, которые в больших количествах находятся в окружающей среде. Главная проблема определения «следов» — это влияние естественного и техногенного фона лаборатории на результаты анализа. Наиболее выражено этот эффект проявляется для таких элементов, как Al, Si, Ca, Mg, Fe и др. [1]. Большинство ошибок при этом связано с загрязнениями на стадиях пробоподготовки и приготовления градуировочных растворов. Один из основных источников загрязнения — воздух лаборатории, содержащий определяемые примеси в виде пыли и аэрозолей. Источниками загрязнений могут быть используемые в ходе анализа реактивы, посуда, дозаторы, а также сам химик-аналитик. Фоновые содержания элементов в обычной лаборатории весьма велики и могут приводить к серьезным случайным и систематическим ошибкам [2].

Во избежание ошибок такого рода анализ обычно рекомендуют проводить в обеспыленных «чистых помещениях», которые имеют: систему приточной вентиляции с многоступенчатой фильтрацией воздуха; стены, мебель, пол и потолок из специальных непылящих материалов; вход через воздушный тамбур-шлюз. В то же время далеко не в каждой лаборатории целесообразно создавать чистые обеспыленные помещения.

Компания «Аналит», сотрудники которой имеют большой опыт работы в области следового элементного анализа, предлагает уникальное запатентованное решение данной проблемы (патент № 100177 от 13.09.2016) — комплекс оборудования «Чистое Рабочее Место» (ЧРМ). Комплекс включает в себя непосредственно само устройство ЧРМ и несколько дополнительных блоков: систему концентрирования проб методом отгонки без кипения, систему очистки лабораторной посуды пропариванием, систему очистки кислот методом перегонки без кипения (СПК) (рисунок).

Использование этого оборудования позволяет легко организовать локальные чистые рабочие места как внутри специализированного чистого помещения или чистой зоны, так и в обычных лабораторных помещениях. Проведение всех операций пробоподготовки с применением ЧРМ позволяет легко и быстро выполнить измерения, получив при этом максимально низкие пределы обнаружения, минимальные случайные и систематические ошибки, и существенно снизить время выполнения анализа. Основной блок ЧРМ представляет собой литой пластиковый бокс, внутри которого полностью отсутствуют метал-



Общий вид комплекса «Чистое Рабочее Место» (а) и системы перегонки кислот (б)

лические детали. В верхней части устройства установлен нагнетающий вентилятор; поступающий внутрь воздух проходит двухступенчатую очистку, и внутри камеры ЧРМ создается повышенное давление очищенного воздуха. Это обеспечивает удаление оставшихся частиц из камеры ЧРМ в окружающее лабораторное пространство. В то же время образование новых металлсодержащих частиц не происходит за счет отсутствия металлических деталей внутри камеры. Таким образом, ЧРМ позволяет избавиться от случайных и систематических ошибок, возникающих во время приготовления растворов и вызванных загрязнением из воздушной среды лаборатории. Внутри рабочей камеры обеспечивается шес-

Результаты анализа (мкг/л) концентрированной азотной кислоты (68 % осч) до и после очистки

Определяемый элемент	Исходная кислота	Кислота после перегонки	Коэффициент очистки
Al	4,1	0,5	8
Cr	2,3	<0,08	>28
Cu	0,1	<0,05	>2
Ni	1,1	<0,1	>11
Zn	40	<0,2	>200
Ca	3750	1,3	2885
Fe	52,6	0,3	175
K	69,3	1,2	58
Mg	55,5	0,2	278
Mn	1,56	<0,03	>52
Na	1820	0,2	9100
Sr	8,3	0,06	138
S	180,4	<5	>36
Si	10	<0,5	>20
Sn	4,3	<0,13	>33

той-пятый класс чистоты согласно классификации по ГОСТ Р ИСО 14644-5-2005 [3]. Устройство может работать в двух режимах: «пробоподготовка» и «перегонка». Режим «пробоподготовка» предназначен для очистки лабораторной посуды, очистки, хранения и использования воды и реактивов, приготовления проб и градуировочных растворов. В режиме «перегонка» устройство функционирует как вытяжной шкаф, не содержащий внутри корродирующих элементов и идеально подходящий для получения сверхчистых кислот и для работ с пробами с высоким содержанием кислот.

Устройство максимально мобильно, благодаря полной автономности работы его можно легко перемещать по лаборатории и устанавливать в непосредственной близости от прибора для выполнения анализа.

Кроме приготовления растворов, в камере ЧРМ удобно хранить посуду, используемую для дальнейшей работы, реактивы (очищенные кислоты, деионизированную воду), дозаторы и накопники к ним, а также другое оборудование, применяемое при подготовке проб (пинцеты, шпатели, пипетки и т.д.). При этом посуда и оборудование остаются чистыми в течение долгого времени. Комплекс можно оснастить простым и удобным в применении дополнительным устройством — системой очистки посуды пропариванием. Именно обработка посуды парами слегка подкисленной воды является самым эффективным методом очистки. Устройство оснащено различными насадками для пропаривания, выполненными из инертных материалов, на 13 мест (или на 5 в компактном исполнении).

Наиболее опасной операцией с точки зрения вероятности загрязнений является концентрирование пробы. Для решения этой проблемы комплекс может комплектоваться еще одним дополнительным устройством — системой концентрирования методом отгонки без кипения. На фторопластовую подставку помещают сосуды конической формы, сверху устанавливают ИК нагреватель, мощность которого можно плавно регулировать. Такая система позволяет найти оптимальные условия и сконцентрировать любую пробу до нужного объема, сведя опасность загрязнений к минимуму. Коническая форма концентрационных чаш обеспечивает упарива-

ние пробы до объема мкл с последующим количественным отбором концентрата.

Еще одна важная дополнительная опция — система для получения сверхчистых кислот СПК (см. рисунок, б). Корпус устройства состоит из политетрафторэтилена, что полностью исключает возможность загрязнения очищаемого реактива. Данную систему можно применять для минеральных кислот, получая сверхчистые реактивы, при этом одно устройство по своей производительности позволяет полностью удовлетворить потребности небольшой лаборатории. СПК абсолютно безопасна и в зависимости от модели оснащена либо таймером отключения, либо электронно-механической системой автоматического отключения в зависимости от уровня кислоты. Нужно отметить, что аналогичных решений пока на рынке не представлено, система защищена патентом.

В таблице приведен пример результатов анализа концентрированной азотной кислоты до и после перегонки. Видно, что для многих распространенных элементов коэффициент очистки исчисляется двумя-тремя порядками величины и более.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринштейн И. Л., Копейкин В. А., Васильева Л. А. и др. Оптимизация условий атомно-абсорбционного анализа с графитовыми электротермическими атомизаторами / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1997. Т. 63. № 4. С. 14 – 25.
2. Dkhar E. N., Dkhar P. S., Anal J. M. H. Trace Elements Analysis in Drinking Water of Meghalaya by Using Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectroscopy and in relation to Environmental and Health Issues / J. Chem. Vol. 2014. Article ID 975810.
3. ГОСТ Р ИСО 14644-5-2005. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Ч. 5. Эксплуатация. — М.: Стандартинформ, 2005. — 31 с.

REFERENCES

1. Grinshtein I. L., Kopeikin V. A., Vasil'eva L. A., et al. Optimization of Conditions of Atomic Absorption Analysis with Graphite Electrothermal Atomizers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1997. Vol. 63. N 4. P. 14 – 25 [in Russian].
2. Dkhar E. N., Dkhar P. S., Anal J. M. H. Trace Elements Analysis in Drinking Water of Meghalaya by Using Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectroscopy and in relation to Environmental and Health Issues / J. Chem. Vol. 2014. Article ID 975810.
3. ISO 14644-5:2004. Cleanrooms and associated controlled environments. Part 5: Operations (IDT).

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-23-28

ДИАГНОСТИКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ МИКРОЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ИХ РАЗРУШЕНИИ

© **Дмитрий Анатольевич Голенцов, Александр Георгиевич Гулин,
Владимир Абрамович Лихтер, Константин Евгеньевич Улыбышев**

Центральный институт авиационного моторостроения имени П. И. Баранова, Москва, Россия;
e-mail: ulibyshevkonstantin@yandex.ru

Статья поступила 29 ноября 2017 г.

Процесс разрушения тел сопровождается образованием не только крупных фрагментов, но и множества микроскопических осколков. Многочисленные эксперименты по разрыву образцов из различных материалов показывают, что эти осколки несут положительный электрический заряд. Данное явление представляет значительный интерес с точки зрения его использования для бесконтактной диагностики начинающегося разрушения элементов различных технических устройств. Однако отсутствие понимания физической природы явления ограничивает возможность его практического применения. Экспериментальные исследования проводили с использованием установки, позволяющей напрямую измерять суммарный заряд микрочастиц, образующихся при разрыве металлического образца, а также определять их размер и количество. В результате экспериментов по разрыву образцов из дюралюминия и электротехнической стали установили, что размер микрочастиц составляет несколько десятков микрометров, приходящийся на одну частицу заряд — порядка 10^{-14} Кл, а их количество можно оценить как отношение площади поперечного сечения образца в месте разрыва к квадрату размера микрочастицы. На основании полученных данных и современных представлений о свойствах электронного газа в металлах предложена приближенная физико-математическая модель образования положительного заряда на отколовшейся металлической микрочастице. Модель дает возможность определить заряд образующейся микрочастицы, если известны ее размеры, а также механические и электрические свойства материала. Модельные оценки суммарного заряда частиц по порядку величины совпадают с экспериментальными данными.

Ключевые слова: электростатическая диагностика; разрушение тел; микрочастицы; электризация; электронный газ в металлах; двойной электрический слой.

DIAGNOSTICS OF METAL SAMPLES USING THE RESULTS OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF POSITIVELY CHARGED MICROPARTICLES FORMED UPON SAMPLE DESTRUCTION

© **Dmitry A. Golentsov, Aleksandr G. Gulin,
Vladimir A. Likhter, Konstantin E. Ulybyshev**

Central Institute of Aviation Motors (CIAM), Moscow, Russia; e-mail: ulibyshevkonstantin@yandex.ru

Submitted November 29, 2017.

Destruction of bodies is accompanied by formation of both large and microscopic fragments. Numerous experiments on the rupture of different samples show that those fragments carry a positive electric charge. This phenomenon is of interest from the viewpoint of its potential application to contactless diagnostics of the early stage of destruction of the elements in various technical devices. However, the lack of understanding the nature of this phenomenon restricts the possibility of its practical applica-

tions. Experimental studies were carried out using an apparatus that allowed direct measurements of the total charge of the microparticles formed upon sample rupture and determination of their size and quantity. The results of rupture tests of duralumin and electrical steel showed that the size of microparticles is several tens of microns, the particle charge per particle is on the order of 10^{-14} C, and their amount can be estimated as the ratio of the cross-sectional area of the sample at the point of discontinuity to the square of the microparticle size. A model of charge formation on the microparticles is developed proceeding from the experimental data and current concept of the electron gas in metals. The model makes it possible to determine the charge of the microparticle using data on the particle size and mechanical and electrical properties of the material. Model estimates of the total charge of particles show order-of-magnitude agreement with the experimental data.

Keywords: electrostatic diagnostics; body destruction; micro-particles; electric charging; electron gas in metals; double electric layer.

Знание процесса электризации металлических тел при разрушении необходимо при диагностике дефектных элементов различных технических устройств.

Известно, что реактивная струя авиационного газотурбинного двигателя (ГТД) имеет положительный заряд, возникающий в результате диффузии электронов в металлические элементы ГТД при их обтекании продуктами сгорания, представляющими собой слабоионизованную квазинейтральную плазму. При этом истечение заряда происходит непрерывно и равномерно, а наблюдаемые небольшие пульсации обусловлены турбулентным характером течения.

Вместе с тем иногда электрические зонды фиксируют дискретные всплески от пролета дополнительных сгустков положительного заряда [1–3]. Было установлено, что вероятность их формирования зависит от технического состояния двигателя, увеличиваясь с ухудшением последнего. Предположили, что источник положительно заряженных частиц в регистрируемых сгустках — начинающееся разрушение тех или иных элементов ГТД.

Проведенные эксперименты показали, что при разрыве металлических образцов наряду с несколькими крупными фрагментами образуется большое число микроскопических осколков, несущих положительный заряд.

Цель работы — исследование микрочастиц, образующихся при разрушении металлических образцов, включая размеры, количество и суммарный электрический заряд, а также разработка приближенной физико-математической модели их электризации.

На экспериментальной установке (рис. 1) исследовали процесс разрыва образцов из дюралюминия, стали и композитных материалов и образования заряженных микрочастиц. На рис. 2 представлены разрушаемый образец из электротехнической стали толщиной 0,5 и шириной наиболее узкого места 15 мм и вид электрического сигнала с металлической микросетки.

Суммарный электрический заряд частиц определяется формулой:

$$Q = \frac{1}{kR} \int U dt, \quad (1)$$

где U — регистрируемый электрический сигнал; t — время; R — выходное сопротивление; k — коэффициент усиления. В нашем случае $R = 1$ МОм, $k = 100$, откуда для приведенного на рис. 2 сигнала $Q = 2,48 \cdot 10^{-10}$ Кл.

Для образцов из электротехнической стали провели девять испытаний на разрыв. Минимальное, максимальное и среднее значения заряда частиц, а также среднеквадратичное отклонение составили, $\times 10^{-10}$ Кл: $Q_{\min} = 1,1$, $Q_{\max} = 4,87$, $Q_{\text{mean}} = 2,2$, $\sigma_Q = 1,14$. Разброс можно объяснить вероятностным характером процесса разрушения, зависящим от случайного распределения затравочных микротрещин.

Для сбора образующихся микрочастиц использовали также бумажный фильтр, установленный на пути всасывающего потока воздуха (диаметр — 4 см).

На рис. 3 приведен произвольный участок фильтра (вид под микроскопом). Средний размер

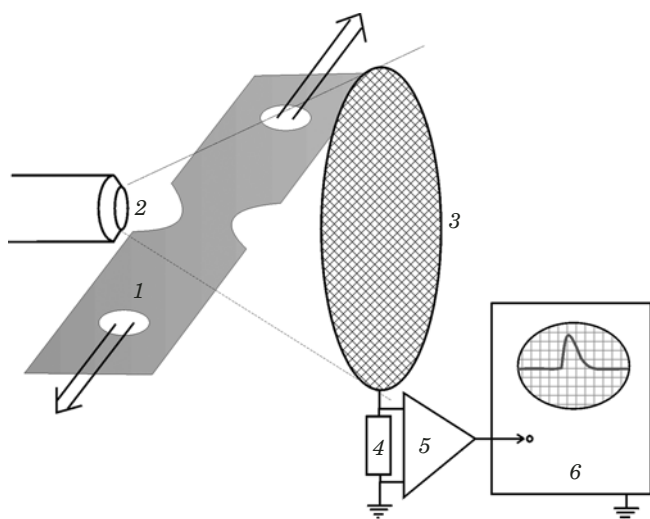


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — разрываемый образец; 2 — газодинамический поток; 3 — металлическая сетка; 4 — выходное сопротивление; 5 — усилитель; 6 — регистрирующая аппаратура

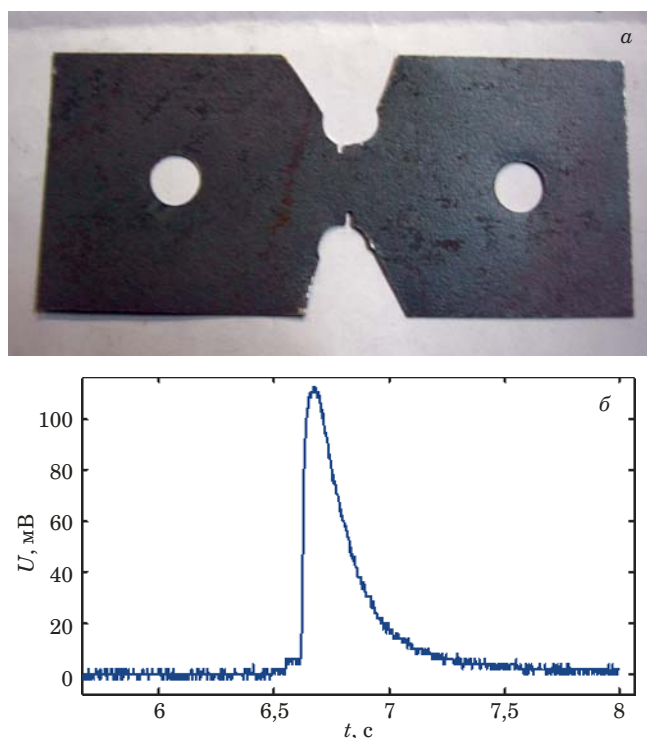


Рис. 2. Разрываемый образец (а) и электрический сигнал с металлической микросетки (б)

наблюдаемых микрочастиц составил ~ 50 мкм, плотность — ~ 10 частиц на 1 мм^2 . Следовательно, с учетом диаметра фильтра суммарное количество образующихся при разрушении микрочастиц равно $\sim 10\,000$ (по порядку величины совпадает с отношением площади поверхности скола к площади поперечного сечения микрочастицы).

Размер микрочастицы из соображений подобия и размерности должен определяться характерным масштабом неоднородности материала, который в случае поликристаллических тел соответствует размеру зерна. Иными словами, количество образующихся при разрушении тела микрочастиц

$$N \sim S/D_g^2, \quad (2)$$

где S — площадь поперечного сечения наиболее узкой части образца; D_g — размер зерна.

Отметим, что электротехническая сталь — достаточно хрупкий материал. При вязком разрушении, сопровождающемся значительными пластическими деформациями, частиц образуется существенно меньше и оценка (2) некорректна.

Электризация микрочастиц, образующихся при разрушении металлических тел, происходит в результате перераспределения электрического заряда между различными частями одного и того же образца. Последнее обстоятельство отличает данное явление от хорошо изученного процесса контактной электризации разнородных тел. В качестве возможных причин нарушения электриче-

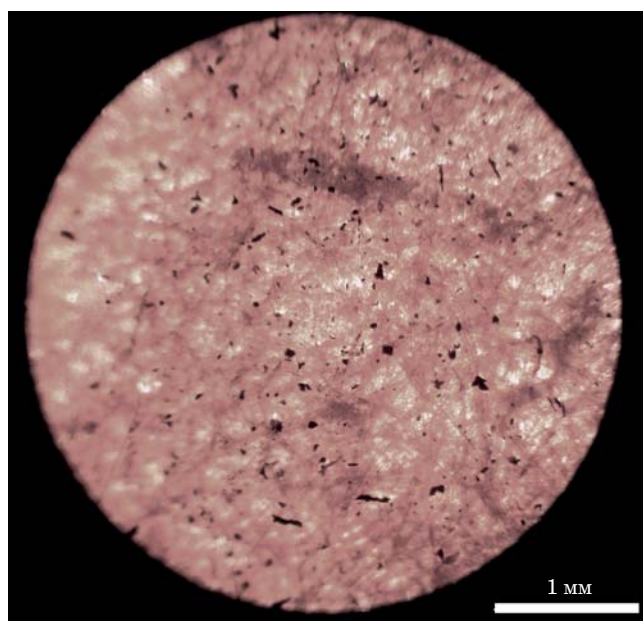


Рис. 3. Микрочастицы металла под микроскопом

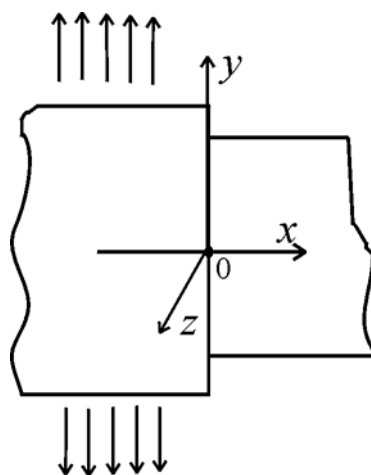


Рис. 4. Одномерная модель контакта микрочастицы с деформированным телом

ской нейтральности частей разрушаемого объекта можно предположить различную степень их деформации.

Пусть отколовшаяся микрочастица, в которой отсутствуют механические напряжения, находится в вершине трещины и контактирует с растянутым материалом. Схема одномерной модели контакта частицы с деформированным телом приведена на рис. 4. В полупространстве $x < 0$ тело подвергнуто равномерному одноосному растяжению (в направлении оси y), в $x > 0$ деформации отсутствуют.

Металлическое тело можно представить в виде кристаллической решетки положительно заряженных ионов, заполненной газом свободных электронов. Вследствие изменения объема тела

при растяжении меняются концентрации положительных ионов и (из-за сохранения суммарного заряда) свободных электронов, что в свою очередь определяет разность давлений электронного газа в деформированной и недеформированной частях образца и, соответственно, стремление электронов перетечь из одной области в другую. Перетекание ограничивается формированием на границе раздела двойного электрического слоя, в котором положительный заряд сосредоточен в недеформированной части, отрицательный — в растянутой, а суммарный заряд равен нулю.

При комнатной температуре электронный газ в металлах представляет собой так называемый вырожденный ферми-газ, свойства которого существенно отличаются от классического идеального газа. Зависимость давления вырожденного электронного газа p от концентрации электронов n определяется соотношением [4]

$$p = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} n^{5/3}, \quad (3)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка; m — масса электрона.

Уравнение равновесия электронного газа во внешнем электрическом поле:

$$-\nabla p + en\nabla\varphi = 0, \quad (4)$$

где e — заряд электрона; φ — электрический потенциал.

Подставляя (3) в (4) и проводя несложные преобразования, получим

$$\nabla(E_f - e\varphi) = 0, \quad E_f = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3}, \quad (5)$$

где E_f — энергия Ферми.

Проинтегрировав (5), имеем

$$E_f - e\varphi = \mu = \text{const}, \quad (6)$$

где μ — электрохимический потенциал [5].

Для нахождения электрического потенциала использовали уравнение Пуассона:

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\varepsilon_0} (n - Zn_i), \quad (7)$$

где n_i — концентрация положительных ионов, определяемая из соответствующего заданной деформации удельного объема рассматриваемой части тела; Z — заряд иона.

Уравнения (6) и (7) позволяют найти концентрацию электронов при заданной концентрации ионов.

Равновесные концентрации электронов и ионов в растянутом образце вдали от границы

раздела оценивали в приближении одноосной деформации, достигающей предельных значений, при которых начинается разрушение. В этом случае изменение объема тела определяется уравнением

$$\frac{dV}{V} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = \frac{\sigma_B}{E} (1 - 2\nu), \quad (8)$$

где σ_B — предел прочности на разрыв; E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона; ε_{ik} — компоненты тензора упругих деформаций.

Механические характеристики электротехнической стали принимали следующими: $E = 2 \cdot 10^{11}$ Па, $\sigma_B = 4 \cdot 10^8$ Па, $\nu = 0,3$ [6]. Отсюда $dV/V < 10^{-3}$. Видно, что изменения концентраций электронов и ионов по сравнению с начальными (невозмущенными) величинами малы.

Обозначив $n = n_0 + n^{(1)}$, $n_i = n_i^{(0)} + n_i^{(1)}$, где $n_0 = Zn_i^{(0)}$, и подставив их в (6) – (7), получим линейризованную систему уравнений относительно возмущенных значений концентраций заряженных частиц и потенциала:

$$\frac{2}{3} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n_0^{-1/3} n^{(1)} - e\varphi = \text{const}, \quad (9)$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon_0} (n^{(1)} - Zn_i^{(1)}). \quad (10)$$

В соответствии с (8) возмущенные значения концентрации ионов в деформированном и недеформированном телах определяются выражением:

$$x < 0; \quad n_i^{(1)} = -\frac{n_0}{Z} \frac{\sigma_B}{E} (1 - 2\nu);$$

$$x > 0; \quad n_i^{(1)} = 0. \quad (11)$$

Полагая потенциал разрушаемого образца равным нулю, получим решение системы (9) – (10):

$$x > 0: \quad \varphi = \varphi_0 (1 - 0,5e^{-\alpha x});$$

$$x < 0: \quad \varphi = 0,5\varphi_0 e^{\alpha x}, \quad (12)$$

где $\alpha = 1/r_d$,

$$r_d = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 E_f}{e^2 n_0}}, \quad \varphi_0 = \frac{2}{3} \frac{E_f}{e} \frac{\sigma_B}{E} (1 - 2\nu). \quad (13)$$

Величина r_d с точностью до постоянного множителя равна радиусу экранирования Томаса – Ферми — величине, аналогичной дебаевскому радиусу для классической плазмы (расстоянию, на котором затухает электрическое поле от внесенного в металл заряда). Величину E_f опре-

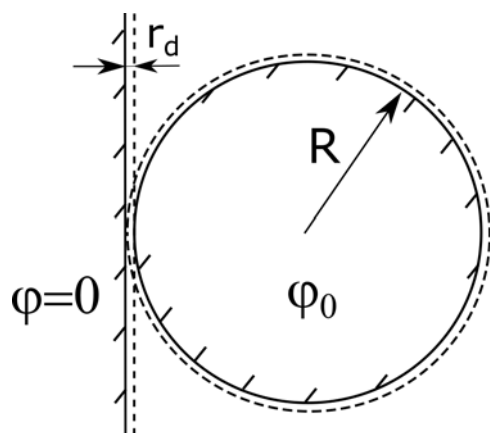


Рис. 5. Модель контакта частицы с плоской поверхностью деформированного тела в одной точке

деляем по невозмущенной концентрации электронов, которую находим из соотношения

$$n_0 = ZN_A\rho/M, \quad (14)$$

где ρ — плотность; M — молярная масса.

Предполагая, что на каждый атом железа приходится по три свободных электрона, получаем, что $n_0 \sim 2,5 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$. Отсюда $\phi_0 = 0,0085 \text{ В}$, $r_d = 4,615 \cdot 10^{-11} \text{ м}$.

Поверхностная плотность заряда при $x > 0$ определяется выражением:

$$q_w = \frac{1}{2} en_0 r_d \frac{\sigma_B}{E} (1 - 2\nu). \quad (15)$$

Для принятых механических характеристик стали $q_w = 8,12 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/м}^2$.

Если предположить, что плотность заряда равномерно распределена по поверхности частицы, то заряд одной частицы радиуса $R = 25 \text{ мкм}$ составит примерно $6 \cdot 10^{-12}$, а суммарный заряд всех частиц — $6 \cdot 10^{-8} \text{ Кл}$, что более чем на два порядка превышает наблюдаемые в экспериментах значения. Расхождение объясняется тем, что в реальности отколовшаяся микрочастица не может контактировать с деформированным телом всей своей поверхностью.

Далее исследовали модель контакта сферической частицы с плоской поверхностью деформированного тела в одной точке (рис. 5).

Потенциал частицы ϕ_0 (выражение (13)), определяемый из условия постоянства электрохимического потенциала (6), не зависит ни от ее формы, ни от площади поверхности контакта. Единственное условие применимости формулы (6) — наличие термодинамического равновесия между электронными газами тела и частицы, для чего необходимо, чтобы расстояние между телом и частицей было не слишком большим по сравнению с r_d .

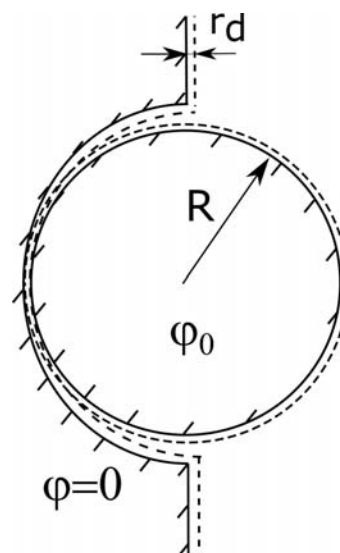


Рис. 6. Модель контакта отколовшейся частицы с разрываемым образцом по криволинейной поверхности

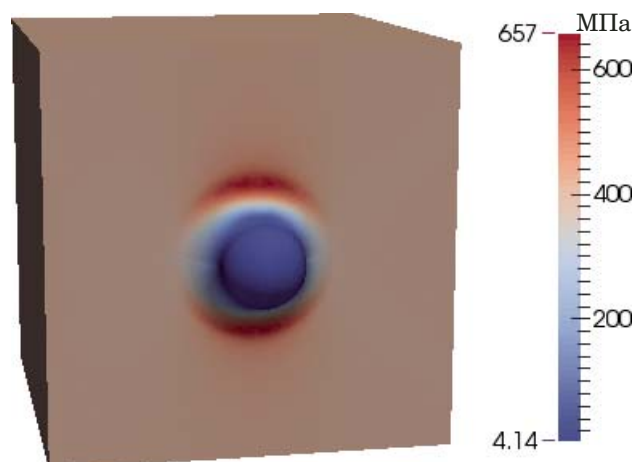


Рис. 7. Распределение эквивалентных напряжений в окрестности неровности поверхности растягиваемого образца до стадии отрыва

Таким образом, определение заряда частицы сводится к электростатической задаче нахождения заряда проводящей сферы заданного потенциала, расположенной вблизи заземленной плоскости.

Расстояние между частицей и плоскостью примем равным r_d . Тогда емкость сферы определяется выражением [7, 8]

$$C = 4\pi\epsilon_0 R \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sh}[\ln(D + \sqrt{D^2 - 1})]}{\text{sh}[n \ln(D + \sqrt{D^2 - 1})]}, \quad (16)$$

где $D = (R + r_d)/R$.

При $r_d \ll R$

$$C = 4\pi\epsilon_0 R \left(\frac{1}{2} \ln 2 + 0,58 - \frac{1}{2} \ln \frac{r_d}{R} \right). \quad (17)$$

При $R = 25$ мкм и $r_d = 4,615 \cdot 10^{-11}$ м $C = 2,08 \cdot 10^{-14}$ Ф, а заряд одной частицы $Q_0 = C\varphi_0 = 1,8 \cdot 10^{-16}$ Кл. Суммарный заряд частиц, количество которых оценили как 10^4 , составляет $1,8 \cdot 10^{-12}$ Кл, что на два порядка меньше экспериментальных значений.

Модель контакта частицы с разрываемым образцом по некоторой криволинейной поверхности (например, при наличии неровности в зоне разрыва) представлена на рис. 6.

Расчеты напряженно-деформированного состояния растягиваемого тела с неровной поверхностью показывают, что напряжения по периметру неровности значительно превышают средние по образцу, что может быть причиной отрыва микрочастицы (рис. 7).

Рассмотрим близкий к данной модели случай неконцентрического сферического конденсатора, в котором внутренняя сфера (отколовшаяся частица) расположена внутри сферической полости (минимальное расстояние между поверхностями сферы и полости по порядку величины равно r_d). Емкость конденсатора будет определяться выражением [9]

$$C = 4\pi\epsilon_0 R a \operatorname{sh} \beta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a \operatorname{sh} n\beta - R \operatorname{sh}(n-1)\beta}, \quad (18)$$

где R, a — радиусы частицы и полости; $\operatorname{ch} \beta = \frac{R^2 + a^2 - c^2}{2aR}$; $c = a - R - r_d$.

Для $a \sim R\sigma_b/E$ получим: $C = 5,3 \cdot 10^{-12}$ Ф, $Q_0 = C\varphi_0 = 4,5 \cdot 10^{-14}$ Кл, суммарный заряд частиц $Q = 4,5 \cdot 10^{-10}$ Кл. Результат находится в пределах между минимальной и максимальной величинами, наблюдаемыми в эксперименте.

Таким образом, проведенные исследования суммарного заряда, количества и размера микрочастиц, образующихся при разрушении металлических тел, показали, что предложенная на основании экспериментальных данных приближенная модель электризации микрочастиц металла удовлетворительно описывает механизм формирования положительного заряда на отколовшейся микрочастице. Определенный с ее помощью суммарный электрический заряд с точностью до

порядка величины совпадает с результатами эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ватажин А. Б., Голенцов Д. А., Лихтер В. А., Шульгин В. И. Проблема бесконтактной электростатической диагностики состояния авиационных двигателей. Теоретическое и лабораторное моделирование / Изв. РАН. МЖГ. 1997. № 2. С. 83 – 95.
2. Божков А. И., Ватажин А. Б., Голенцов Д. А., Лихтер В. А. Электрические поля, создаваемые реактивными струями авиационных двигателей. Теоретическое и лабораторное моделирование / Аэромеханика и газовая динамика. 2003. № 2. С. 49 – 59.
3. Ватажин А. Б., Улыбышев К. Е. Модель формирования электрического тока выноса в каналах авиационных реактивных двигателей / Изв. РАН. МЖГ. 2000. № 2. С. 139 – 148.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 4. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964. — 567 с.
5. Теория неоднородного электронного газа. / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. — М.: Мир, 1987. — 400 с.
6. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Физические величины: Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
7. Maxwell J. C. A Treatise on Electricity and Magnetism. — Dover, 1873. — 266 p.
8. Rawlins A. D. Note on the Capacitance of Two Closely Separated Spheres / IMA Journal of Applied Mathematics. 1985. N 34(1). P. 119 – 120.
9. Smythe W. R. Static and Dynamic Electricity. — NY: McGraw-Hill, 1950.

REFERENCES

1. Vatazhin A. B., Golentsov D. A., Likhter V. A., Shul'gin V. I. Problem of contactless electrostatic aircraft engine diagnostics. Theoretical and laboratory modeling / Izv. RAN. MZhG. 1997. N 2. P. 83 – 95 [in Russian].
2. Bozhkov A. I., Vatazhin A. B., Golentsov D. A., Likhter V. A. Electric fields, produced by aircraft engine jets. Theoretical and laboratory modeling / Aëromekh. Gaz. Dinam. 2003. N 2. P. 49 – 59 [in Russian].
3. Vatazhin A. B., Ulybyshev K. E. Model of formation of the electric current in aircraft jet engine ducts / Izv. RAN. MZhG. 2000. N 2. P. 139 – 148 [in Russian].
4. Landau L. D., Lifshits E. M. Theoretical physics. Vol. 4. Statistical physics. — Moscow: Nauka, 1964. — 567 p. [in Russian].
5. Theory of the inhomogeneous electron gas / S. Lundqvist, N. March (ed.). — Moscow: Mir, 1987. — 400 p. [in Russian].
6. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratkovskii A. M., et al. Physical quantities: reference. — Moscow: Énergoatomizdat, 1991. — 1232 p. [in Russian].
7. Maxwell J. C. A Treatise on Electricity and Magnetism. — Dover, 1873. — 266 p.
8. Rawlins A. D. Note on the Capacitance of Two Closely Separated Spheres / IMA Journal of Applied Mathematics. 1985. N 34(1). P. 119 – 120.
9. Smythe W. R. Static and Dynamic Electricity. — NY: McGraw-Hill, 1950.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-29-34

МИКРОВОЛНОВЫЙ МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Владимир Николаевич Чернышов, Мария Валерьевна Жарикова, Алексей Владимирович Чернышов

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия; e-mail: elters@crimeinfo.jesby.tstu.ru

Статья поступила 30 января 2018 г.

Рассмотрены бесконтактный микроволновый метод и реализующая его информационно-измерительная система (ИИС) для определения теплофизических характеристик (ТФХ) строительных материалов и изделий. Метод предусматривал сверхвысокочастотный (СВЧ) нагрев исследуемых образцов посредством воздействия на поверхность строительного объекта электромагнитного поля микроволнового диапазона через круговую область, контроль температуры в центре круга и окружающей среды. Для практической реализации метода разработали микропроцессорную ИИС, позволяющую определять ТФХ исследуемых объектов с высокой точностью. Отличительная ее особенность — оперативное автоматическое управление всеми операциями теплофизического эксперимента, а также контроль тепловых потерь в окружающую среду с поверхности круговой области микроволнового воздействия и внесение поправок на эти потери в целях повышения точности конечных результатов. Анализ полученных расчетных и экспериментальных данных показал, что исключение влияния контактного термосопротивления, возникающего между поверхностями образца и нагревательного элемента, на определение искомых ТФХ повышает точность метода в среднем на 6–8 %. Это делает его предпочтительным по сравнению с другими известными методиками и позволяет использовать в практике теплофизических измерений и строительной теплотехнике.

Ключевые слова: теплопроводность; температуропроводность; тепловая активность; микроволновый нагрев; микропроцессорная система; строительная теплотехника.

MICROWAVE METHOD OF NONDESTRUCTIVE CONTROL OF THERMAL CHARACTERISTICS OF BUILDING MATERIAL

© Vladimir N. Chernyshov, Maria V. Zharikova, Alexey V. Chernyshov

Tambov state technical university, Tambov, Russia; e-mail: elters@crimeinfo.jesby.tstu.ru

Submitted January 30, 2018.

A contactless microwave method and corresponding information-measuring system (IMS) for determination of thermal and physical characteristics thermal and physical characteristics (TPH) of building materials and products are considered. The method provides microwave heating of the samples by exposing the surface of the sample to electromagnetic field of the microwave range through a circular area, as well as temperature control of the environment and in the center of the circle. A microprocessor-based IMS system developed for practical implementation of the proposed method provides determination of the thermal and physical characteristics of the objects under study with high accuracy. A possibility of on-line automatic control of all operations of the thermophysical experiment, as well as the control of heat losses to the environment from the surface of the circular spot subjected to microwave heating and the timely correction of those losses to improve the accuracy of the final results is a distinctive feature of the system. Analysis of the calculated and experimental data showed that the elimination of the impact of the contact thermal resistance arising between the surfaces of the sample and the heating element on the determination of the desired thermal characteristics increases the accuracy of the method by 6–8 %. The developed method allows more accurate determination of the thermal characteristics compared to other known techniques and can be used in practice of general thermal measurements and thermal engineering for construction.

Keywords: thermal conductivity; thermal diffusivity; thermal activity; microwave heating; microprocessor system; thermal engineering for construction.

При возведении строительных объектов и их эксплуатации часто сталкиваются с задачей рационального использования топливно-энергетических ресурсов. Ее решение тесно связано с применением вновь синтезируемых строительных материалов, которые по своим технологическим и эксплуатационным параметрам имеют преимущества перед естественными материалами (обладают более высоким коэффициентом сопротивления теплопередаче и, соответственно, низкими коэффициентами тепло- и температуропроводности). Теплофизические характеристики (ТФХ) таких материалов определяют теплозащитные свойства строительных сооружений и влияют на их тепловой и воздушный режимы, работу систем отопления, вентиляции, кондиционирования воздуха и др.

В настоящее время появляются и находят широкое применение методы контроля ТФХ строительных изделий, основанные на использовании сверхвысокочастотного (СВЧ) нагрева исследуемого объекта [1–3]. Их отличает оперативность, более высокая точность получаемых результатов, возможность прогрева большого объема анализируемого материала, получение интегральных и усредненных по объему значений ТФХ, что необходимо для большей достоверности данных о теплозащитных свойствах строительного материала, как правило, дисперсного, неоднородного, анизотропного и т.д.

Цель работы — разработка бесконтактного микроволнового метода неразрушающего контроля ТФХ строительных материалов и изделий [4].

На поверхность исследуемого строительного материала (красный кирпич) воздействовали электромагнитным полем микроволнового диапазона (частота не менее 10 ГГц). В заданный момент времени измеряли температуру в центре круга микроволнового нагрева (остальная поверхность теплоизолирована от окружающей

среды) диаметром 0,05–0,1 м бесконтактным датчиком инфракрасного диапазона TW2000, температуру окружающей среды — цифровым термометром МР707. Зная эти температуры, мощность СВЧ-излучения, а также диэлектрическую проницаемость материала, искомые ТФХ определяли по математическим соотношениям, полученным на основании модельных представлений физических процессов, происходящих при воздействии на поверхность исследуемых объектов высокочастотного электромагнитного поля в виде круга заданного радиуса R_n .

Строительные материалы (кирпич, бетон, пенобетон и др.) — диэлектрики. Соответственно, под действием высокочастотного электромагнитного излучения СВЧ-диапазона они нагреваются. Удельная мощность рассеяния (P) в исследуемом объекте определяется как [5]

$$P = 0,556 \cdot 10^{-12} \epsilon_M E^2 f, \quad (1)$$

где E — напряженность переменного электрического поля; f — частота СВЧ-излучения; ϵ_M — диэлектрическая проницаемость исследуемого материала.

Как известно, электромагнитная волна в диэлектрике ослабляется в направлении распространения в соответствии с зависимостью [5]

$$\Delta P = P[1 - \exp(-2\alpha^* z)], \quad (2)$$

где z — глубина проникновения;

$$\alpha^* = \frac{\pi \epsilon_M''}{\lambda_{\Gamma} \sqrt{\epsilon_M'}} \quad (3)$$

коэффициент затухания (λ_{Γ} — длина волны; ϵ_M' , ϵ_M'' — действительная и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости исследуемого материала).

Из (1) и (2) видно, что глубина проникновения электромагнитного поля СВЧ-диапазона в наибольшей степени зависит от частоты СВЧ-излучения. На рис. 1 показана зависимость глубины проникновения электромагнитных волн от частоты излучения, а следовательно, и глубины тепловыделяющей области от частоты излучения СВЧ-генератора при воздействии на традиционные строительные материалы (в данном случае — на красный кирпич).

Полученные результаты показали, что при воздействии на исследуемый материал электромагнитным излучением СВЧ-диапазона в виде круга частотой не менее 10 ГГц практически вся тепловая мощность выделяется в поверхностном слое глубиной 0,002–0,003 м.

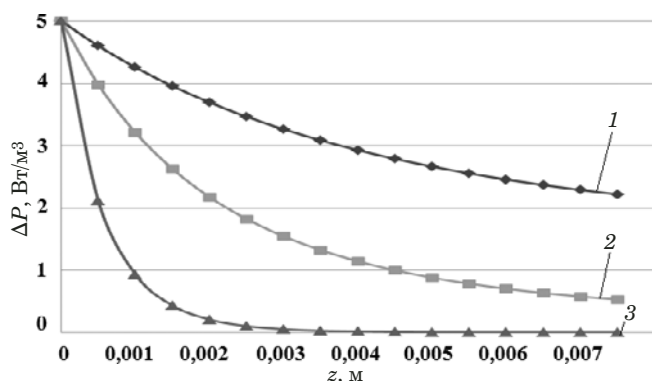


Рис. 1. Зависимость глубины проникновения электромагнитных волн частотой 3 (1), 5 (2) и 10 ГГц (3) от мощности потерь

Отметим, что для достоверного определения ТФХ исследуемые образцы необходимо прогревать на глубину не менее 0,05 – 0,1 м. На рис. 2 представлена схема нагрева полуограниченного в тепловом отношении тела при воздействии на его поверхность СВЧ-излучения через круг радиусом R_n (поверхность вне круговой области теплоизолирована).

Для определения распределения температуры в любой точке полуограниченного тела ($z \geq 0$) в любой момент времени ($\tau > 0$) необходимо решить следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T_1(x, z, \tau)}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial T_1(x, z, \tau)}{\partial x} + \\ + \frac{\partial^2 T_1(x, z, \tau)}{\partial z^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T_1(x, z, \tau)}{\partial \tau}, \end{aligned} \quad (4)$$

(для области $0 \leq x \leq R_n$, $z \leq 0$; $\tau > 0$),

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T_2(x, z, \tau)}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial T_2(x, z, \tau)}{\partial x} + \\ + \frac{\partial^2 T_2(x, z, \tau)}{\partial z^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T_2(x, z, \tau)}{\partial \tau}, \end{aligned} \quad (5)$$

(для области $\infty > x > R_n$; $z \leq 0$, $\tau > 0$), где $T_1(x, z, \tau)$ и $T_2(x, z, \tau)$ — распределения температур в областях $0 \leq x \leq R_n$ и $\infty > x > R_n$ (см. рис. 2).

Начальные и граничные условия для системы (4) – (5) следующие:

$$T_1(x, z, 0) = T_2(x, z, 0) = T_0 = \text{const}, \quad (6)$$

$$-\lambda \frac{\partial T_1(x, 0, \tau)}{\partial z} = q(\tau), \quad 0 \leq x \leq R_n, \quad (7)$$

$$\frac{\partial T_2(x, 0, \tau)}{\partial z} = 0, \quad (x > R_n), \quad (8)$$

$$\frac{\partial T_1(x, z, \tau)}{\partial z} = 0, \quad (9)$$

$$T_1(x, \infty, \tau) = T_2(x, \infty, \tau) = T_0, \quad (10)$$

$$T_1(R_n, z, \tau) = T_2(R_n, z, \tau), \quad (11)$$

$$\frac{\partial T_1(R_n, z, \tau)}{\partial x} = \frac{\partial T_2(R_n, z, \tau)}{\partial x}, \quad (12)$$

где $T(x, z, \tau)$ — температура исследуемого тела в точке с координатами (x, z, τ) ; T_0 , λ , a — начальная температура, тепло- и температуропроводность исследуемого объекта.

Применяя интегральные преобразования Фурье и Лапласа [6] и используя начальные и граничные условия (6) – (12), получаем решение

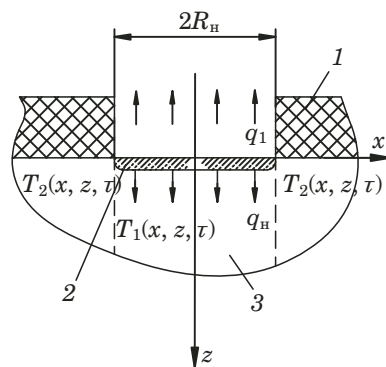


Рис. 2. Схема нагрева полуограниченного в тепловом отношении тела при воздействии СВЧ-излучения через круговую область на поверхности: 1 — теплоизолятор; 2 — область тепловыделения; 3 — исследуемый объект

для температурного поля на поверхности исследуемого тела ($x = 0$):

$$\begin{aligned} T_1(0, z, \tau) - T_0 = \Delta T(0, z, \tau) = \\ = \frac{2q_n \sqrt{\tau}}{b} \left[\text{ierfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{a\tau}} \right) - \text{ierfc} \left(\frac{\sqrt{R_n^2 + z^2}}{2\sqrt{a\tau}} \right) \right], \end{aligned} \quad (13)$$

где $b = \frac{\lambda}{\sqrt{a}}$ — коэффициент тепловой активности тела; $\text{ierfc}(z)$ — интеграл вероятности (функция ошибок Гаусса); $q_n = P_n/S$ — удельный тепловой поток через круг радиуса R_n ; P_n — мощность СВЧ-генератора; S — площадь круга.

Из уравнения (13) при $z = 0$ находим выражение для определения температурного поля в следующем виде:

$$T_1(0, 0, \tau) = \frac{2q_n \sqrt{\tau}}{b} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \text{ierfc} \left(\frac{R_n}{2\sqrt{a\tau}} \right) \right], \quad (14)$$

так как $\text{ierfc}(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$.

После преобразований и при условии малых значений времени τ получаем формулу для тепловой активности исследуемого образца:

$$b = \frac{2q_n^* \sqrt{\tau^*}}{T(0, 0, \tau) \sqrt{\pi}}, \quad (15)$$

где τ^* — заданный момент времени;

$$q_n^* = q_n - q_1 \quad (16)$$

($q_1 = \chi_T S \Delta T$ — величина теплового потока с поверхности круга в окружающую среду [8]; χ_T — коэффициент теплоотдачи исследуемого материала [10]; ΔT — разность между температурой окружающей среды и температурой в центре круга).

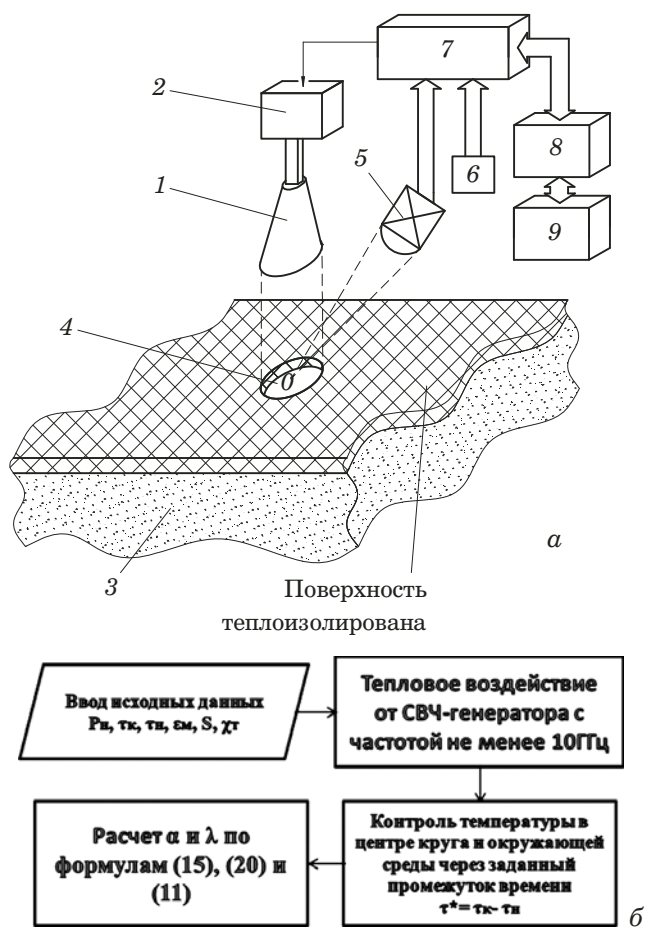


Рис. 3. Блок-схема ИМС, реализующей бесконтактный микроволновый метод неразрушающего контроля ТФХ материалов (а), и алгоритм ее работы (б)

Из соотношения (14) получаем выражение для определения функции вероятности:

$$\operatorname{ierfc}\left(\frac{R_n}{2\sqrt{a\tau^*}}\right) = \frac{1}{\pi} - \frac{T(0,0,\tau)b}{2q_n^*\sqrt{a\tau^*}}. \quad (17)$$

После преобразования имеем:

$$\operatorname{ierfc}\left(\frac{R_n}{2\sqrt{a\tau^*}}\right) = \operatorname{ierfc}\left[1/\left(2\sqrt{\frac{a\tau^*}{R_n^2}}\right)\right] = \operatorname{ierfc}\left(\frac{1}{2\sqrt{Fo}}\right), \quad (18)$$

где

$$Fo = \frac{a\tau^*}{R_n^2} \quad (19)$$

критерий Фурье.

Используя подробные таблицы для функции $\operatorname{ierfc}(x)$ [7], по вычисленному значению правой части выражения (17) находим значение числа

Fo . Тогда из (19) определяем искомый коэффициент температуропроводности

$$\alpha = \frac{R_n^2}{\tau^*} Fo. \quad (20)$$

Теплопроводность находим из соотношения

$$\lambda = b\sqrt{\alpha}. \quad (21)$$

Блок-схема измерительной микропроцессорной системы (ИМС), реализующей предлагаемый метод, представлена на рис. 3.

На поверхность исследуемого строительного материала воздействуют электромагнитным полем СВЧ-диапазона (частота не менее 10 ГГц), подаваемым через рупорную антенну 1, соединенную с СВЧ-генератором с фазовой автоподстройкой частоты (ФАПЧ) 2. Приповерхностный слой 3, таким образом, нагревается через круговую область 4. При этом расстояние от рупорной антенны до поверхности подобрано так, чтобы минимизировать рассеивание электромагнитных волн в окружающую среду. Остальную поверхность объекта 3 (вне круга) теплоизолируют от окружающей среды. Бесконтактным датчиком инфракрасного диапазона 5 измеряют температуру в центре круга, цифровым термометром 6 — температуру окружающей среды. Данные поступают на порт ввода-вывода 7 и затем — на микропроцессор 8, соединенный с СВЧ-генератором. По аналитическим соотношениям (15), (20), (21) в микропроцессоре 8 определяются искомые ТФХ. Результаты в удобной форме выводят на индикатор 9.

При применении традиционного нагревателя между исследуемым образцом и нагревательным элементом возникает контактное термосопротивление, зависящее от качества обработки соприкасающихся поверхностей, т.е. величины микро- и макронеровностей, температурной деформации образца и плотности прижатия нагревателя и исследуемого объекта (контактного давления).

Контактное тепловое сопротивление (P_{KTC}) определяется по формуле [8, 9]:

$$P_{KTC} = 1/i_n, \quad (22)$$

$$i_n = i_c + i_m = \frac{\lambda_c Y}{2(h_1 + h_2)} + 8 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda_m \left(\frac{pk}{3\sigma_B}\right)^{0,86}, \quad (23)$$

где i_c и i_m — удельные проводимости контакта среды и фактического контакта; λ_c — теплопроводность среды, заполняющей контактную зону

(воздух); h_1, h_2 — средние высоты микрошероховатостей контактирующих поверхностей; p — контактное давление; σ_b — предел прочности для более пластичного материала (в случае нихромового нагревателя); Y — относительная величина зазора; $k = 15 \cdot 10^6 / (h_1 + h_2)$; $\lambda_m = 2\lambda_1\lambda_2 / (\lambda_1 + \lambda_2)$ (λ_1, λ_2 — теплопроводности контактирующих поверхностей).

Из (23) следует, что первая составляющая проводимости определяется свойствами заполняющей среды и чистотой обработки поверхностей, а вторая — теплопроводностями контактирующих материалов.

Потери тепла, возникающие между поверхностями нагревателя и исследуемого образца, составляют

$$Q_{\text{пот}} = \Delta T_n S / P_{\text{КТС}}, \quad (24)$$

где ΔT_n — разность между температурой поверхности нагревателя и температурой в центре круга.

Зависимости контактного термосопротивления и потерь тепла от шероховатости исследуемого материала представлены на рис. 4. В таблице приведены результаты определения ТФХ строительных материалов и расчета составляющей общей погрешности измерений от влияния контактного термосопротивления между нагревателем и объектом (источник тепла — дисковый

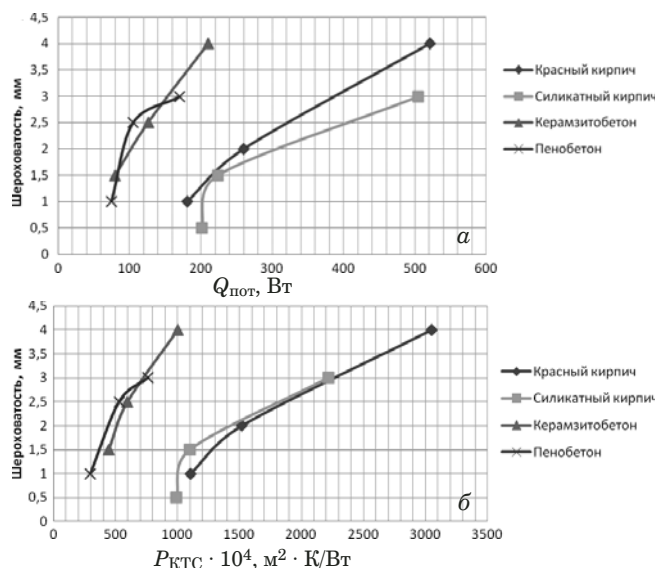


Рис. 4. Зависимости потерь тепла $Q_{\text{пот}}$ (а) и контактного сопротивления $P_{\text{КТС}}$ (б) от шероховатости исследуемого материала

нагреватель из нихрома, диаметр — 0,05, толщина — 0,005 м). Образцы нагревали при температуре окружающей среды 21 °С, тепловой поток $q_n = 12,74 \text{ Вт/м}^2$. ТФХ определяли в лабораторных условиях (серии из трех измерений) с использованием поверенных приборов ИТ-Л-400.

Видно, что исключение влияния контактного термосопротивления на результаты контроля

Результаты определения ТФХ исследуемых строительных материалов и погрешности при различных методах исследования

Материал	Значение температурного поля в центре круга, К	Величина теплового потока с поверхности образца в окружающую среду q_1 , Вт/м ²	Метод						Уменьшение погрешности определения ТФХ предлагаемым методом по сравнению со стандартным методом (числитель) и табличными значениями (знаменатель)	
			Стандартный [12]		Предлагаемый		Табличные данные [11]		$\Delta_a, \%$	$\Delta_\lambda, \%$
			Температуропроводность $a \cdot 10^{-6}$, м ² /с	Теплопроводность λ , Вт/(м · К)	Температуропроводность $a \cdot 10^{-6}$, м ² /с	Теплопроводность λ , Вт/(м · К)	Температуропроводность $a \cdot 10^{-6}$, м ² /с	Теплопроводность λ , Вт/(м · К)		
Красный кирпич	7,34	1,61	0,393	0,630	0,386	0,702	0,362	0,657	1,78/6,22	14,1/6,41
	7,25	1,62	0,391	0,737	0,377	0,713	0,362	0,657	4,07/3,98	3,26/7,85
	7,29	1,614	0,389	0,772	0,398	0,704	0,362	0,657	2,26/9,05	8,81/6,68
Силикатный кирпич	9,59	1,07	0,539	0,819	0,601	0,777	0,558	0,721	10,3/7,15	5,13/7,21
	9,67	1,067	0,542	0,832	0,594	0,78	0,558	0,721	8,75/6,1	6,25/7,56
	9,63	1,071	0,546	0,85	0,599	0,774	0,558	0,721	8,85/6,84	8,94/6,85
Керамзитобетон	8,75	0,096	0,272	0,534	0,266	0,524	0,283	0,562	2,25/6,01	1,87/6,76
	8,64	0,097	0,270	0,539	0,257	0,518	0,283	0,562	7,14/9,18	4,05/7,83
	8,72	0,0964	0,267	0,531	0,258	0,523	0,283	0,562	3,37/8,83	1,51/6,94
Пенобетон	8,01	0,826	0,256	0,35	0,246	0,336	0,239	0,326	3,91/2,93	4,17/2,98
	7,93	0,831	0,262	0,357	0,251	0,341	0,239	0,326	4,38/4,78	4,48/4,39
	7,89	0,833	0,267	0,364	0,253	0,344	0,239	0,326	5,24/5,53	5,49/5,23

ТФХ в предлагаемом методе повышает точность определения в среднем на 6 – 8 %.

Отметим, что бесконтактный СВЧ-нагрев образца дает возможность получить результаты, независимые от шероховатости исследуемых материалов. Это исключает возможную дополнительную погрешность.

Таким образом, разработанный метод имеет существенные преимущества в точности определения ТФХ перед стандартными методами. При этом ИМС позволяет оперативно управлять всеми операциями эксперимента, определять величину тепловых потерь, автоматически внося соответствующие поправки. Все это, несомненно, делает метод удобным инструментом в практике теплофизических измерений характеристик твердых строительных материалов и изделий, строительной теплотехнике.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чернышов В. Н., Однolkо В. Г., Чернышов А. В.** Методы и системы неразрушающего контроля теплозащитных свойств строительных материалов и изделий. — М.: Спектр, 2012. — 200 с.
2. Пат. 2399911 РФ, МПК G 01 N 25/18. Способ определения теплофизических характеристик строительных материалов (варианты) / Чернышов В. Н., Голиков Д. О., Чернышов А. В.; заявитель и патентообладатель ТГТУ. — № 2008145926/28; заявл. 20.11.2008; опубл. 20.09.2010. Бюл. № 26.
3. **Чернышов В. Н., Чернышов А. В., Голиков Д. О.** СВЧ-метод и система оперативного контроля теплофизических характеристик строительных материалов / Вести вузов Черноземья. 2010. № 1. С. 17 – 23.
4. Пат. 2574229 РФ, МПК G 01 N 25/18. Способ неразрушающего контроля теплофизических характеристик строительных материалов и изделий / Чернышов В. Н., Чернышов А. В., Жарикова М. В.; заявитель и патентообладатель ТГТУ. — № 2014145713; заявл. 13.11.2014; опубл. 10.02.2016. Бюл. № 4.
5. **Пушнер Г.** Нагрев энергией СВЧ. — М.: Энергия, 1968. — 310 с.
6. **Карслоу Х., Егер Д.** Операционные методы в прикладной математике. — М.: Иностранная литература, 1948. — 292 с.
7. **Льков А. В.** Теория теплопроводности. — М.: Высшая школа, 1967. — 599 с.
8. **Платунов Е. С., Буравой Е. С., Курепин В. В., Петров Г. С.** Теплофизические измерения и приборы. — Л.: Машиностроение, 1986. — 256 с.
9. **Шефтель И. Т.** Термосопротивления. — М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1958. — 143 с.
10. **Франчук А. У.** Таблицы теплотехнических показателей строительных материалов. — М.: НИИ строительной физики, 1969. — 144 с.
11. СНиП II-3-79. Строительная теплотехника. — М.: Госстрой России, 1998.
12. **Жуков Н. П., Майникова Н. Ф.** Многомодельные методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов и изделий. — М.: Машиностроение-1, 2004. — 288 с.

REFERENCES

1. **Chernyshov V. N., Odnolko V. G., Chernyshov A. V.** Methods and systems of non-destructive control of heat-protective properties of building materials and products. — Moscow: Spektr, 2012. — 200 p. [in Russian].
2. Pat. 2399911 RF, IPC G 01 N 25/18. Method for determining the thermal characteristics of building materials (options) / Chernyshov V. N., Golikov D. O., Chernyshov A. V.; applicant and owner TSTU. — N 2008145926/28; appl. 20.11.2008; publ. 20.09.2010. Bul. N 26 [in Russian].
3. **Chernyshov V. N., Chernyshov A. V., Golikov D. O.** Microwave method and system of operational control of thermal characteristics of building materials / Vesti vuzov Chernozem'ya. 2010. N 1. P. 17 – 23 [in Russian].
4. Pat. 2574229 RF, IPC G 01 N 25/18. Method of non-destructive testing of thermal characteristics of building materials and products / Chernyshov V. N., Chernyshov A. V., Zharikova M. V.; applicant and owner TSTU. — N 2014145713; appl. 13.11.2014; publ. 10.02.2016. Bul. N 4 [in Russian].
5. **Pushner G.** Heat energy of the microwave. — Moscow: Energiya, 1968. — 310 p. [in Russian].
6. **Carslaw H., Jaeger D.** Operational methods in applied mathematics. — Moscow: Inostrannaya literatura, 1948. — 292 p. [in Russian].
7. **Lykov A. V.** Theory of thermal conductivity. — Moscow: Vysshaya shkola, 1967. — 599 p.
8. **Platunov E. S., Buravoy E. S., Kurepin V. V., Petrov G. S.** Thermophysical measurements and devices. — Leningrad: Mashinostroenie, 1986. — 256 p. [in Russian].
9. **Sheftel I. T.** Thermal Resistance. — Moscow: Gos. izd. fiz.-mat. lit., 1958. — 143 p. [in Russian].
10. **Franchuk A. U.** Tables of thermal performance of building materials. — Moscow: NII stroitel'noi fiziki, 1969. — 144 p. [in Russian].
11. SNiP II-3-79. Construction heat engineering. — Moscow: Gosstroy RF, 1998 [in Russian].
12. **Zhukov N. P., Maynikova N. F.** The multi-model methods and tools impossible to ruauomoko control of thermophysical properties of materials and products. — Moscow: Mashinostroenie-1, 2004. — 288 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-35-40

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАБОЧИХ ТУРБИННЫХ ЛОПАТОК ИЗ СПЛАВА ЖС32 С ПЕРСПЕКТИВНОЙ СХЕМОЙ ОХЛАЖДЕНИЯ

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

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

Статья поступила 10 января 2018 г.

Представлены результаты исследования монокристаллических рабочих турбинных лопаток с перспективной схемой охлаждения, отлитых из жаропрочного сплава ЖС32 с использованием керамических стержней с высокотемпературными спекающими добавками и дополнительной пропиткой раствором лака. Доработана программа кристаллизации лопаток с монокристаллической структурой на установке ВИП-НК. Проведено сравнение режимов работы обновленной программы и серийной технологии. Получена опытная партия отливок в производственных условиях машиностроительного предприятия (выход годного по монокристаллической структуре литья — 94 %). Отливки лопаток исследовали методами рентгеноструктурного, рентгенографического и ультразвукового контроля. Проведен количественный металлографический анализ на оптическом комплексе, оценены междендритное расстояние между осями дендритов первого порядка (λ_1) сплава и объемная доля микропор в сечении пера и замка отливок. Полученные данные исследования макро- и микроструктуры методом растровой электронной микроскопии показали, что структура типична для сплава ЖС32 в литом состоянии и хорошо сформирована в элементах внутренней полости монокристаллических отливок.

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

STUDY OF SINGLE CRYSTAL TURBINE BLADES MADE OF ZhS32 ALLOY WITH A PROMISING SCHEME OF COOLING

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

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

Submitted January 10, 2018.

The results of studying single-crystal turbine blades with a promising scheme of cooling, cast from a heat-resistant ZhS32 alloy using ceramic rods with high-temperature sintering additives and additional impregnation with a varnish solution are presented. The program of crystallizing blades with a single-crystal structure is improved on a VIP-NK installation. A comparison of the operation modes of the updated program and serial technology is presented. A pilot batch of blade castings is obtained under production conditions of a machine-building enterprise with an output suitable in single-crystal structure of about 94%. Blade castings are studied using X-ray diffraction, X-ray and ultrasound methods. Quantitative metallographic analysis is carried out on an optical complex to determine spacing between axes of the first order dendrites (λ_1) of the alloy and the volume fraction of the micropores in the cross section of the pen and casting lock. The results of scanning electron microscopy study of macro- and microstructure of the blade castings with a promising cooling scheme showed that the structure is typical for ZhS32 alloy in the cast state and is well formed in the elements of the inner cavity of monocrystalline blades.

Keywords: refractory nickel superalloys; single crystals; directional crystallization; high-temperature nickel alloys; ceramic rod; single crystals; macro-etching; micro-etching; large-angle boundaries; small-angle boundaries; disordering of structural blocks.

Температура газа на входе в турбину перспективных авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) может быть увеличена за счет повышения жаропрочности никелевых сплавов [1 – 3] рабочих лопаток с монокристаллической структурой [4 – 5] и совершенствования схем воздушного охлаждения их внутренней полости [11].

В процессе работы температура материала лопаток горячего тракта современных ГТД может достигать 1400 – 1500, лопаток с монокристаллической структурой — 1700 К. Жаропрочные никелевые сплавы четвертого и пятого поколений для монокристаллического литья (ВЖМ4, ВЖМ6, ВЖМ8), легированные рением и рутением, превосходят по жаропрочности серийные сплавы (ЖС26, ЖС32, ЖС36) на 50 – 100 °С [7 – 11]. Однако задача эффективного воздушного охлаждения лопаток при снижении расхода охлаждающего воздуха чрезвычайно актуальна.

Для повышения эффективности конвективно-пленочного охлаждения и улучшения теплоотдачи внутренней полости лопатки необходимо использовать такие элементы, как мелкие ребра, турбулизирующие штырьки и др., что на практике обеспечивается новой конструкцией стержня, оформляющего внутреннюю полость, совершенствованием технологии его изготовления и фиксации в модели изделия, а также отработкой технологических режимов монокристаллического литья [11 – 16].

Цель работы — исследование литых турбинных лопаток с монокристаллической структурой из жаропрочного никелевого сплава ЖС32 с новой перспективной схемой охлаждения внутренней полости.

Партию керамических стержней для литья рабочих лопаток с новой схемой конвективно-пленочного охлаждения (КПО) изготовили из двух стержневых масс опытных составов с высокотемпературными спекающими добавками мар-

шалита и пропиткой раствором лака КО-85, поскольку основная причина низкого выхода годных отливок лопаток с КПО — повышенный брак стержней из серийных керамических масс [16]. Для снижения риска выхода стержня из строя в момент заливки керамической формы расплавом на одной части восковых моделей стержень фиксировали «жеребейкой» из платино-родиевого сплава (по серийной технологии), на другой части в собранных блоках «жеребейки» не устанавливали.

Для уменьшения гидродинамического давления расплава на керамический стержень в процессе заливки модели собирали в литейный блок с Т-образным каналом-питателем для каждой двух моделей лопаток (рис. 1). Керамические литейные блоки изготавливали по серийному процессу на основе керамической суспензии смеси порошков электрокорунда с прочностью керамической формы на образцах-свидетелях после проковки $\sigma_b = 140 - 300$ МПа.

Отливку монокристаллических рабочих лопаток с КПО из жаропрочного сплава ЖС32 с заданной кристаллографической ориентацией (КГО) [001] проводили на установке ВИП-НК для направленной кристаллизации с охлаждением керамических форм в жидкометаллическом кристаллизаторе (алюминии) при градиенте температур на фронте кристаллизации сплава $G = 60 - 80$ град/см.

Для получения монокристаллической структуры заданной аксиальной ориентации использовали монокристаллические затравки с отклонением от направления [001] не более 3° из сплава Ni – W с температурой плавления на ~160 °С выше температуры солидуса жаропрочного сплава. Затравки устанавливали в керамические лопаточные формы перед плавкой, затем два блока керамических форм с затравками на специальной подвеске помещали в печь подогрева форм (ППФ) литейной установки.

Доработанная программа кристаллизации лопаток для установки ВИП-НК, в отличие от серийного процесса, включала измененные режимы охлаждения отливок по окончании перемещения в жидкометаллический охладитель (регулируемое охлаждение со скоростями 12 — для верхнего и 19 °С/мин — для нижнего нагревателей до температур 1250 и 1100 °С соответственно). Провели две заливки сплава ЖС32 в лопаточные блоки (по два блока в плавке) с переменной скоростью перемещения формы из зоны нагрева в жидкометаллический охладитель (с 8 — от начала перемещения формы до 5 мм/мин — при кристаллизации полки и замка). Также уменьшили разницу температур на форме по высоте в ППФ, увеличили глубину погружения формы в охлади-

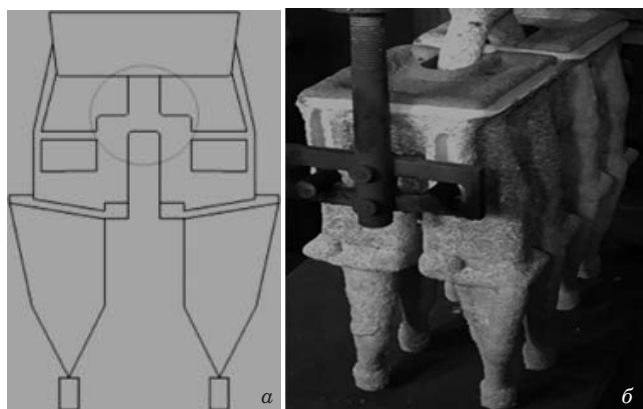


Рис. 1. Схема модельного блока (а) и керамические блоки лопаток с КПО (б)

Таблица 1. Температурно-скоростные режимы плавок лопаток на установке ВИП-НК

Параметр	Доработанная программа кристаллизации (плавки № 1, 2)	Серийная технология
T нагревателей, °С	1560 – 1600	1530 – 1630
T перегрева расплава в тигле, °С	1650 ± 10	1600 ± 10
T заливки расплава, °С	1580 ± 10	1550 ± 10
Скорость кристаллизации сплава $V_{кр}$, мм/мин	8 – 5	8,5 – 11,5
Исходное положение формы перед заливкой	15 мм выше среза нижнего нагревателя	± 10 мм от среза нижнего нагревателя
Глубина погружения форм лопаток	до середины замка	до полки

Таблица 2. Результаты анализа макроструктуры, рентгеноструктурного, рентгенографического и ультразвукового контроля толщин стенок и отклонения КГО монокристаллических отливок лопаток

№ п/п	Структура	Контроль		
		Рентгеноструктурный (отклонение оси лопатки от КГО [001], град)	Рентгенографический	Ультразвуковой (толщин стенок)
1	моно	5	годная	годная
2	2 зерна	—	брак по структуре	0,5 (по ТП 0,60 – 1,05)
3	моно	5	годная	0,5 (по ТП 0,60 – 1,05)
4	моно	5	годная	соответствует ТП
5	моно	9	годная	соответствует ТП
6	моно	10	годная	соответствует ТП
7	моно	3	годная	соответствует ТП
8	моно	4	годная	соответствует ТП
9	моно	7	годная	соответствует ТП
10	моно	7	слом полки в модели	—
11	моно	2	годная	соответствует ТП
12	моно	4	выход стержня	—
13	моно	2	выход стержня	—
14	моно	5	выход стержня	—
15	моно	8	годная	соответствует ТП
16	моно	9	годная	0,5 (по ТП 0,60 – 1,05)

тель — до середины замка. В табл. 1 представлены режимы доработанной программы кристаллизации лопаток, а также серийной технологии.

Контроль макроструктуры отливок, полученных после травления (рис. 2), показал, что выход годного литья составляет 94 %.

Кристаллографическую ориентацию монокристаллических лопаток исследовали методом рентгеноструктурного анализа на стартовых конусах, предварительно отрезанных от каждого изделия в характеристическом излучении $\text{CuK}\alpha_1$ на автоматизированной установке типа «ДРОН». Установили, что отливки имеют монокристаллическую структуру с отклонением менее 10° от заданной КГО [001], что соответствует принятым техническим требованиям.

В табл. 2 приведены данные рентгеноструктурного анализа опытной партии монокристаллических отливок лопаток, полученных на уста-

Таблица 3. Результаты количественного металлографического анализа отливок лопаток с КПО

Отливка (см. табл. 2)	№ плавки	Междендритное расстояние между осями первого порядка λ_1 , мкм	Объемная доля микропор, %
№ 4 (перо)	1	260	0,02
№ 4 (замок)	1	350	0,35
№ 4 (полка)	1	370	0,34
№ 9 (перо)	2	230	0,09
№ 9 (полка)	2	250	0,31
№ 9 (замок)	2	320	0,29

новке ВИП-НК. Видно, что скорректированные температурно-скоростные режимы направленной кристаллизации, конструкция лопаточных блоков обеспечивают получение монокристалли-

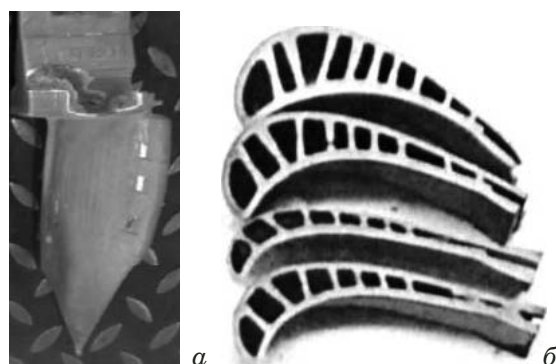


Рис. 2. Отливка рабочей лопатки (а), макрошлифы поперечного сечения профиля пера лопатки после удаления стержня (б)

ческой структуры заданной КГО [001] в отливках рабочих лопаток, включая полки и замки.

После удаления керамики из внутренней полости лопаток отливки контролировали методом рентгеновской дефектоскопии. Все лопатки оказались годными, качество поверхности соответствовало нормам допустимых дефектов. У трех образцов (из 16) выявили дефект «выход стержня» (у двух — на корыто лопатки со стороны входной кромки, у третьего — на спинку).

После рентгенографического исследования выход годного литья составил 75 % от числа залитых лопаток.

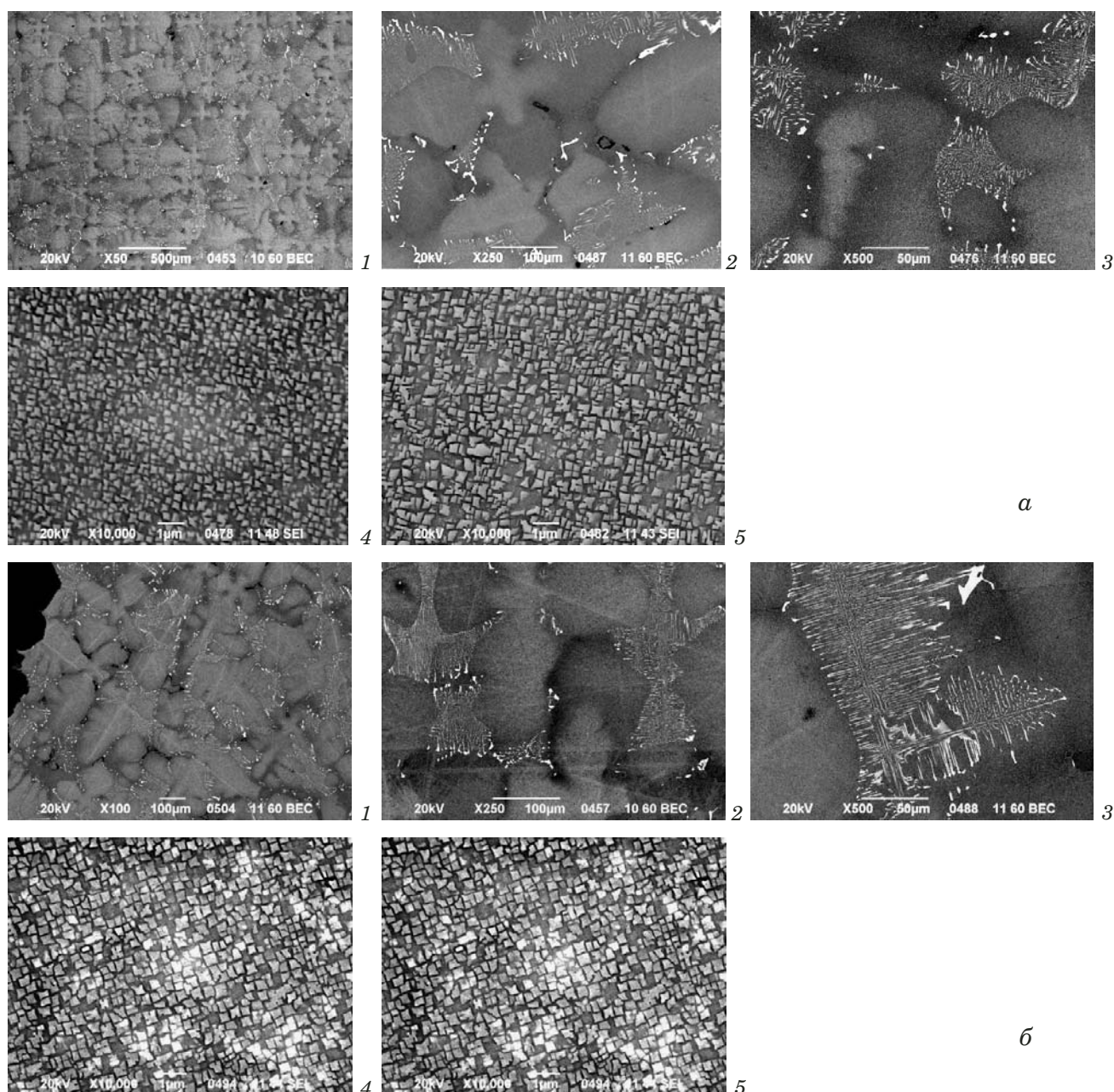


Рис. 3. Микроструктуры пера (плавка № 1) (а) и замка лопатки (плавка № 2) (б): 1 — ячейисто-дендритная структура; 2, 3 — эвтектическая γ' -фаза и карбидная эвтектика в междендритных областях; 4, 5 — морфология частиц γ' -фазы в осях дендритов и на междендритных участках

Провели также ультразвуковой анализ толщин стенок отливок (см. табл. 2) на соответствие техпроцессу (ТП). По его результатам четыре отливки забраковали.

Отметим, что пропитка стержней раствором лака КО-85 в этилцеллозолье позволила снизить процент брака по короблению стержней в процессе заливки и получить годные отливки без использования «жеребеек».

Микроструктуру исследовали на вырезанных из отливок микрошлифах. Для количественного металлографического анализа использовали оптический комплекс Leica (табл. 3).

Исследования методом растровой электронной микроскопии проводили с помощью электронного микроскопа JSM6490-LV (рис. 3). Получили, что в литом состоянии микроструктура монокристаллов сплава ЖС32 в отливках рабочих лопаток имеет дендритно-ячеистое строение и характеризуется химической неоднородностью в пределах дендритной ячейки, обусловленной микроликвацией легирующих элементов в процессе направленной кристаллизации, а также наличием в междендритных областях неравно-весных выделений эвтектики $\gamma + \gamma'$ и литейной (первичной) микропористости [17]. В микроструктуре наблюдается размерная и морфологическая неоднородности частиц упрочняющей γ' -фазы (в осях дендритов фаза значительно мельче, чем на междендритных участках). Около эвтектической γ' -фазы присутствуют литейные микропоры, размер которых в замке составляет до 30 мкм. Наличие рыхлоты в полках лопаток не обнаружили.

В результате этого уменьшаются размер литейных микропор в замковой части и их объемная доля, что положительно сказывается на свойствах изделий.

Таким образом, проведенные исследования отливок рабочих лопаток из сплава ЖС32 с новой перспективной схемой охлаждения внутренней полости показали, что отливка лопаток по доработанной программе кристаллизации на литейной установке ВИП-НК обеспечивает получение изделий с монокристаллической структурой, хорошо сформированной в элементах внутренней полости (отклонение не более 10° от заданной аксиальной ориентации [001]), и выходом годного по макроструктуре литья $\geq 90\%$. При этом микроструктура типична для сплава ЖС32 в литом состоянии (более дисперсная в пере, чем в замковой части, объемная доля микропористости — в пределах технических требований на лопатки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1. С. 3 – 33.
2. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Петрушин Н. В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой. Ч. I / *Материаловедение*. 1997. № 4. С. 32 – 39.
3. Miller J. D., Pollock T. M. Development and Application of Optimization Protocol For Directional Solidification: Integration Fundamental Theory, Experimentation and Modeling Tools / TMS: (Minerals, Metals & Materials Society). 2012. P. 653 – 662.
4. Betz U., Jarczyk G., Seserko P. Economic Benefit of LMC Process for the Production of Turbine Components / 4th ALD Symposium. China. Sanya Hainan-Island. 2005.
5. Каблов Е. Н., Петрушин Н. В., Светлов И. Л. Компьютерное конструирование жаропрочного никелевого сплава IV поколения для монокристаллических лопаток газовых турбин / *Литейные жаропрочные сплавы. Эффект* С. Т. Кишкина. — М.: Наука, 2006. С. 98 – 115.
6. Каблов Е. Н., Ломберг Б. С., Оспенникова О. Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения / *Крылья Родины*. 2012. № 3 – 4. С. 34 – 38.
7. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Петрушин Н. В., Висик Е. М. Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 2(35). С. 14 – 25.
8. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Петрушин Н. В. Никелевые жаропрочные сплавы, легированные рутением / *Авиационные материалы и технологии*. 2004. № 1. С. 80 – 90.
9. Петрушин Н. В., Оспенникова О. Г., Висик Е. М., Рассохина Л. И., Тимофеева О. Б. Жаропрочные никелевые сплавы низкой плотности / *Литейное производство*. 2012. № 6. С. 5 – 11.
10. Шарова Н. А., Тихомирова Е. А., Барабаш А. Л., Живушкин А. А., Брауэр В. Э. К вопросу о выборе новых жаропрочных никелевых сплавов для перспективных авиационных ГТД / *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. 2009. № 3(19). С. 249 – 255.
11. Скибин В. А., Солонин В. И. Авиационное двигателестроение. Дорога в завтрашний день / *Двигатель*. 2007. № 5(53). С. 1 – 4.
12. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). — М.: МИСИС, 2006. — 632 с.
13. Герасимов В. В., Петрушин Н. В., Висик Е. М. Усовершенствование состава и разработка технологии литья монокристаллических лопаток из жаропрочного интерметаллидного сплава / *Труды ВИАМ*. 2015. № 3. Ст. 01. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.04.2017).
14. Висик Е. М., Тихомирова Е. А., Петрушин Н. В., Оспенникова О. Г., Герасимов В. В., Живушкин А. А. Технологическое опробование нового жаропрочного сплава с низкой плотностью при литье турбинных рабочих монокристаллических лопаток / *Металлург*. 2017. № 2. С. 34 – 40.
15. Каблов Е. Н., Герасимов В. В., Висик Е. М., Демонис И. М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД / *Труды ВИАМ*. 2013. № 3. Ст. 01. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.04.2017).
16. Оспенникова О. Г., Рассохина Л. И., Битюцкая О. Н., Гамазина М. В. Оптимизация технологии изготовления керамических стержней для улучшения качества литых лопаток ГТД / *Новости материаловедения. Наука и технологии*. 2017. № 3 – 4. С. 4 – 7.
17. Шалин Р. Е., Светлов И. Л., Качанов Е. Б., Толорая В. Н., Гаврилин О. С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. — М.: Машиностроение, 1997. — 336 с.

REFERENCES

1. **Kablov E. N.** Innovative developments of FSUE "VIAM" of the SSC RF for the implementation of "Strategic Directions for the Development of Materials and Technologies for Their Processing until 2030" / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1. P 3 – 33 [in Russian].
2. **Kablov E. N., Svetlov I. L., Petrushin N. V.** Nickel high-temperature alloys for casting blades with a directional and single-crystal structure. Part I / *Materialovedenie.* 1997. N 4. P. 32 – 39 [in Russian].
3. **Miller J. D., Pollock T. M.** Development and Application of Optimization Protocol For Directional Solidification: Integration Fundamental Theory, Experimentation and Modeling Tools / TMS: (Minerals, Metals & Materials Society). 2012. P. 653 – 662.
4. **Betz U., Jarczyk G., Seserko P.** Economic Benefit of LMC Process for the Production of Turbine Components / 4th ALD Symposium. China. Sanya Hainan-Island. 2005.
5. **Kablov E. N., Petrushin N. V., Svetlov I. L.** Computer Design of Heatproof Nickel Alloy IV Generation for Monocrystalline Blades of Gas Turbines / *Foundry superalloys. The S. T. Kishkin Effect.* — Moscow: Nauka, 2006. P. 98 – 115 [in Russian].
6. **Kablov E. N., Lomberg B. C., Ospennikova O. G.** Creation of modern heat-resistant materials and technologies of their production for aircraft engine building / *Kryl'ya Rodiny.* 2012. N 3 – 4. P. 34 – 38 [in Russian].
7. **Kablov E. N., Ospennikova O. G., Petrushin N. V., Visik E. M.** A new-generation low-density single-crystal, heat-resistant nickel alloy / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 2(35). P. 14 – 25 [in Russian].
8. **Kablov E. N., Svetlov I. L., Petrushin N. V.** Nickel high-temperature alloys doped with ruthenium / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2004. N 1. P. 80 – 90 [in Russian].
9. **Petrushin N. V., Ospennikova O. G., Visik E. M., Rassokhina L. I., Timofeeva O. B.** High-temperature nickel alloys of low density / *Liteinoe Proizv.* 2012. N 6. P. 5 – 11 [in Russian].
10. **Sharova N. A., Tikhomirova E. A., Barabash A. L., Zhivushkin A. A., Brauer V. E.** On the choice of new high-temperature nickel alloys for advanced aircraft GTE / *Vestn. Samar. Gos. Aërokosm. Univ.* 2009. N 3(19). P. 249 – 255 [in Russian].
11. **Skibin V. A., Solonin V. I.** Aircraft engine. The road to tomorrow / *Dvigatel'.* 2007. N 5(53). P. 1 – 4 [in Russian].
12. **Kablov E. N.** Cast blades of gas turbine engines (alloys, technology, coatings). — Moscow: MISIS, 2006. — 632 p. [in Russian].
13. **Gerasimov V. V., Petrushin N. V., Visik E. M.** Improvement of composition and development of technology for casting single-crystal blades from a high-temperature intermetallic alloy / *Tr. VIAM.* 2015. N 3. Art. 01. <http://www.viam-works.ru> (accessed 10.04.2017).
14. **Visik E. M., Tikhomirova E. A., Petrushin N. V., Ospennikova O. G., Gerasimov V. V., Zhivushkin A. A.** Technological testing of a new high-temperature alloy with low density during casting of turbine working single-crystal blades / *Metallurg.* 2017. N 2. P. 34 – 40.
15. **Kablov E. N., Gerasimov V. V., Visik E. M., Demonis I. M.** The Role of Directional Crystallization in Resource-Saving Technology for the Production of GTE Parts / *Tr. VIAM.* 2013. N 3. Art. 01. <http://www.viam-works.ru> (accessed 10.04.2017).
16. **Ospennikova O. G., Rassokhina L. I., Bityutskaya O. N., Gamazina M. V.** Optimization of manufacturing technology of ceramic rods to improve the quality of cast blades GTD / *Nov. Materialoved. Nauka Tekhnol.* 2017. N 3 – 4. P. 4 – 7 [in Russian].
17. **Shalin R. A., Svetlov I. L., Kachanov E. B., Toloraya V. N., Gavrilin O. S.** Single crystals of nickel refractory alloys. — Moscow: Mashinostroenie, 1997. — 336 p. [in Russian].

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

*К 80-летию Института
машиноведения им. А. А. Благонравова
Российской академии наук*

*On the 80th anniversary of the A. A. Blagonravov
Mechanical Engineering Research Institute
of the Russian Academy of Sciences (IMASH RAN)*

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-41-52

**РАЗВИТИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
В ОБЛАСТИ МАШИНОВЕДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРИТЕРИЕВ
ПРОЧНОСТИ, РЕСУРСА, ЖИВУЧЕСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ**

© **Николай Андреевич Махутов, Михаил Матвеевич Гаденин**

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук. Москва. Россия; e-mail: safety@imash.ru

Статья поступила 28 мая 2018 г.

Рассмотрены этапы и результаты фундаментальных и прикладных исследований проблем прочности, ресурса, живучести и техногенной безопасности, выполняемых в Институте машиноведения имени А. А. Благонравова Российской академии наук на протяжении его 80-летней истории. Разработаны уравнения состояния и критериальные выражения в областях статической и динамической нагруженности, сопротивления многоциклового и малоциклового усталости, высокотемпературной и низкотемпературной статической и циклической прочности, анализа напряженно-деформированных состояний при упругом и упругопластическом деформировании, линейной и нелинейной механики разрушения. Последние десятилетия отмечены развитием фундаментальных исследований по механике катастроф, живучести и техногенной безопасности машин и конструкций, включающих в себя результаты комплексных разработок по всем перечисленным направлениям прочности и ресурса. Результаты исследований прочности, ресурса и живучести являются базовой составляющей для механики катастроф и рисков в техногенной сфере, а также новых принципов и технологий для объектов техносферы, обеспечивающих их безопасную эксплуатацию и позволяющих научно обоснованно предотвращать возникновение аварийных и катастрофических ситуаций и минимизировать возможные ущербы при их возникновении. При этом инструментом обеспечения условий безопасной работы является диагностика текущих параметров состояния материала и определение характеристик напряженно-деформированных состояний в наиболее нагруженных зонах анализируемой технической системы. Решение задачи оценки прочности и ресурса в подобных условиях включает в себя создание обобщенных математических и физических моделей сложных технологических, рабочих и аварийных процессов в технических системах для анализа условий их перехода от штатных состояний к аварийным и катастрофическим. Показано, что по мере перехода анализируемой конструкции через допускаемые состояния к предельным, обуславливающим возникновение отказов и последующих аварийных и катастрофических ситуаций, в нормативные расчеты таких состояний необходимо вводить дополнительный набор определяющих уравнений и их параметров, характеризующих эти предельные состояния. Причем такие расчеты базируются на системах критериальных уравнений, включающих параметры риска, безопасности и защищенности объектов техносферы.

Ключевые слова: машиноведение; прочность; ресурс; напряженно-деформированные состояния; предельные состояния; механика разрушения; механические свойства материалов; уравнения состояния; критерии; безопасность; риск; защищенность.

**DEVELOPMENT OF FUNDAMENTAL AND APPLIED RESEARCHES
IN THE FIELD OF MACHINE SCIENCES USING STRENGTH, SAFE LIFE,
SURVIVABILITY AND SAFETY CRITERIA**

© **Nikolay A. Makhutov, Mikhail M. Gadenin**

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

Submitted May 28, 2018.

The stages and results of fundamental and applied research regarding the problems of strength, resource, survivability and technogenic safety carried out at the A. A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences throughout a 80-year history are considered. Equations of state and criterion expressions regarding static and dynamic loading, high-cycle and a low-cycle fatigue resistance, high-temperature and low-temperature static and cyclic strength, stress-strain states analysis upon elastic and elastoplastic strain, problems of linear and non-linear fracture mechanics are derived. The last decades have been marked by the development of basic research on the mechanics of catastrophes, survivability and man-made safety of machines and structures, including the results of complex developments in all the listed areas of strength and resource. The results of studying strength, resource and survivability are the basic components for the mechanics of catastrophes and risks in the technogenic sphere, as well as the new principles and technologies for technogenic objects ensuring their safe operation and prevention on a reasonable scientific basis emergency and catastrophic situations and minimize possible damages attributed to them. Diagnostics of the current parameters of the material state and determination of the characteristics of stress-strain states in the most loaded zones of the analyzed technical system is thus a tool for ensuring safe operation conditions. The solution to the problem of assessing the strength and resource in such conditions includes creation of generalized mathematical and physical models of complicated technological, operation and emergency processes in technical systems to analyze conditions of their transition from normal state to emergency or catastrophic states. It is shown that as the analyzed structure passes through admissible to limiting states thus causing the occurrence of failures and subsequent emergency and catastrophic situations, it is necessary to introduce into the regulatory calculations of such states an additional set of defining equations and their parameters characterizing these limiting states. Those calculations are based on the systems of criterion equations, including the parameters of risk, safety and security of the technosphere objects.

Keywords: machine sciences; strength; life time; stress-strain states; limiting states; fracture mechanics; mechanical properties of materials; state equations; criteria; safety; risk; security.

Институт машиноведения имени А. А. Благонравова (ИМАШ) Российской академии наук — головной академический институт по проблемам машиноведения. В его стенах создавались и продолжают разрабатываться новые научные направления и научные школы, получившие мировое признание. ИМАШ — общепризнанное в стране и за рубежом учреждение, решающее фундаментальные научные и прикладные задачи, которое было и остается главным центром машиноведения в комплексе с другими техническими науками России [1, 2]. Решения, полученные учеными института, положены в основу развития множества отраслей промышленности: станкостроения, энергетического, авиационного, ракетно-космического, атомного, робототехнического, оборонного, нефтегазохимического, сельскохозяйственного, металлургического, автомобильного, строительно-дорожного машиностроения [2 – 8].

На протяжении своего 80-летнего существования ИМАШ всегда сверял курс проводимых в нем фундаментальных и прикладных исследований с государственными задачами, отвечавшими историческому периоду времени, на котором находилась страна, ее индустриализации, достижения Победы в Великой Отечественной войне, освоения совершенно новых образцов техники и технологий. Коллектив института продолжает с успехом проводить исследования и сегодня. Институту удавалось и удастся оставаться лидером в областях научных исследований фундамен-

тальных закономерностей развития техносферы, инженерной инфраструктуры и машиностроительного комплекса в целом как важнейшего компонента научно-технического прогресса нашей страны в ближайшей и отдаленной перспективе, обеспечения технологической независимости, обороноспособности страны и ее национальной безопасности [9 – 13].

Более 60 лет ведущие сотрудники ИМАШ РАН являются авторами, членами редколлегии и секции «Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность» журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», определяющими основную проблематику раздела и публикующими в нем результаты своих исследований.

Научное направление фундаментальных и прикладных исследований ИМАШ РАН по проблемам прочности, ресурса, живучести, безопасности и защищенности машин и конструкций сформировалось на базе большого цикла работ, выполняющихся на протяжении всей его 80-летней истории. Основы этого направления по статической и динамической прочности были заложены в предвоенные и военные годы. В послевоенные и 50-е годы прошлого столетия получили развитие исследования по проблемам долговечности и ресурса машин и конструкций на основе критериев усталости, длительной прочности и ползучести, низкотемпературной прочности, контактной выносливости [1, 2, 14]. Для интенсивно развивающихся в 60-е годы отраслей машиностроения были проведены систематические ис-

следования по малоцикловой усталости, ползучести, высокотемпературной прочности [4, 14 – 16]. В 1980 – 1990-е гг. исследования были сконцентрированы на проблемах анализа напряженно-деформированных состояний, механики разрушения и микро-, макромеханики деформирования и разрушения [4 – 8, 17, 18]. В 1990 – 2010-е годы были поставлены и развиты фундаментальные исследования по механике катастроф, живучести и безопасности машин и конструкций [12, 13, 15 – 19], включающие в себя комплексные исследования по всем вышеперечисленным направлениям прочности и ресурса с применением аналитических, численных и экспериментальных методов анализа напряженно-деформированных и предельных состояний [4, 19].

В 1990 г. Институт машиноведения АН СССР обратился в Совет Министров СССР, Государственную комиссию по чрезвычайным ситуациям и ГКНТ СССР с предложением, в котором обосновал необходимость разработки новой Государственной научно-технической программы (ГНТП) по решению проблем обеспечения безопасных условий эксплуатации объектов техносферы и связанной с ними окружающей среды. В 1991 г. на основе этого предложения была утверждена ГНТП «Безопасность населения и народно-хозяйственных объектов с учетом риска возникновения природных и техногенных катастроф» [4, 20]. В качестве научного руководителя программы в целом и ряда ее проектов был утвержден Институт машиноведения. К реализации этой ГНТП было привлечено около 70 научных, конструкторских, технологических организаций и вузов страны. Институт машиноведения стал ведущей организацией в части исследований безопасности и защищенности машиностроительных объектов по критериям прочности, ресурса и живучести с введением в рассмотрение в эти критерии параметров риска достижения предельных состояний в их элементах, приводящих к различного рода чрезвычайным ситуациям, повреждениям и разрушениям.

Результаты исследований прочности, ресурса и живучести являются базовой составляющей механики катастроф и рисков в техногенной сфере, новых принципов, технологий и технических комплексов, обеспечивающих их безопасную эксплуатацию и позволяющих научно обоснованно предотвращать возникновение аварийных и катастрофических ситуаций, а также минимизировать возможные ущербы при их возникновении [4, 19]. При этом инструментом обеспечения условий безопасной работы являются в первую очередь диагностика текущих параметров состояния материала и определение характеристик напряженно-деформированных состояний в наи-

более нагруженных зонах анализируемой технической системы [4, 21]. Решение задачи оценки прочности и ресурса в подобных условиях включает в себя создание обобщенных математических и физических моделей сложных технологических, рабочих и аварийных процессов в технических системах для анализа условий перехода от штатных состояний к условиям возникновения и развития аварий и катастроф. Такие модели характеризуются многоуровневой структурой, затрагивающей глобальные, локальные и объектовые аспекты безопасности. Эти разработки имеют междисциплинарный характер и лежат в основе нормирования безопасности и рисков [4, 12, 13, 17 – 19].

Исследование и формирование критериальной базы по прочности, ресурсу и живучести

В число базовых задач обоснования расчетных характеристик в рамках теоретической и экспериментальной механики, механики деформирования и разрушения входят три главные [4 – 8, 12, 13].

1. Расчетно-экспериментальный анализ напряженно-деформированных состояний (σ, ϵ) с учетом механических (P^a), термических (Q_t^a), аэрогидродинамических Q_{ah}^a , внешних радиационных и коррозионных (Q_{rc}^a) воздействий. При этом локальные напряжения $\sigma_{\max}^a$ и деформации $\epsilon_{\max}^a$ оказываются зависящими от эксплуатационного числа циклов нагружения N^a , времени τ^a и температуры t^a :

$$\{\sigma_{\max}^a, \epsilon_{\max}^a\} = F_a \{P^a, Q_t^a, Q_{ah}^a, Q_{rc}^a, N^a, \tau^a, t^a\}. \quad (1)$$

2. Анализ закономерностей статического, динамического, циклического длительного упругого и упругопластического деформирования для варьируемых в эксплуатации частот f_τ^a , амплитуд напряжений σ_a^a и деформаций ϵ_a^a , температур t^a и времени τ^a :

$$\{\sigma_a^a, \epsilon_a^a\} = F_{1a} \{f_\tau^a, (\sigma_a^a, \epsilon_a^a), t^a, \tau^a\}. \quad (2)$$

Анализ критериев и условий накопления повреждений d^a , а также циклической долговечности N_c^a для стадий образования и развития трещин:

$$\{d^a, N_c^a\} = F_{2a} \{f_\tau^a, (\sigma_a^a, \epsilon_a^a), t^a, \tau^a\}. \quad (3)$$

Результаты экспериментальных и расчетных исследований на образцах, моделях и натурных конструкциях дают возможность определить запасы по напряжениям n_σ , деформациям n_ϵ , числу



Рис. 1. Структура анализа прочности, ресурса, живучести и безопасности объектов техносферы

циклов n_N , времени n_t , воздействию внешней среды n_Φ и размеру трещин n_l :

$$\{n_\sigma, n_e, n_N, n_t, n_\Phi, n_l\} = \left\{ \frac{\sigma_e}{\sigma_{\max}^e}, \frac{e_e}{e_{\max}^e}, \frac{N_e}{N^e}, \frac{\tau_e}{\tau^e}, \frac{\Phi_e}{\Phi^e}, \frac{l_e}{l^e} \right\}, \quad (4)$$

где индекс «с» относится к критической (предельной) величине соответствующей характеристики прочности, долговечности, трещиностойкости, а индекс «э» — к соответствующим величинам при эксплуатации.

В соответствии с выражениями (1) – (4) одной из важнейших задач при решении проблемы обоснования прочности, ресурса, живучести и безопасности работы функционирующих, строящихся и перспективных машин и конструкций является расчетно-экспериментальное определение реального напряженно-деформированного состояния (НДС) несущих элементов конструкций [4]. На рис. 1 показана комплексная блок-схема решения проблем прочности, ресурса, живучести и безопасности таких потенциально опасных объектов техносферы, как атомные (АЭС), гидравлические (ГЭС) и тепловые (ТЭС)

электростанции, ракетно-космические комплексы (РКК), летательные аппараты (ЛА), атомные подводные лодки (АПЛ), химические производства (ХП), магистральные трубопроводы (МТ). Эти проблемы охватывают все стадии их жизненного цикла: проектирование, изготовление, испытания, эксплуатацию и вывод из эксплуатации. При этом требования по безопасности, ресурсу и прочности закладываются на стадии проектирования, отслеживаются на стадии изготовления и испытаний, диагностируются, поддерживаются или повышаются на стадии эксплуатации и обеспечиваются при выводе из эксплуатации.

Проектирование включает в себя разработку и согласование технического задания (ТЗ) с введением базовых требований по прочности, ресурсу и безопасности. Сама разработка проекта состоит из ряда стадий (принципиальные схемы, предэскизный, технический и рабочий проекты). Итак, сначала разрабатываются физические и математические модели с применением быстро развивающихся алгоритмов, программ, компьютерной техники и систем традиционного автоматизированного и цифрового проектирования (САПР). На стадии проектирования проводится также анализ прочности на основании норматив-

ных и дополнительных уточняющих расчетов и обосновывается исходный ресурс. Основными критериями и характеристиками таких расчетов являются: эксплуатационные нагрузки P , температуры t , время τ , числа циклов N , частоты f , характеристики сопротивления материалов (σ_t , σ_b , $\sigma_{дп}$), деформации ϵ , дефекты l . В качестве допустимых с использованием соотношений (1) – (4) обосновываются характеристики $[N]$, $[P]$, $[l]$ с заданными величинами запасов n . По комплексу расчетных и эксплуатационных исследований составляется заключение о прочности, долговечности, ресурсе, живучести и безопасности рассматриваемых элементов машин и конструкций.

На стадии изготовления решаются вопросы выбора и обоснования материалов и средств контроля. Для изготовленных элементов устанавливаются характеристики исходного состояния: фактические механические свойства и их отклонения от технических требований, уровень реальной дефектности несущих узлов, геометрические формы и их отклонения. Уточненные данные контроля заносятся в соответствующие технические паспорта и банки данных. Все эти характеристики являются исходной информацией о параметрах прочности — σ_b , $S_{от}$, деформативности — удлинений δ и относительного поперечного сужения ψ , деформаций ϵ , температуры t , скорости роста трещин dl/dN (или $dl/d\tau$). На их основе проводится уточнение соответствующих проектных характеристик прочности, долговечности, ресурса, живучести и безопасности.

Стадия испытаний включает различные их виды и комбинации: автономные испытания узлов; стендовые испытания узлов, агрегатов и изделий; огневые и имитационные испытания. Завершающими являются штатные испытания головных образцов с воспроизведением реальных эксплуатационных и экстремальных режимов.

С использованием тех же критериев, что и для стадий проектирования и изготовления, проводится дополнительное уточнение допустимых предельных нагрузок $[P]$ и долговечности $[N]$, на основе чего составляется заключение о ресурсе, методах последующего контроля, назначаются уточненные режимы эксплуатации.

Для стадии ввода в эксплуатацию осуществляются предпусковые и пусковые испытания, физический пуск (с корректировкой всех систем поддержания эксплуатации) и собственно ввод в эксплуатацию. При этом назначается и уточняется система штатной диагностики основных параметров: нагрузок P , температур t , циклов N , частот f , дефектов l с использованием соответствующих систем диагностики и мониторинга состояния. Для объектов высокой потенциальной

опасности разрабатываются, создаются и применяются специальные методы и системы оперативной диагностики аварийных ситуаций — с использованием тензо-, термометрии, акустической эмиссии, термовидения, импульсной голографии и др. Получаемые при этом данные могут являться исходной информацией для включения систем автоматической защиты.

На начальной стадии эксплуатации должна быть получена важнейшая информация по подтверждению или корректировке проектных решений о прочности, долговечности, ресурсе, живучести и безопасности. По мере исчерпания уточненного проектного ресурса проводится оценка остаточного ресурса безопасной эксплуатации.

Применительно к стадии эксплуатации при исчерпании исходного и остаточного ресурса возникает важный научно-технический и экономический вопрос о безопасном выводе объектов из эксплуатации (особенно в случаях возможных воздействий на объекты, персонал и окружающую среду накопленных остаточных радиоактивных, химических и других факторов Φ в штатных и аварийных режимах). При этом вывод из эксплуатации должен сопровождаться таким же анализом безопасности и рисков, как и сама эксплуатация.

В целом условия обоснования техногенной безопасности в соответствии с обязательными требованиями государственного, отраслевого и объектового уровня должны основываться на принципах «безопасность закладывается в проекте, обеспечивается в изготовлении и поддерживается в эксплуатации», в том числе за счет возрастания значимости первых этапов разработки и реализации проектов.

В перспективе роль научного обоснования безопасности с применением современных методов проектирования, расчетов, испытаний, моделирования и прогнозирования состояния объектов и определения рисков их функционирования будет все более повышаться на всех рассмотренных выше стадиях изготовления, испытаний, доводки, эксплуатации и выводе из эксплуатации (см. рис. 1). При этом при проектировании новых объектов должны рассматриваться два взаимосвязанных и гармонически сочетающихся подхода:

возможность продления ресурса безопасного функционирования объектов и получения тем самым соответствующего экономического эффекта;

сокращение назначенного ресурса и обновление инфраструктуры объектами с новыми параметрами экономической эффективности и пониженными рисками.

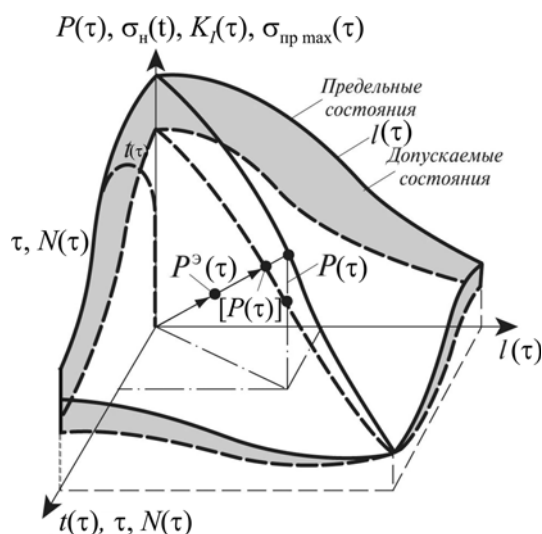


Рис. 2. Схема построения поверхностей предельных и допускаемых состояний при анализе прочности и ресурса

Для решения рассматриваемых задач наряду с современными расчетными методами успешно применяются эффективные методы экспериментальной механики, являющиеся основой функционирования систем диагностики и мониторинга состояния анализируемых объектов на всех основных этапах их создания и эксплуатации, что обеспечивает получение необходимой информации по напряженно-деформированным состояниям и условиям достижения предельных состояний, в том числе в зонах, недоступных для прямых измерений [21].

Построение поверхностей предельных состояний и включение в названные системы измерений универсальных и специальных компьютеризированных систем и соответствующих программных продуктов позволяет не только восстанавливать историю реального эксплуатационного нагружения $P(\tau_i)$, $\sigma(\tau_i)$, $e(\tau_i)$, но и оценивать степень накопления повреждений d_i , развития трещин l_i , истощения ресурса и уровень показателей надежности.

Наличие названной выше расчетно-экспериментальной информации об усилиях P , температурах t , напряжениях σ и деформациях e , а также о критериальных величинах сопротивления деформациям и разрушению соответствующих конструктивных материалов является основой для построения предельных кривых

$$P_c = \{(\sigma_{\text{пр}}, e_{\text{пр}})_{\text{max } k}, t, \tau, N\}, \quad (5)$$

где P_c — критическое (предельное) сочетание механических, температурных и других типов усилий для различных режимов нагружения по времени τ , числу циклов N , температуре t .

Величины P_c , как правило, устанавливаются по критериальным величинам местных (приведенных) напряжений $(\sigma_{\text{пр}})_{\text{max } k}$ или деформаций $(e_{\text{пр}})_{\text{max } k}$. Для этого используют уравнения:

кривых изотермической мало- или многоциклового усталости для соответствующих материалов

$$\{(\sigma_{\text{пр}})_{\text{max } k}, (e_{\text{пр}})_{\text{max } k}\}_c = f_N \left\{ \frac{N, \sigma_B, \Psi_K, S_K}{\sigma_T, m} \right\}, \quad (6)$$

где σ_B — предел прочности; σ_T — предел текучести, S_K — сопротивление отрыву; Ψ_K — относительное сужение в шейке образца при статическом разрыве; m — показатель упрочнения в упругопластической области;

кривых длительной изотермической прочности

$$\{(\sigma_{\text{пр}})_{\text{max } k}, (e_{\text{пр}})_{\text{max } k}\}_c = f_\tau \left\{ \frac{\tau, \sigma_B, \Psi_K, S_K}{\sigma_T, m} \right\}; \quad (7)$$

кривых статической прочности при варьировании температур t

$$\{(\sigma_{\text{пр}})_{\text{max } k}, (e_{\text{пр}})_{\text{max } k}\}_c = f_t \left\{ \frac{t, \sigma_B, \Psi_K, S_K}{\sigma_T, m} \right\}. \quad (8)$$

Кривые, описываемые выражениями (6) и (7) для металлических конструктивных материалов, как правило, имеют монотонный вид — при увеличении N и τ предельные значения разрушающих (критических) напряжений и деформаций уменьшаются. Температурные зависимости критических напряжений и деформаций по выражению (8) в области низких температур t иногда имеют немонотонный характер; для радиационно-охрупчиваемых или хладноломких состояний металла в этом случае прочность и пластичность могут снижаться.

По предельным кривым, построенным согласно выражениям (6) – (8) для заданного i -режима, определенного величинами $\{(\sigma_{\text{пр}})_{\text{max } k}, (e_{\text{пр}})_{\text{max } k}\}_i$, устанавливают предельные (критические) величины параметров N_{ci} , τ_{ci} , t_{ci} , Φ_c . Если для i -режима заданы значения N_i , τ_i , t_i , Φ_i , то с использованием кривых усталости, трещиностойкости, длительной прочности и стойкости к внешним воздействиям можно оценить величины накопленных повреждений.

В общем случае на основе изложенных положений для анализа условий образования критических повреждений могут быть построены пространственные трехмерные поверхности предельных и допускаемых состояний (рис. 2), координатными осями для которых являются:

ось показателей эксплуатационной нагруженности (усилий P , номинальных напряжений σ_n , коэффициентов интенсивности напряжений K_I , приведенных локальных максимальных напряжений $(\sigma_{пр})_{\max k}$ в зонах концентрации);

ось температурно-временных и циклических параметров эксплуатации (температура t , время τ , число циклов нагружения N);

ось состояния дефектности (размеры l дефектов с учетом их формы и пространственного расположения).

Образование разрушений, недопустимых пластических деформаций или трещин в анализируемом оборудовании соответствует достижению предельного состояния (поверхности предельных состояний по рис. 2). Предельная нагрузка P в этом случае является вектором, проходящим через начало координат с углами, соответствующими данному состоянию конструкции — по параметрам $l, t, \tau, N, \sigma_n, K_I, (\sigma_{пр})_{\max k}$. Если при этом ввести необходимые запасы n по указанным параметрам, то от поверхности предельных состояний можно перейти (через область между штриховой и сплошной кривыми на рис. 2) к поверхности допускаемых состояний и допускаемой нагрузке $[P]$. В этом случае заданные прочность, ресурс и живучесть можно считать обеспеченными, если значение вектора эксплуатационной нагрузки для тех или иных конкретных условий P^0 будет меньше или равно модулю вектора допускаемой для этих условий нагрузки $[P]$, т.е. $P^0 \leq [P]$.

Классические (традиционные) методы расчета прочности и ресурса развивались в предположении бездефектного конструкционного материала ($l = 0$). В этом случае от предельных и допускаемых поверхностей на рис. 2 можно перейти к предельным и допускаемым кривым (в плоскости $P, \sigma_n, K_I, (\sigma_{пр})_{\max k} - t, \tau, N$) статической (при заданной температуре t), длительной статической (по заданному времени τ) и циклической (по заданному числу циклов N) прочности.

Прочность и живучесть на первых этапах определяли по критериям линейной механики разрушения (статическая трещиностойкость) для плоскости $P, \sigma_n, K_I, (\sigma_{пр})_{\max k} - l$. Для современных расчетов прочности, ресурса и живучести с использованием предельных и допускаемых состояний важно принятие единых уравнений состояния, единых критериев разрушения и единых комплексов расчетных характеристик независимо от типа конструкции, свойств конструкционных материалов и условий эксплуатационного нагружения. При этом наиболее перспективным является поэтапный переход от расчетов в напряжениях (что принято в большинстве нормативных документов) к расчетам в деформациях [4, 13, 15].

Рассмотренные закономерности деформирования и разрушения конструкционных материалов с входящими в них характеристиками механических свойств материалов, учитываемые на стадии проектирования и составляющие вместе с данными диагностики и мониторинга состояния анализируемых объектов в процессе эксплуатации основу баз данных и баз знаний для оценки прочности, ресурса и живучести оборудования, являются фундаментом для проведения комплексных оценок техногенной безопасности и защищенности рассматриваемого оборудования в условиях сложных эксплуатационных воздействий по параметрам рисков [4, 17 – 19, 21].

Современные тенденции в проектировании и эксплуатации экстремально нагруженного оборудования в направлении повышения прочности и ресурса его несущих элементов в целях обеспечения эксплуатационной безопасности обуславливают необходимость проведения их расчетов с учетом условий номинального упругого деформирования, а также с анализом и обоснованием в таких расчетах сопротивления неупругим (упругопластическим и реологическим) деформациям и разрушению в нелинейной, упругопластической области деформирования. Допустимость возможности возникновения неупругих деформаций в рассматриваемых конструкциях и необходимость их надлежащего учета в расчетах прочности следуют из требований минимизации веса конструкций и совершенствования технологических возможностей при изготовлении крупногабаритных конструкций — литых и сварных элементов. Поскольку при эксплуатации рассматриваемых конструкций обычно имеет место циклическое нестационарное нагружение, то для наиболее нагруженных их зон становится характерным наличие как статических, так и циклических упругих и упругопластических деформаций. При таких условиях деформирования анализ условий образования предельных состояний в материале по возникновению трещин или по окончательному разрушению является необходимым этапом в процедурах обоснования безопасных параметров эксплуатации.

Выше отмечено, что повышение эксплуатационных нагрузок и снижение запасов прочности приводит к тому, что расчеты сопротивления статическому и циклическому разрушению должны осуществляться не в напряжениях, как это традиционно имело место, а в деформациях. Это связано с тем, что в неупругой области небольшим изменениям номинальных напряжений в перенапрягаемых зонах соответствуют существенные изменения местных деформаций. Поэтому для оценки прочности и ресурса в упругопластической области необходимо использование методов



Рис. 3. Структура анализа условий достижения предельных состояний

расчета величин и кинетики местных деформаций и соответствующих деформационных критериев разрушения, являющихся научным базисом анализа условий достижения в рассматриваемых несущих элементах и их критических зонах предельных состояний, обуславливающих возникновение в них как локальных (микро-), так макроразрушений, приводящих в конечном счете к авариям и катастрофам.

Анализ повреждаемости объектов техносферы в процессе эксплуатации и условий перехода их в критические предельные состояния в результате приложения многофакторных инициирующих воздействий основывается в целом на расчетно-экспериментальных методах определения прочности, ресурса, надежности, живучести и безопасности (рис. 3). При этом разработка предложений по расчетным схемам и расчетным случаям для всех стадий их жизненного цикла, включая стадии проектирования, изготовления, испытаний, эксплуатации и вывода из нее (см. рис. 1), построение системы уравнений для описания взаимосвязи текущих повреждений, внешних воздействий и реакций на них осуществляется на базе концепции учета изменения механических свойств материалов на всех названных выше стадиях жизненного цикла.

На стадии проектирования в расчеты прочности и ресурса закладываются исходные механические свойства материала. Текущее состояние рассматриваемых конструктивных элементов оценивается с учетом фактических механических свойств материала, полученных в результате проведения контрольных экспериментов. Расчеты остаточного ресурса по критериям достижения предельных состояний проводятся с использованием данных как о фактических на текущий момент механических свойствах материала, так и об их прогнозных характеристиках. При этом эксплуатационные воздействия на конструкционные материалы, обуславливающие реальные для данных этапов эксплуатации характеристики механических свойств этих материалов, определяются следующими основными параметрами: числами циклов N , временем нагружения τ , температурой t , дефектностью l , воздействием окружающей среды β . При этом параметры N и τ влияют на ресурс объекта в целом, а t — на его термостойкость.

Научное обоснование техногенной безопасности и защищенности

Условия достижения предельных состояний (разрушение, образование критических трещин,

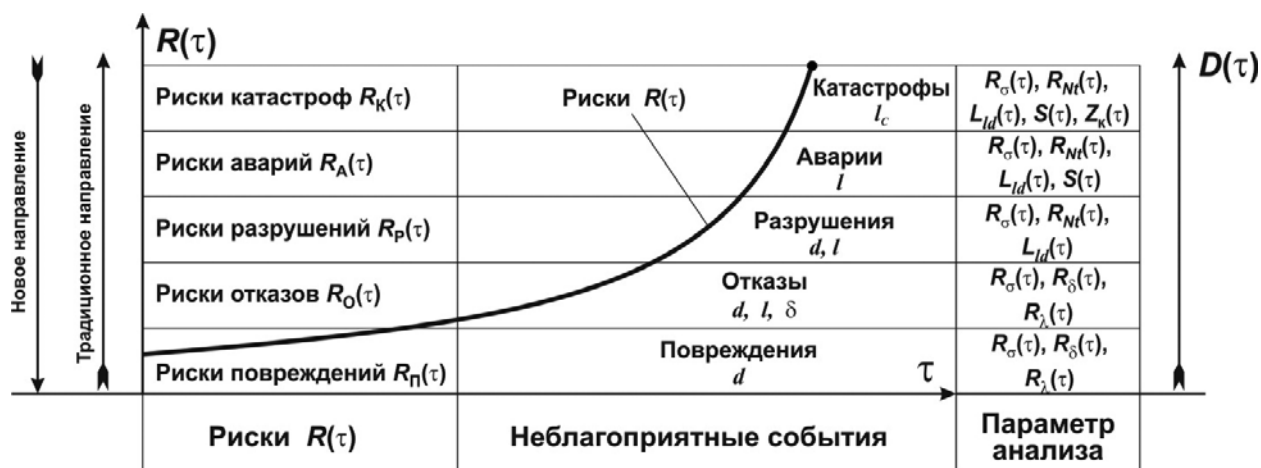


Рис. 4. Последовательность анализа опасных состояний объектов и соответствующих им рисков

потеря устойчивости, недопустимые пластические деформации) в широком диапазоне параметров нагружения можно охарактеризовать следующими группами ситуаций, возникающих при эксплуатации оборудования [4, 13, 19, 21]:

нормальные (штатные) ситуации, когда выполняются условия прочности, ресурса, надежности и живучести по заданным уровням запасов n и дефектности l^3 ; в этом случае эксплуатация продолжается по существующим нормам и правилам;

отклонения от нормальных условий (режимные аварийные ситуации) по параметрам эксплуатационных воздействий ($\sigma_{\max}^3$), механическим свойствам и уровню дефектности l^3 со снижением запасов n ; в данном случае в оборудовании возможно возникновение повреждений и отказов, требующих проведения диагностических и ремонтно-восстановительных работ;

проектные аварийные ситуации, когда наблюдаются существенное возрастание уровней эксплуатационных воздействий $\sigma_{\max}^3$, падение характеристик прочности (σ_T, σ_B) и пластичности, рост дефектов l^3 ; в этих случаях эксплуатация оборудования прекращается, проводятся анализ его состояния, ремонт и восстановление, а также оценка остаточной прочности и ресурса;

запроектные аварийные ситуации, когда запасы n и расчетные характеристики переходят в недопустимую область ($n \leq 1$); при этом имеет место регламентная или вынужденная остановка эксплуатации оборудования, реализуются объемы работ по его восстановлению и принимаются решения о возможности или невозможности дальнейшей эксплуатации;

гипотетические аварийные ситуации при реализации самых опасных, непредвиденных расчетами и испытаниями экстремальных воздействий $\sigma_{\max}^3$, сопровождающихся значительными

ми разрушениями ($l^3 \rightarrow l_c$) несущих элементов и невозможностью их восстановления; при этом запасы $n < 1$.

Каждому из названных типов чрезвычайных ситуаций соответствует определенное снижение уровня техногенной безопасности, которое может оцениваться через величины рисков $R^3(\tau)$ на заданном этапе t^3 эксплуатации, количественные значения которых могут быть получены через вероятности $P_i^3(\tau)$ возникновения каждой из указанных i ситуаций и величины возможных экономических ущербов $U_i^3(\tau)$ при их реализации [4, 19]:

$$R^3(\tau) = F_R \{P_i^3(\tau), U_i^3(\tau)\}. \quad (9)$$

Параметр обеспечения безопасности в этом случае может быть представлен в виде соответствующего запаса

$$n_R = R_K(\tau) / R_i^3(\tau), \quad (10)$$

где $R_K(\tau)$ — критический (недопустимый, неприемлемый) риск для конкретного объекта; $R_i^3(\tau)$ — расчетный риск для момента его эксплуатации τ в i -м режиме (ситуации); n_R — запас безопасности по риску.

Обозначенный выше переход от традиционных методов обеспечения заданных условий эксплуатации объектов техносферы к перспективным состоит в том, что при решении проблемы обеспечения условий их безопасной эксплуатации изначально необходимо решать задачи обеспечения заданного уровня рисков $R(\tau)$ от возможных аварий и катастроф и требовать применения таких норм расчетов и испытаний, которые обеспечивали бы приемлемый уровень этих допустимых уровней рисков, определяющих безопасность и защищенность конструкции [4, 19]. Такой подход определяет все основные группы

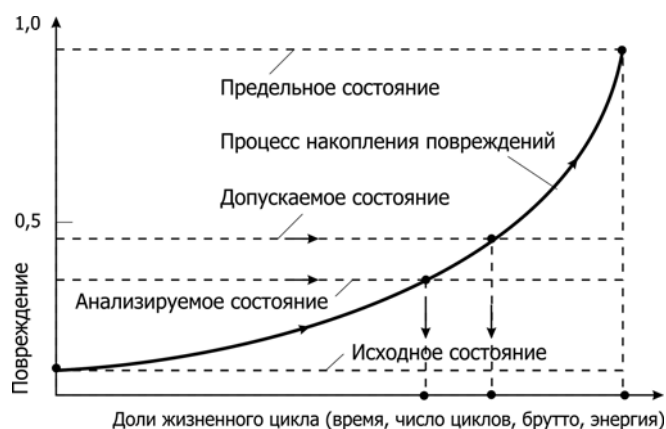


Рис. 5. Траектории повреждаемости объектов на различных стадиях жизненного цикла

расчетных характеристик (рис. 4): защищенности $Z_k(\tau)$, безопасности $S(\tau)$ и рисков $R(\tau)$; ресурса $R_{N\tau}(\tau)$, надежности $P_{PR}(\tau)$, живучести $L_{ld}(\tau)$; прочности $R_o(\tau)$, жесткости $R_8(\tau)$, устойчивости $R_\lambda(\tau)$.

При этом траектории развития неблагоприятных событий, приводящих к отказам оборудования, могут иметь различный вид (см. рис. 4), характеризуемый увеличением во времени t величин рисков $R(\tau)$, когда каждому значению рисков $R(\tau)$ отвечает свой уровень поврежденности объекта $D(\tau)$.

При построении алгоритма анализа и мониторинга рисков $R(\tau)$, сценариев развития неблагоприятных событий и определении базовых параметров объектов учитывается, что фаза иницирования повреждений, отказов, разрушений, аварий, катастроф и соответствующих им рисков $R(\tau)$ может представлять собой во времени t как краткосрочный, так и длительный процесс, включающий в себя различные этапы отклонений от заданных режимов эксплуатации, накопления механических повреждений в оборудовании, отказов, а также нарушение контроля за качеством и состоянием оборудования и обслуживающего его персонала.

Первая фаза накопления повреждений d , отказов и частичных разрушений с развитием локальных разрушений (трещин l) заканчивается возникновением на объекте аварийной ситуации, которая может быть связана с начавшимися каскадными разрушениями и необратимыми отклонениями от условий нормальной эксплуатации. Авария или катастрофа с достижением в элементах конструкции предельного состояния и образованием критических дефектов l_k является заключительной стадией развития неблагоприятных ситуаций и характеризуется самыми высокими, неприемлемыми (критическими) рисками $R(\tau) = R_k(\tau)$.



Рис. 6. Состояния, сценарии и факторы эксплуатации объектов с учетом возможности возникновения аварий и катастроф

Достижение предельного состояния объекта в процессе его эксплуатации в зависимости от условий, режимов и характера нагружения происходит различными темпами и по различным траекториям. При этом на определенных стадиях жизненного цикла (в том числе заданных регламентами) его текущие состояния подлежат диагностическому контролю с определением на каждой из них доли его поврежденности (рис. 5) и принятием решения о возможности и допустимых сроках его дальнейшей эксплуатации в зависимости от степени приближения накопленных повреждений к допускаемому уровню или о возможности продления проектного ресурса в случае его исчерпания относительно первоначально заданного значения.

Для комплекса параметров, определяющих степень повреждаемости анализируемых объектов и оцениваемых для стадии штатных условий эксплуатации, имеются, как правило, достаточно полно разработанная нормативная база и методология их расчета. Система расчетов параметров, характеризующих проектные, запроектные и гипотетические ситуации, основывается на анализе и учете условий возникновения отказов и поврежденных состояний, ведущих к аварийным и катастрофическим ситуациям. Это требует существенного совершенствования и уточнения подходов и методологий, обосновывающих соответствующие нормативные решения, принятые для штатных ситуаций. Следует отметить, что при переходе от анализа штатных ситуаций к анализу запроектных и возможных гипотетических ситуаций, характерных в большинстве случаев для тяжелых аварий и катастроф, область расчетов в настоящее время практически не охвачена соответствующей нормативной базой.

На рис. 6, иллюстрирующем рассматриваемые условия эксплуатации, по горизонтальной оси отложен уровень воздействия эксплуатаци-

онных факторов F_s (циклов нагружения, времени, температуры, коррозионной среды), а по вертикальной оси — факторы реакций анализируемых объектов на эти воздействия S^* . Нижняя область на рис. 6 до пунктирной линии, соответствующей допускаемым состояниям, включает в себя штатные ситуации с работой объекта в рамках параметров, назначенных в соответствии с нормами проектирования и эксплуатации. В этой области точка с параметрами $S^0 - F^0$ характеризует текущее эксплуатационное состояние.

Критически нагруженный элемент объекта из этой точки может перейти в опасные (предельные) состояния по различным, характеризующим углом α (параметром сценария) траекториям. Например, двигаясь вправо (при $\alpha = 0$) и оставаясь в условиях штатных ситуаций вплоть до перехода через предельное состояние (сплошная линия), можно получить предельный ресурс (по N или τ) или допускаемый ресурс (до пересечения с пунктирной линией). Поднимаясь от точки текущего состояния резко вверх (при $\alpha = 90^\circ$), объект может уже на текущей стадии эксплуатации достичь предельного состояния, за которым наступает катастрофа. В данном случае задача анализа безопасности объекта по такому сценарию должна решаться по совершенно отличающейся от принятой в действующих для штатных ситуаций нормах методологии. При этом действующие нормативные расчеты по напряжениям и характеристикам стандартных механических свойств с опорой на существующую опытно-экспериментальную базу недостаточны.

Для уточненных расчетов по деформационным характеристикам необходимо использование диаграмм статического, циклического и длительного деформирования материала с анализом напряженно-деформированных состояний в опасных, реализуемых при таком сценарии процессах деформирования и разрушения упругопластических областях (с учетом критических пластических деформаций), а также в наиболее нагруженных зонах анализируемых элементов конструкций. Такой подход требуется и при анализе форсированных режимов нагружения ($0 \leq \alpha \leq 90^\circ$).

Таким образом, по мере перехода конструкции через допускаемые состояния к предельным, которые обуславливают начало критического накопления повреждений, возникновение отказов и последующих аварийных и катастрофических ситуаций, в нормативные расчеты необходимо вводить дополнительный набор определяющих уравнений и их параметров, характеризующих предельные состояния. Это требует использования определенного набора характеристик механических свойств материала, кото-

рые должны быть получены при проведении не только стандартных, но и дополнительных испытаний для обоснования безопасности объектов, для которых в нормативных расчетах в настоящее время рассматриваемые подходы представлены в недостаточно развернутой степени. При этом может быть использован опыт расчетов и испытаний, накопленный в таких передовых областях техники, как атомная, авиационная, космическая.

Фундаментальные научные исследования условий эксплуатации высокорискового оборудования в штатных ситуациях и определение закономерностей их перехода в предельные по параметрам рисков возникновения чрезвычайных ситуаций позволяют сформулировать критерии прочности, ресурса, живучести и безопасности с анализом условий достижения предельных состояний в процессе эксплуатации на разных этапах и режимах жизненного цикла. В систему таких критериев механики деформирования и разрушения на разных стадиях разработки соответствующих расчетно-экспериментальных методов последовательно включаются анализ и определение базовых характеристик механических свойств конструкционных материалов, критерияльно определяющих условия достижения предельного состояния материала во все усложняющихся условиях эксплуатации. Перспективные в этом направлении методы базируются на системах критериальных уравнений, конечной целью использования которых и является количественное определение параметров безопасности, риска и защищенности [4, 19], характеризующих состояние и приоритеты развития отечественного машиностроения [9 – 11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук / Кто есть кто в современном мире. Национальное достояние. Вып. VII. — М.: Международный объединенный биографический центр, 2009. С. 270 – 387.
2. Достижения и задачи машиноведения. К 70-летию академика К. В. Фролова. — М.: МГФ «Знание», 2006. — 416 с.
3. Прочность, ресурс, живучесть и безопасность машин. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008. — 576 с.
4. Махутов Н. А. Прочность и безопасность: фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
5. Прочность и ресурс ЖРД. Сер. Исследования напряжений и прочности ракетных двигателей. — М.: Наука, 2011. — 525 с.
6. Напряженно-деформированные состояния ЖРД. Сер. Исследования напряжений и прочности ракетных двигателей. — М.: Наука, 2013. — 646 с.
7. Локальные критерии прочности, ресурса и живучести авиационных конструкций. Сер. Исследования прочности, ресурса и безопасности летательных аппаратов. — Новосибирск: Наука, 2017. — 600 с.
8. Проблемы прочности и безопасности водо-водяных энергетических реакторов. Сер. Исследования напряжений и прочности ядерных реакторов. — М.: Наука, 2008. — 446 с.

9. **Фортов В. Е., Махутов Н. А.** Машиностроение России: состояние и развитие. — М.: РАН, 2010. — 71 с.
10. **Фортов В. Е., Махутов Н. А.** Машиностроение России: этапы и приоритеты развития. — М.: РАН, 2016. — 80 с.
11. **Махутов Н. А., Фортов В. Е.** Машиностроение России: перспективы и риски развития. — М.: Наука, 2017. — 104 с.
12. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Функционирование и развитие сложных народнохозяйственных, технических, энергетических, транспортных систем, систем связи и коммуникаций. Раздел 1. Теоретические основы безопасного функционирования сложных технических систем. — М.: МГФ «Знание», 1998. — 448 с.
13. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Функционирование и развитие сложных народнохозяйственных, технических, энергетических, транспортных систем, систем связи и коммуникаций. Раздел 2. Обеспечение безопасного функционирования сложных технических систем на разных этапах жизненного цикла. — М.: МГФ «Знание», 1998. — 416 с.
14. **Серенсен С. В.** Избранные труды в 3-х т. — Киев: Наукова думка, 1985. Т. 1. Прочность материалов и элементов конструкций при статическом нагружении. — 256 с.; Т. 2. Усталость материалов и элементов конструкций. — 256 с.; Т. 3. Квазистатическое и усталостное разрушение материалов и элементов конструкций. — 232 с.
15. Уравнения состояния при малоцикловом нагружении. — М.: Наука, 1981. — 245 с.
16. Научные основы повышения малоциклового прочностности. — М.: Наука, 2006. — 623 с.
17. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Фундаментальные и прикладные проблемы комплексной безопасности. — М.: МГОФ «Знание», 2017. — 992 с.
18. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Техногенная, технологическая и техносферная безопасность. — М.: МГОФ «Знание», 2018. — 1016 с.
19. **Махутов Н. А.** Безопасность и риски: системные исследования и разработки. — Новосибирск: Наука, 2017. — 724 с.
20. ГНТИ «Безопасность населения и народнохозяйственных объектов с учетом риска возникновения природных и техногенных катастроф». Концепция и итоги работы 1991–1992 гг. В 2-х т. — М.: ВИНТИ, 1993. Т. 1. — 350 с.; Т. 2. — 480 с.
21. **Махутов Н. А., Гаденин М. М.** Техническая диагностика остаточного ресурса и безопасности. Сер. Диагностика безопасности. — М.: Издательский дом «Спектр», 2011. — 187 с.
5. Strength and resource of liquid-fuel rocket engines. The series “Researches of rocket engines stresses and strength”. — Moscow: Nauka, 2011. — 525 p. [in Russian].
6. Stress-strain states of liquid-fuel rocket engines. The series “Researches of rocket engines stresses and strength”. — Moscow: Nauka, 2013. — 646 p. [in Russian].
7. Local criteria of strength, resource and survivability of aviation structures. The series “Researches of strength, resource and safety of aircrafts”. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 600 p. [in Russian].
8. Strength and safety problems of water-moderated power reactors. The series “Researches of stresses and strength of nuclear reactors”. — Moscow: Nauka, 2008. — 446 p. [in Russian].
9. **Fortov V. E., Makhutov N. A.** Machinery Manufacture of Russia: State and Evolution. — Moscow: The Russian Academy of Sciences, 2010. — 71 p. [in Russian].
10. **Fortov V. E., Makhutov N. A.** Machinery Manufacture of Russia: Stages and Priorities of Evolution. — Moscow: Russian Academy of Sciences, 2016. — 80 p. [in Russian].
11. **Makhutov N. A., Fortov V. E.** Machinery Manufacture of Russia: Prospects and Risks of Evolution. — Moscow: Nauka, 2017. — 104 p. [in Russian].
12. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Management of service resource for highly risks objects. Functioning and development of complex economic, technical, power, transport systems, communication systems and service lines. Part 1. Theoretical bases of safe functioning of complex technical systems. — Moscow: MGF “Znanie”, 1998. — 448 p. [in Russian].
13. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Management of service resource for highly risks objects. Functioning and development of complex economic, technical, power, transport systems, communication systems and service lines. Part 2. Maintenance of safe functioning of complex technical systems at different stages of life cycle. — Moscow: MGF “Znanie”, 1998. — 416 p. [in Russian].
14. **Serensen S. V.** The selected transactions. In 3 volumes. — Kiev: Naukova Dumka, 1985. Vol. 1. Strength of materials and structures parts at static loading. — 256 p. Vol. 2. Fatigue of materials and structures parts. — 256 p. Vol. 3. Quasistatic and fatigue fracture of materials and structures parts. — 232 p. [in Russian].
15. The state equations at a low-cycle loading. — Moscow: Nauka, 1981. — 245 p. [in Russian].
16. Scientific bases of low cycle strength improvement. — Moscow: Nauka, 2006. — 623 p. [in Russian].
17. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Fundamental and application problems of complex safety. — Moscow: MGO “Znanie”, 2017. — 992 p. [in Russian].
18. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Engineering, technological and technogenic sphere safety. — Moscow: MGF “Znanie”, 2018. — 1016 p. [in Russian].
19. **Makhutov N. A.** Safety and risks: system researches and developments. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 724 p. [in Russian].
20. The State Scientific-Technical Program “Safety of the population and national objects with the account of risk of initiation of natural and technogenic disasters”. The concept and results of implementation. 1991–1992. In 2 volumes. — Moscow: VINITI, 1993. Vol. 1. — 350 p. Vol. 2. — 480 p. [in Russian].
21. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Engineering diagnostics of the remaining resource and safety. The series “Safety Diagnostics”. — Moscow: Izdatelskiy dom “Spektr”, 2011. — 187 p. [in Russian].

REFERENCES

1. The A. A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences. Who is who in the up-to-date world. National property. Issue VII. — Moscow: International joint biographic centre, 2009. P. 270–387 [in Russian].
2. Reachings and machine sciences problems. To the 70 anniversary of academician K. V. Frolov. — Moscow: MGF “Znanie”, 2006. — 416 p. [in Russian].
3. Strength, safe life, survivability and safety of machines. — Moscow: Knizhnyi dom “LIBROKOM”, 2008. — 576 p. [in Russian].
4. **Makhutov N. A.** Strength and safety: fundamental and applied researches. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-53-58

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АКУСТО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕФОРМИРОВАНИЯ И ПОВРЕЖДЕНИЯ*

© Николай Андреевич Махутов

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, Москва, Россия; e-mail: kei51@mail.ru

Статья поступила 28 мая 2018 г.

Отмечено изменение параметров акустической эмиссии при однократном статическом нагружении плоского металлического образца с хрупким тензочувствительным покрытием, нанесенным на его поверхность. По мере увеличения времени нагружения растягивающей нагрузкой регистрировали активность сигналов акустической эмиссии — их энергии, числа и частоты. Показано, что в области малых упругих и упругопластических деформаций, сопоставимых с деформациями предела текучести, при дальнейшем нагружении до предела прочности дислокационный механизм деформирования связан с процессами, протекающими на нано- и микроуровнях с соответствующими частотами акустоэмиссионных сигналов. Развитие локальных деформаций на микро- и мезоуровнях должно сопровождаться при этом другой структурой сигналов при возникновении микродефектов — с большими амплитудами и меньшими частотами. Предположительно это происходит при образовании мезоразрывов на границах зерен и в зонах большого скопления дислокаций. В этом случае число сигналов высокой энергии должно уменьшаться при одновременном снижении акустических частот. Если испытания на растяжение проводятся на относительно крупнозернистых сталях высокой прочности и низкой пластичности, то звуковые эффекты могут регистрироваться органами слуха человека. В дополнение к традиционному анализу этих параметров построены спектры акустической эмиссии на заданных интервалах нагружения. С применением новых интегральных параметров этих спектров показаны общие закономерности изменения спектров из области повышенных в область пониженных частот с ростом числа сигналов. Это характеризует приближение опасных поврежденных состояний по мере увеличения напряжений в алюминиевом образце с покрытием. Приведены обобщенные параметры изменения спектров. Так появилась возможность исследовать указанные особенности процессов упругого и упругопластического деформирования с применением спектральных методов и новых интегральных диагностических параметров.

Ключевые слова: нагружение; напряжение; повреждения; акустическая эмиссия; спектральные характеристики; опасное состояние.

ACOUSTIC-EMISSION ANALYSIS OF THE PROCESSES OF DEFORMATION AND DAMAGE

© Nikolay A. Makhutov

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: kei51@mail.ru

Submitted May 28, 2018.

Change of acoustic emission parameters is observed upon a single static loading of a flat metal specimen with the brittle strain-sensitive coating deposited on the surface. The activity of acoustic emission signals (their energy, number, and frequency) was recorded as the time of tensile loading increased. It is shown that upon further loading to the ultimate strength in the region of small elastic and elastoplastic deformations comparable to the yield stress deformations, the dislocation mechanism of deformation is attributed to the processes occurring at nano and micro levels with the corresponding frequencies of acoustic emission signals. The development of local deformations at micro- and meso-levels should be accompanied by a different signal structure when microdefects occur, with larger amplitudes and lower frequencies. Presumably, this occurs during formation of mesobreaks at the grain boundaries and in zones of large dislocation clusters. In this case the number of high energy signals should decrease at simultaneous decrease of acoustic frequencies. When tensile tests are performed on relatively coarse-grained steels of high strength and low ductility, then sound effects can be recorded even by human ear. In addition to the traditional analysis of these parameters, acoustic emission spectra have been constructed for given loading intervals. With the use of new integral parameters of those spectra, the gen-

* Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 14-19-00776-П.

eral patterns of changes in the spectra from the region of higher to lower frequencies with increasing number of signals are shown. This fact indicates to oncoming of dangerous damaged state as the stresses increase in the coated aluminum sample. The generalized parameters of spectrum changes are presented. This provides a possibility to study the indicated features of elastic and elastoplastic deformation using spectral methods and new integral diagnostic parameters.

Keywords: loading; stress; damages; acoustic emission; spectral characteristics; dangerous state.

Для исследования макро-и микрохарактеристик упругого и пластического деформирования металлических материалов используется большое число методов и средств, в частности, оптические, профилометрические, механические, акустические, электрофизические, тензометрические, голографические, световые, радиационные, рентгеновские [1 – 3]. В последние десятилетия особое место занимают методы и системы акустической эмиссии [1, 4]. Журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» большое внимание уделял и уделяет развитию всех основных методов диагностического исследования временных процессов (по параметру τ) деформирования. Эти процессы направлены на получение прямой экспериментальной информации о состоянии материалов на заданной временной стадии τ_i нагружения $\sigma(\tau_i)$ [деформирования $e(\tau_i)$] преимущественно по текущим значениям основных первичных регистрируемых параметров $p(\tau_i)$. Построение традиционных связей [2, 5 – 11]

$$p(\tau_i) = F_e\{\sigma(\tau_i), e(\tau_i)\} \quad (1)$$

позволяет судить о накоплении повреждений $d(\tau_i)$ и о достижении критических (предельных) состояний по новой структуре спектральных изменений частотных $f(\tau_i)$ параметров $p(\tau_i)$ деформирования $e(\tau_i)$ и повреждения $d(\tau_i)$:

$$d(\tau_i) = F_{ep}\{\sigma(\tau_i), e(\tau_i), p(\tau_i)\} \leq d_e(\tau_c). \quad (2)$$

Реализация на лабораторных образцах, моделях и натурных конструкциях в экспериментах выражения (2) может рассматриваться как новая научная основа спектральной диагностики для прогнозной оценки рисков аварийных и катастрофических ситуаций [2, 6, 7, 10, 11].

Деформационные и силовые характеристики состояния и повреждений. Условные напряжения $\sigma(\tau_i)$ при растяжении образца (рис. 1) определяются нагрузками $P(\tau_i)$ и размером исходного сечения F_0 , а истинные напряжения $\sigma_n(\tau_i)$ — размером текущего, уменьшающегося сечения $F(\tau_i)$:

$$\sigma(\tau_i) = P(\tau_i)/F_0, \quad \sigma_n(\tau_i) = P(\tau_i)/F(\tau_i). \quad (3)$$

Условные деформации $e(\tau_i)$ зависят от удлинения образца $\Delta l(\tau_i)$ и его длины l_0 , а истинные $e_n(\tau_i)$ определяются приращением длины $dl(\tau_i)$ и длиной $l(\tau_i)$:

$$e(\tau_i) = \Delta l/l_0; \quad e_n(\tau_i) = dl(\tau_i)/l(\tau_i),$$

$$\{e(\tau_i), e_n(\tau_i)\} = F_\sigma\{\sigma(\tau_i), \sigma_n(\tau_i)\}. \quad (4)$$

Предельным условным напряжением $\sigma_k(\tau_i)$ в момент разрушения τ_k является критериальная характеристика предела прочности материала образца σ_b , а предельным истинным напряжением — сопротивление отрыву в шейке S_k :

$$\sigma_k(\tau_k) = \sigma_b; \quad \sigma_{nk}(\tau_k) = S_k. \quad (5)$$

Деформационные критерии разрушения — относительное удлинение δ_k и относительное сужение ψ_k :

$$e_k(\tau_k) = \delta_k; \quad \psi_k(\tau_k) = (F_0 - F_k)/F_0 = \psi_k. \quad (6)$$

Величине деформации ψ_k по (6) отвечает логарифмическая деформация

$$e_n(\tau_k) = \ln \frac{1}{1 - \psi_k} = e_k. \quad (7)$$

При регистрации в процессе нагружения до разрушения силовых по выражениям (3), (5) и деформационных по выражениям (4), (6), (7) характеристик можно детерминированным способом оценить накапливаемые повреждения $d(\tau_i)$:

$$d_o(\tau_i) = \sigma(\tau_i)/\sigma_k \leq 1; \quad d_{on}(\tau_i) = \sigma_n(\tau_i)/S_k \leq 1, \quad (8)$$

$$d_e(\tau_i) = e(\tau_i)/\delta_k \leq 1; \quad d_{en}(\tau_i) = e_n(\tau_i)/e_k \leq 1. \quad (9)$$

Если в процессе нагружения провести локальные измерения деформаций (методом сеток, наколов пирамидой твердомера, голографий и спекл-интерферометрией, профилометрией), то можно установить статистические характеристики локальных деформаций $e_{нл}(\tau_i)$ на базах $l_n \ll l_0$ и функции их распределения [9]

$$e_{нл}(\tau_i) = F_l\{e_n(\tau_i), l_i\}, \quad (10)$$

а по ним — накопленные повреждения

$$d_{н.л}(\tau_i) = e_{н.л}(\tau_i)/e_k. \quad (11)$$

Использование выражений (8), (9), (11) малоинформативно в области упругих ($e < e_T$) и небольших ($e, e_{н.л}, e_{н.л.}$) $< (4-5)e_T$ деформаций, а выражение (8) для силовых характеристик [9] может дать неправильное представление о снижении повреждаемости $d_o(\tau_i)$ после достижения условного предела прочности σ_B или быть малочувствительным к деформированию в условиях $\sigma_T \leq \sigma(\tau_i) \leq \sigma_B$.

Статистические характеристики деформаций $e_{н.л}(\tau_i)$ по выражению (10) и повреждений $d_{н.л}(\tau_i)$ по (11) дают новую возможность анализа сложных локальных процессов деформирования как по средним (интегральным) деформациям $e(\tau_i)$, так и по коэффициентам их вариации.

Акустоэмиссионный спектральный метод исследования процессов деформирования. Интенсивное развитие в последние десятилетия [1, 3, 4] метода и средств исследования акустической эмиссией процессов деформирования позволило получить обширную информацию о функциональных зависимостях таких параметров акустической эмиссии, как число сигналов $N(\tau_i)$, энергия сигналов $E(\tau_i)$, интенсивность сигналов $dN(\tau_i)/dt$. При этом в измерениях параметров акустической эмиссии приоритет отдавался тем первичным преобразователям, которые имели устойчивую характеристику чувствительности в заданном диапазоне частот f . Традиционно для металлических материалов эти частоты находятся на уровне 0,4 – 1,2 МГц.

Физика, металлофизика, микроакустика и микроструктурный анализ процессов упругого и упругопластического деформирования показали, что преимущественным источником акустоэмиссионных сигналов на указанных частотах являются процессы возникновения, накопления и движения дислокаций

$$D(\tau_i) = F_D\{e(\tau_i), e_{н.л}(\tau_i), e_{н.л.}(\tau_i)\}. \quad (12)$$

Тогда применимой становится модель структурно-неоднородного деформируемого тела с заданной временной кинетикой деформаций и дислокаций, связанных с величиной деформаций:

$$\{N(\tau_i), E(\tau_i)\} = F_{e,D}\{e(\tau_i), e_{н.л}(\tau_i), e_{н.л.}(\tau_i), D(\tau_i)\}. \quad (13)$$

На основе выражений (9) – (13) и с учетом (4) можно получить зависимости повреждаемости материалов при регистрации исходных параметров нагружения — по усилиям $P(\tau_i)$, напряжениям $\sigma(\tau_i)$, $\sigma_{н.л}(\tau_i)$ и деформациям $e(\tau_i)$, $e_{н.л}(\tau_i)$, $e_{н.л.}(\tau_i)$.

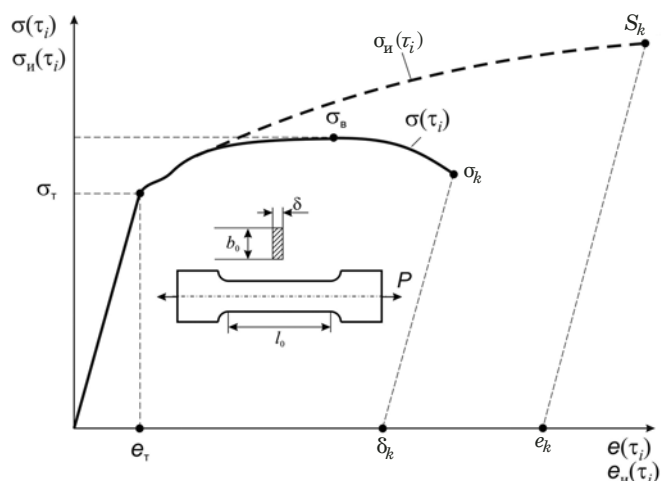


Рис. 1. Схемы нагружения образца ($l_0 = 180$, $\delta = 2,5$, $b_0 = 36$ мм) и кривых деформирования до разрушения в условных и истинных координатах

Вместе с тем в области малых упругих и упругопластических деформаций со своими характерными частотами, сопоставимых с деформациями e_T предела текучести σ_T (см. рис. 1), при дальнейшем нагружении до предела прочности σ_B дислокационный механизм деформирования $D(\tau_i)$ связан с процессами, протекающими на нано-, микроуровнях с указанными выше частотами акустоэмиссионных сигналов. Развитие локальных деформаций на микро-, мезоуровнях должно сопровождаться другой структурой сигналов при возникновении микродефектов — с большими амплитудами и меньшими частотами (0,1 – 0,4 МГц). Можно предполагать, что это происходит при образовании мезоразрывов на границах зерен и в зонах большого скопления дислокаций. В этих условиях число сигналов $N(\tau_i)$ высокой энергии должно уменьшаться при одновременном снижении акустических частот (0,05 – 0,1 МГц). Если испытания на растяжение проводятся на относительно крупнозернистых сталях высокой прочности ($1000 \leq \sigma_B \leq 2100$ МПа) и низкой пластичности ($0,05 \leq \delta_k \leq 0,12$), то звуковые эффекты могут регистрироваться органами слуха человека ($5 \cdot 10^{-5} \leq f \leq 2 \cdot 10^{-2}$ МГц).

С учетом этих допущений и при использовании первичных высокочастотных датчиков в традиционных опытах с регистрацией сигналов акустической эмиссии после прохождения предела текучести обычно наблюдается определенное затухание интенсивности эмиссии.

Изложенные особенности процессов упругого и упругопластического деформирования теперь можно исследовать с применением спектральных методов и новых интегральных диагностических параметров.

Экспериментальное получение спектров акустической эмиссии. По инициативе автора в

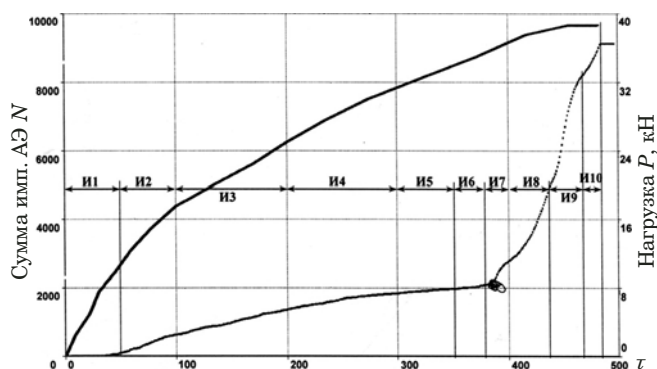


Рис. 2. Изменения суммы импульсов АЭ (N) и уровня нагрузки (P) в зависимости от времени нагружения τ

Институте машиноведения РАН группой ученых (В. И. Иванов, И. Е. Васильев, В. В. Лукьянов) с участием специалистов исследовательского центра «ДИАПАК» (В. В. Шемякин, Т. Б. Петерсон) были поставлены первые пробные эксперименты. Испытывали плоский алюминиевый образец с нанесенным на его боковую поверхность хрупким оксидным тензочувствительным покрытием (см. рис. 1).

Микро-, мезо-, макроустранение этого покрытия происходило при относительно малых упругих и пластических деформациях. Растяжение образца проводили при однократном статическом растяжении осевой нагрузкой на электрогидравлической установке МТС с предельным усилием 500 кН.

Процессы повреждения $d(\tau)$ фиксировали методом акустической эмиссии (АЭ). На рис. 2 приведены зависимости суммы импульсов АЭ [$N = N(\tau_i)$] и уровня нагрузки [$P = P(\tau_i)$] от времени τ на разных i -стадиях (И1 – И11) деформирования. Близкая к линейной активность сигналов АЭ была заметна уже в начале области упругой деформации при $P \leq 7,5$ кН; она постепенно увеличивалась с ростом нагрузки до уровня $P = 33,2$ кН, соответствующего началу перехода материала образца в область микропластической деформации. Активность АЭ достигла своего максимума при $P = 38,25$ кН, после чего заметно снизилась и вновь возрастала лишь перед разрушением образца.

Таблица 1. Исходные параметры спектров

Интервалы	f_n	f_v	$V_{\max n}$	$V_{\max v}$	ΔV_n	ΔV_v
И1	100	250	6,5	2,5	5,0	1,5
И7	80	250	21	3,8	12,0	2,8
И8	75	240	52	2,8	35,0	2,2
И9	25	230	88	2,6	40,5	2,5

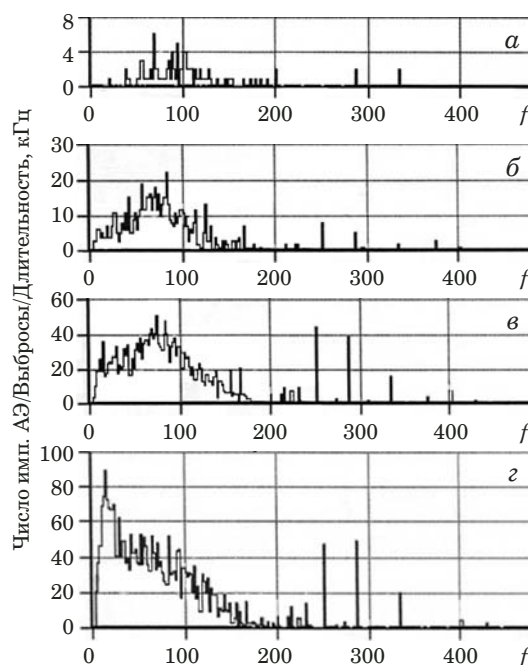


Рис. 3. Динамика изменения спектров частотного распределения сигналов АЭ для различных интервалов времени: а – г соответствуют интервалам И1, И7, И8, И9 (табл. 1)

На рис. 3 показаны спектры числа $N = N(\tau_i)$ импульсов АЭ для интервалов $\Delta\tau_i$ — И1, И7, И8, И9. За исходный был принят интервал И1.

Наблюдавшиеся резкие выбросы сигналов в диапазоне частот 220 – 300 кГц были связаны с актами разрушения покрытия.

В табл. 1 приведены основные исходные параметры спектральной диагностики по данным АЭ. Сигналы АЭ принимались как показатели переменных состояний — поэтапного накопления повреждений и приближения в процессе нагружения к предельно опасному состоянию.

Спектральный анализ диагностических акустоэмиссионных параметров. Обобщенный анализ рисков и проблем безопасности повреждаемых сложных технических систем на базе фундаментальных и прикладных исследований критически и стратегически важных объектов выполнялся на основе выражений (1) – (11). Его результаты содержатся в [2, 5 – 7, 10, 11]. В связи со сложностью прямого и обратного решения комплекса задач по выражениям (1) – (11) в [5 – 7, 10, 11] развивается новая методология спектральной диагностики перехода сложных технических систем из штатных состояний в опасные поврежденные (аварийные и катастрофические). Сущность этой диагностики состоит в том, что этому переходу соответствует изменение спектров интегральных диагностических параметров по выражениям (1) – (12) на различных стадиях и отрезках времени τ_i эксплуатации

(рис. 4). Это изменение имеет ряд характерных признаков, выявленных по отдельным спектрам каждого из параметров или их совокупности. Наиболее представительными и часто используемыми являются спектры вибраций и акустической эмиссии (числа сигналов) $V^3(\Delta\tau) = N(\tau_i)$.

По мере развития процессов деградации, накопления повреждений и роста трещин происходит следующее:

характерные зоны спектров смещаются из области высоких частот f_v в область более низких f_n ;

максимальные величины $V_{\max}^3(\tau)$ возрастают на низких частотах f_n и снижаются на высоких f_v ;

размахи $\Delta V^3(\tau)$ на низких частотах f_n растут, а на высоких f_v — снижаются.

В качестве количественных характеристик указанных изменений спектров выбираются:

относительные частоты

$$\bar{f}_n = \frac{f_{n1}}{f_{n2}}, \quad \bar{f}_v = \frac{f_{v1}}{f_{v2}}; \quad (14)$$

относительные максимальные величины сигналов на низких и высоких частотах

$$\bar{V}_{\max n} = \frac{V_{\max n2}}{V_{\max n1}}, \quad \bar{V}_{\max v} = \frac{V_{\max v1}}{V_{\max v2}}; \quad (15)$$

относительные размахи сигналов на низких и высоких частотах

$$\bar{\Delta V} = \frac{\Delta V_{n2}}{\Delta V_{n1}}, \quad \bar{\Delta V} = \frac{\Delta V_{v1}}{\Delta V_{v2}}. \quad (16)$$

На отдельных дискретных частотах для спектра 2 может возникать резкий (пиковый) рост сигналов (см. рис. 4, точки 2' и 2''), указывающий на акты разрушения отдельных элементов системы или образца.

В качестве обобщенного интегрального диагностического параметра $D(\tau_i)$ перехода сложной технической системы из штатного 1 в опасное 2 состояние можно принять произведение соответствующих величин по выражениям (14) – (16):

$$D(\tau_i) = \bar{f}_n \bar{f}_v \bar{V}_{\max n} \bar{V}_{\max v} \bar{\Delta V}_n \bar{\Delta V}_v. \quad (17)$$

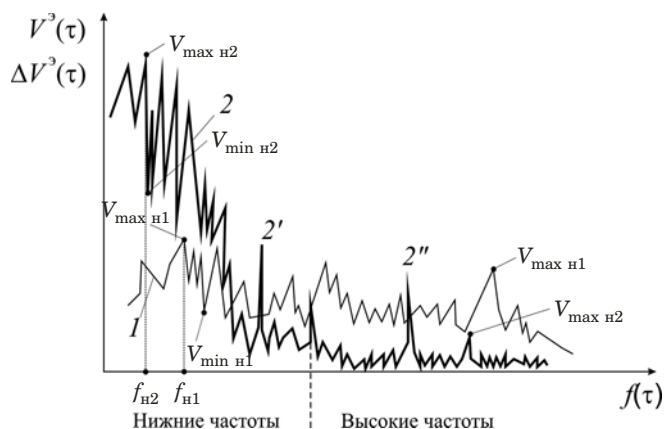


Рис. 4. Схематическое изменение частотного спектра регистрируемых сигналов $\Delta V^3(\tau)$ для интервала времени $\Delta\tau_i$ и двух состояний технических систем: 1 — начальное (допустимое); 2 — измененное после накопления повреждений $d^3(\tau)$ и роста трещин $\lambda^3(\tau)$

Если в качестве исходного (нулевого) допустимого в начале эксплуатации ($\tau = 0$) принять спектр 1 (см. рис. 4), то для него по выражению (17) величина

$$D(\tau_i) = 1. \quad (18)$$

По мере развития во времени $\tau_0 \leq \tau_i \leq \tau_k$ эксплуатации объекта или нагружения образца (см. рис. 3) деградационных процессов повреждения $d_3(\tau)$ и роста трещин $\lambda_3(\tau)$ величина $D(\tau_i)$ по (17) будет расти в большей степени, чем ее составляющие по (14) – (16).

При достижении опасного или предельного состояния в момент τ_k выполняется соотношение

$$D(\tau_0) \leq D(\tau_i) \leq D(\tau_k). \quad (19)$$

Выражения (17) – (19) показывают, что спектральная диагностика с использованием интегральных параметров $D(\tau_i)$ становится более информативной, чем простая традиционная диагностика по отдельным максимальным значениям на основе (14) – (16).

В табл. 2 приведены рассчитанные по (14) – (19) относительные диагностические параметры спектров, из которых следует, что параметр $D(\tau_i)$

Таблица 2. Расчетные диагностические параметры спектров

Интервалы	$\bar{f}_n$	$\bar{f}_v$	$\bar{V}_{\max n}$	$\bar{V}_{\max v}$	$\bar{\Delta V}_n$	$\bar{\Delta V}_v$	$D(\tau_i)$
И1	1,10	1,00	1,00	1,00	1,00	1,0	1,00
И7	1,25	1,00	3,23	1,52	2,40	1,12	16,50
И8	1,33	1,04	8,00	1,12	7,00	1,86	161,4
И9	4,00	1,07	13,50	1,04	8,1	1,67	812,5

изменяется в большей (на 1 – 2 порядка) степени, чем отдельные параметры акустической эмиссии.

Из данных общего анализа процессов деформирования и накопления повреждений с использованием выражений (1) – (13), а также дифференцированных спектральных параметров акустической эмиссии по выражениям (14) – (16) и табл. 1, 2 следует, что интегральный диагностический параметр $D(\tau_i)$ при достижении опасных состояний на 1,5 – 2,0 порядка выше, чем все отдельные параметры (см. табл. 2). При регистрации наиболее чувствительными оказались (см. рис. 4 и табл. 1): $V_{\max n2}$, $V_{\max n1}$ и размахи ΔV_n между максимальными и минимальными значениями в области низких частот $V_{\max n2} - V_{\min n2}$ и $V_{\max n1} - V_{\min n1}$, а также смещение частот в низкую область, характеризуемое отношением f_{n1}/f_{n2} .

Таким образом, для штатных и нештатных опасных ситуаций особенно важными являются регистрация первичных данных и построение спектров максимальных величин вибраций или сигналов акустической эмиссии [5 – 7, 10]. В этом отношении большое значение имеет констатация достигнутых результатов и перспектив развития спектральной диагностики состояния образцов, моделей и промышленных объектов в процессе нагружения для научного обоснования прочности, ресурса и безопасности [1 – 11]. При этом наиболее информативным оказывается диагностический параметр, получаемый по изменению частотных спектров состояния в различные отрезки времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неразрушающий контроль. Т. 1 – 8 / Под ред. В. В. Клюева. — М.: Машиностроение, 2003 – 2004.
2. Махутов Н. А. Прочность и безопасность: фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
3. Ультразвуковая дефектоскопия металлов с применением голографических методов / Под ред. А. Х. Вopilкина. — М.: Машиностроение, 2008. — 368 с.
4. Иванов В. И., Барат В. А. Акустико-эмиссионная диагностика. Дефектоскопист.ру. Форум по неразрушающему контролю. <http://idspektr.ru/index.php/home/551-141>.
5. Махутов Н. А. Безопасность и риски: системные исследования и разработки. — Новосибирск: Наука, 2017. — 724 с.
6. Фролов К. В., Махутов Н. А., Гаденин М. М. и др. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Функционирование и развитие сложных народнохозяйственных, технических, энергетических, транспортных систем, систем связи и коммуникаций. Раздел 1. Теоретические основы безопасного функционирования сложных технических систем. — М.: МГОФ «Знание», 1998. — 448 с.
7. Фролов К. В., Махутов Н. А., Гаденин М. М. и др. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Функционирование и развитие сложных народнохозяйственных, технических, энергетических, транспортных систем, систем связи и коммуникаций. Раздел 2. Обеспечение безопасного функционирования сложных технических систем на разных этапах жизненного цикла. — М.: МГОФ «Знание», 1998. — 416 с.
8. Махутов Н. А., Гаденин М. М., Москвичев В. В. и др. Локальные критерии прочности, ресурса и живучести авиационных конструкций. — Новосибирск: Наука, 2017. — 600 с.
9. Романов А. Н. Структура и прочность конструкционных материалов. — М.: МЦНТИ, 1998. — 155 с.
10. Махутов Н. А., Гаденин М. М., Ахметханов Р. С., Резников Д. О. и др. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Техногенная, технологическая и техносферная безопасность. — М.: МГОФ «Знание», 2018. — 1016 с.
11. Махутов Н. А., Гаденин М. М. Техническая диагностика остаточного ресурса и безопасности. Сер. Диагностика безопасности. — М.: Издательский дом «Спектр», 2011. — 187 с.

REFERENCES

1. Nondestructive inspection. Vols. 1 – 8 / V. V. Kluev (ed.). — Moscow: Mashinostroenie, 2003 – 2004 [in Russian].
2. Makhutov N. A. Strength and safety: fundamental and applied researches. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
3. Hypersonic defectoscopy of metals with use of holographic methods / A. H. Vopilkin (ed.). — Moscow: Mashinostroenie, 2008. — 368 p. [in Russian].
4. Ivanov V. I., Barat V. A. Akoustic-emission diagnostics. Defektoskopist.ru. The forum on a nondestructive inspection. <http://idspektr.ru/index.php/home/551-141> [in Russian].
5. Makhutov N. A. Safety and risks: system researches and developments. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 724 p. [in Russian].
6. Frolov K. V., Makhutov N. A., Gadenin M. M., et al. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Management of service resource for highly risks objects. Functioning and development of complex economic, technical, power, transport systems, communication systems and service lines. Part 1. Theoretical bases of safe functioning of complex technical systems. — Moscow: MGOF “Znanie”, 1998. — 448 p. [in Russian].
7. Frolov K. V., Makhutov N. A., Gadenin M. M., et al. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Management of service resource for highly risks objects. Functioning and development of complex economic, technical, power, transport systems, communication systems and service lines. Part 2. Maintenance of safe functioning of complex technical systems at different stages of life cycle. — Moscow: MGOF “Znanie”, 1998. — 416 p. [in Russian].
8. Makhutov N. A., Gadenin M. M., Moskvichov V. V., et al. Local criteria of strength, resource and survivability of aviation structures. The series “Researches of strength, resource and safety of aircrafts”. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 600 p. [in Russian].
9. Romanov A. N. Structure and strength of construction materials. — Moscow: MZNTI, 1998. — 155 p. [in Russian].
10. Makhutov N. A., Gadenin M. M., Akhmetkhanov R. S., Reznikov D. O., et al. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Engineering, technological and technogenic sphere safety. — Moscow: MGOF “Znanie”, 2018. — 1016 p. [in Russian].
11. Makhutov N. A., Gadenin M. M. Engineering diagnostics of the remaining resource and safety. The series “Safety Diagnostics”. — Moscow: ID “Spektr”, 2011. — 187 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-59-66

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ЧИСЛЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ДЕФЕКТОВ ТИПА РАССЛОЕНИЯ В СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ*

© Александр Сергеевич Урнев, Александр Сергеевич Чернятин,
Юрий Григорьевич Матвиенко, Игорь Александрович Разумовский

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Москва, Россия; e-mail: Urnev-AS@yandex.ru

Статья поступила 25 апреля 2018 г.

Изложен метод оценки зоны локализации и геометрических параметров дефекта типа расслоения в слоистых композитных материалах (КМ) на основе математической обработки результатов измерений деформаций, полученных с помощью сетки волоконно-оптических датчиков в процессе эксперимента. Представлены результаты методических разработок, связанных с определением оптимальной топологии сетки датчиков для обеспечения детектирования дефектов заданных размеров с необходимой точностью и определения их параметров. Описаны методики моделирования дефекта и расчетного анализа НДС в его зоне, основанные на алгоритме моделирования задач анализа напряженно-деформированного состояния в зоне дефекта с использованием двумерных конечных элементов (вместо трехмерных), обеспечивающие возможность использования моделей меньшей размерности при сохранении всех особенностей напряженно-деформированного состояния. Представлены результаты определения параметров дефекта по данным измерений деформаций на основе методики решения обратных задач, основанной на решении задачи минимизации расхождения между вектором деформационных откликов и вектором искомых параметров. Методика реализована в виде вычислительного комплекса (БК), состоящего из ряда макросов для ПК ANSYS и программ с графическим интерфейсом для ПК MATLAB. Приведены результаты циклических испытаний образца из многослойного КМ с дефектом типа расслоения. Оценку приращения размеров дефекта в процессе нагружения выполняли путем математической обработки данных, зарегистрированных волоконно-оптическими датчиками деформаций, наклеенными на одной из поверхностей образца, на основе решения обратной задачи. Сопоставление результатов расчетов геометрических параметров дефектов с данными измерений, полученными методом ультразвуковой дефектоскопии, показало их хорошее соответствие.

Ключевые слова: компьютерное моделирование; композитный материал; дефект; расслоение; определение геометрических параметров.

EXPERIMENTAL AND NUMERICAL SIZING OF A DELAMINATION DEFECT IN LAYERED COMPOSITE MATERIALS

© Alexander S. Urnev, Alexander S. Chernyatin,
Yuriy G. Matvienko, Igor A. Razumovskii

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;
e-mail: Urnev-AS@yandex.ru

Submitted April 25, 2018.

A methodical approach to the estimation of the localization zone and geometric parameters of a delamination defect in layered composite materials is presented on the basis of mathematical processing of the experimental results of deformation measurements obtained with a grid of fiber-optic sensors. The results of methodological developments related to the determination of the optimal topology of the grid of sensors to ensure the detection of defects of a given size with the necessary accuracy and determination of their parameters are presented. We present methods for computational analysis and simulation of the strain-stress state in the defect zone, based on the algorithm used for modeling the problems of strain-stress analysis in the defect zone using 2D finite elements, instead of 3D ones, thus allowing the use a model of lower dimensionality and retain all the features of the stress-strain state. The results of methodological developments related to the determination of the defect parameters

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-08-00886.

from the results of strain measurements using the methodology of solving the inverse problem, based on solving the problem of minimizing the discrepancy between the vector of deformation response and the vector of initial parameters are presented. The technique is implemented as a software consisting of a series of macros for ANSYS and programs for MATLAB. The results of cyclic testing of a sample from a multilayer CM with a delamination type of defect are presented. Estimation of the increment in the defect size upon loading is performed by mathematical processing of data recorded by fiber-optic strain sensors glued on one of the sample surfaces, based on the solution of the inverse problem. Comparison of the results of calculations of geometric parameters of the defects with the measurement data obtained by the method of ultrasonic flaw detection showed good agreement between them.

Keywords: computer simulation; composite material; defect; delamination; determination of geometrical parameters.

В последние десятилетия композиционные материалы (КМ) стали одними из основных конструкционных материалов, используемых при создании современных деталей машин, механизмов, изделий, которые находят применение не только в авиационной и космической технике, но и в различных отраслях машиностроения, приборостроения, биомедицине и др. [1]. При этом в качестве средства измерения деформаций используют волоконно-оптические датчики (ВОД) на основе брегговских решеток (ВБР) [2 – 4], встроенные непосредственно в КМ и образующие сетку, что открывает возможность измерения деформаций непосредственно в процессе эксплуатации конструкции. К настоящему времени накопленный опыт использования ВБР-датчиков позволяет применять их для непрерывной регистрации деформаций в соответствующих зонах, дискретно расположенных вдоль оптического волокна, как при обслуживании (штатное ТО, ремонт), так и непосредственно во время эксплуатации. Система регистрации и обработки информации обеспечивает возможность записи данных о текущем состоянии труднодоступных и высоконагруженных зон соответствующего элемента конструкции, что может стать основой для оценки накопленного повреждения материала и возможности наступления критического состояния.

Выполненный авторами аналитический обзор публикаций, а также информации, имеющейся в ведущих научно-исследовательских центрах и проектных организациях страны, позволяет сделать вывод о том, что наиболее распространенным структурным дефектом в композитном материале является расслоение [5 – 7]. Данный дефект может возникать в материале на всех стадиях жизненного цикла изделия из КМ, включая производство. Расслоения при эксплуатации изделий из КМ, возникающие вследствие статических перегрузок, усталости, ударных воздействий, оказывают существенное влияние на остаточную прочность и ресурс конструкций.

В основе рассматриваемого в работе способа диагностики дефектов в слоистых КМ лежит оценка изменения поля деформаций, имеющего

место в зоне влияния дефекта. Результаты численного анализа методом конечных элементов (МКЭ) серии типовых краевых задач о напряженно-деформированном состоянии элементов конструкций из КМ показывают, что наличие дефекта типа расслоения вызывает заметное изменение напряженно-деформированного состояния (НДС) в его окрестности. Вышеупомянутые подходы обеспечивают основу при создании интеллектуальных конструкций [8].

Цель исследования, результаты которого представлены в данной статье, — разработка методической и программной основы для комплексного подхода к оценке размеров скрытых дефектов в слоистых композиционных материалах на основе обработки результатов измерений деформаций во встроенных непосредственно в КМ датчиках деформаций.

Методика определения топологии сетки датчиков

Под оптимальной топологией сетки ВОД понимаются величины максимальных размеров шагов сетки, в узлах которой расположены датчики, обеспечивающие возможность получения достаточного по объему и точности массива экспериментальных данных, последующая математическая обработка которых позволяет определить зоны локализации и размеры дефектов различных типов (в первую очередь дефектов типа расслоения в КМ эллиптической формы). Для решения этой задачи разработана методика, алгоритм которой приведен на рис. 1.

После определения оптимального шага ВОД проводят оценку положения дефекта, заключающуюся в следующем. Сначала определяют положение квадрата сетки, в котором расположен дефект. При его поиске исходят из предположения, что сумма эквивалентных напряжений в четырех вершинах этого квадрата будет максимальна по сравнению со значениями в других квадратах. После этого уточняют положение дефекта как координаты «центра тяжести» фигуры, построенной по значениям напряжений в четырех верши-

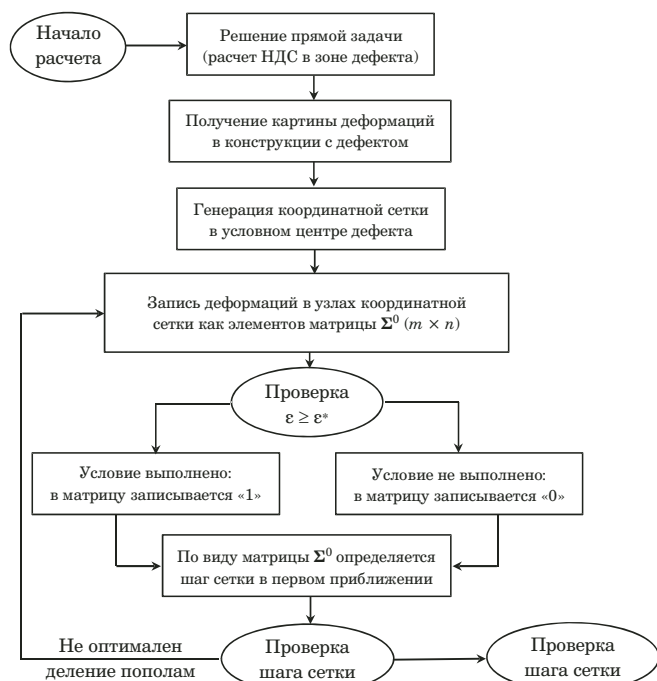


Рис. 1. Схема алгоритма вычисления оптимального шага сетки ВОД (ε — деформация, ε^* — порог чувствительности ВОД)

нах «дефектного» квадрата (при этом напряжения выступают как весовые коэффициенты для вершин). Проведены тестирование алгоритма и расчеты оптимального шага сеток ВОД в зависимости от уровня и вида нагрузок для дефектов расслоения в ряде типовых задач (испытывали образцы КМ четырех стрингерных панелей и сотовых обшивок авиационных конструкций), которые показали, что предложенный алгоритм и соответствующие программы обеспечивают получение результатов с требуемой для практики точностью.

Методика моделирования дефектов

При использовании разрабатываемой методики оценки параметров повреждений натурных объектов в условиях эксплуатации возникает необходимость быстрой и качественной обработки информации, поступающей со множества датчиков, расположенных по всей конструкции. Это приводит к необходимости быстрого и точного решения большого числа краевых задач в процессе эксплуатации объекта по текущей информации, регистрируемой датчиками.

Практическое использование такого подхода требует наличия значительных вычислительных и временных ресурсов. Последнее требование еще в большей степени относится к анализу элементов из КМ, которые создаются индивидуально под каждую зону конструкции с учетом осо-



Рис. 2. Схема алгоритма моделирования и расчета НДС в зоне дефекта (типа расслоения) в КМ с использованием 2D модели

бенности дефекта, что обуславливает огромную вариативность геометрических параметров, укладки волокон.

В связи с этим в рамках исследований разработана методика моделирования НДС в зоне дефекта в КМ, которая позволяет многократно увеличить скорость расчетов задач о НДС конструкции из КМ при сохранении необходимой точности результатов. В предложенном алгоритме (рис. 2) моделирование дефекта типа расслоения, характеризуемого локальным нарушением связей между слоями КМ и возникновением границы раздела (полости) между двумя слоями, проводится следующим образом. Бездефектная область КМ моделируется оболочечными конечными элементами, для которых указывается весь набор монослоев КМ (имеется N слоев). В дефектной области задается контур дефекта и создаются две пространственно-совпадающие поверхности (обозначаемые как «*bot*» и «*top*») с едиными по контуру границами, через которые они «пристыковываются» к бездефектной области. Обе поверхности также разбиваются оболочечными слоистыми элементами, но одна поверхность

имеет набор из N_{bot} слоев, лежащих ниже границы раздела, а другая поверхность — N_{top} слоев, расположенных выше; соответственно, $N_{bot} + N_{top} = N$. На границе раздела также можно ввести контактную группу, а вдоль контура дефекта — когезионные элементы. Посредством соответствующего задания плоскости приведения узловых сил и перемещений для двух групп слоев («*bot*» и «*top*») удастся учесть взаимное их расположение по толщине, несмотря на то, что моделирующие их элементы геометрически лежат в одной плоскости модели (соответственно, вся КЭ-модель является плоской). Заметим, что предложенный подход моделирования расслоения, в частности, может быть применен к моделированию «выпучивания», т.е. позволяет учитывать локальную потерю устойчивости отслоившейся группы слоев (например, N_{bot}), находящихся в условиях сжимающих напряжений. В зависимости от вида нагружения и учета симметрии на контурах пластины могут накладываться ограничения линейных и угловых перемещений.

Главная особенность предлагаемой концепции моделирования дефектных элементов КМ с расслоением заключается в использовании оболочечных композитных элементов (плоского четырехузлового оболочечного КЭ с шестью степенями свободы в каждом узле и опциями слоистого композиционного материала типа Shell181 в среде ANSYS) вместо объемных композитных элементов (например, Solid186 — двенадцатиузловый КЭ с тремя степенями свободы в каждом). Это дает возможность существенно снизить вычислительные ресурсы, сохраняя точность моделирования деформированного состояния в зоне дефекта, и расширить возможности приложения нагрузок, что позволяет использовать 2D-элементы в более широком спектре задач и расчетов.

Как показывают результаты рассмотренных модельных задач, предложенный подход и алгоритм сведения трехмерной задачи о НДС в зоне дефекта типа расслоения в многослойном КМ к 2D-задаче обеспечивают возможность существенного (на порядок) снижения требований к вычислительным ресурсам (или временных затрат). Заметим, что при увеличении количества слоев многослойного КМ время расчета задачи с использованием 3D-модели будет увеличиваться, в то время как при использовании 2D-модели — оставаться неизменным.

Результаты решения рассмотренных модельных задач [9], а также имеющийся опыт расчетов ряда других практических задач показали высокую эффективность использования данного подхода для оценки влияния дефекта на НДС для дальнейшего его использования в рамках системы мониторинга состояния конструкции. Отме-

тим, что существенно неоднородное и вместе с тем весьма характерное распределение деформаций в зоне дефекта позволяет говорить о потенциальной возможности детектирования появления и расчета параметров дефекта типа расслоения по величинам деформаций, регистрируемых современными экспериментальными методами.

Определение параметров дефекта на основе обработки результатов измерений деформаций

Геометрические параметры дефекта, т.е. оси эллипса a и b , определяли по зарегистрированным с помощью сетки ВОД деформациям на основе методики решения обратных задач, предложенной в работах [9 – 12] и основанной на решении задачи минимизации расхождения между $\mathbf{e}^*$ и $\mathbf{e}$, где $\mathbf{e}$ — вектор деформационных откликов, а $\mathbf{e}^*$ — вектор искомых параметров.

Методика реализована в виде вычислительного комплекса (БК), состоящего из ряда макросов для ПК ANSYS и программ с графическим интерфейсом для ПК MATLAB, которые в совокупности образуют единый программный продукт. Разработанные алгоритмы обладают значительной универсальностью, что обеспечило успешное применение БК для решения задачи идентификации параметров дефекта. Привлечение двух программных сред связано с тем, что по возможностям математической обработки данных и их визуализации APDL в среде ANSYS значительно уступает среде MATLAB. В последней, кроме того, имеется возможность создания интерактивных приложений с графическим интерфейсом.

Работа с вычислительным комплексом базируется на использовании управляющих программ, разработанных в среде MATLAB и имеющих графический (GUI) интерфейс. Среди прочих это программы:

- сбора экспериментальной информации (ПСЭИ);

- решения прямой задачи (ПРПЗ);

- формирования банка откликов (ПФБО);

- решения обратной задачи (ПРОЗ), включая оценку устойчивости решения.

Программа ПСЭИ позволяет непосредственно на загруженных в компьютер картинах деформационных полей (или картах расположения датчиков) на объекте интерактивно формировать массивы данных $\mathbf{e}_i^*$ в произвольных точках измерений и привязывать их к соответствующей КЭ-модели. Программа обладает развитыми возможностями построения сплайновых линий (аналогов интерференционных полос), генерации то-

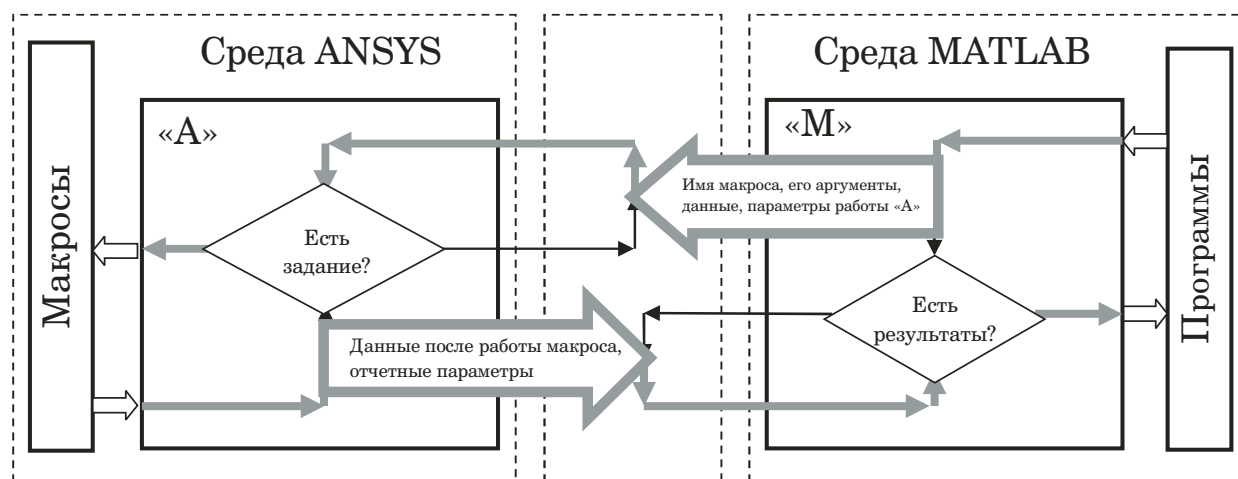


Рис. 3. Принципиальная схема взаимодействия ПК ANSYS и ПК MATLAB при совместном решении общей задачи

чек измерения (массивов точек), управления примитивами и пр.

Программа ПРПЗ, предназначенная для моделирования НДС в КМ, обеспечивает поэтапный контроль построения КЭ-модели, расчет общего НДС, представление и сохранение полей деформационных откликов, а также позволяет проводить процедуру «численного моделирования экспериментальных данных», когда величины деформационных откликов ϵ_i^* автоматически определяются на основе расчетов НДС.

Программа ПФБО предназначена для накопления информации об НДС при определенных заданных значениях искомых параметров P_j и формирования банка откликов в соответствии с принятой структурой.

Программа ПРОЗ обеспечивает контроль и визуализацию решения обратной задачи согласно предложенному в работе подходу, а также позволяет определять разброс решений (P_j) при вариации различных факторов (погрешности данных экспериментов, геометрии области, начальных оценок искомых параметров P_j и др.) для анализа их влияния на устойчивость и точность решения.

Таким образом, функциональные возможности указанных программ в совокупности охватывают все этапы математической обработки экспериментальной информации в целях определения искомых параметров, а также позволяют проводить полноценный численный эксперимент от этапа постановки до проверки адекватности полученного решения.

Решение краевых задач механики деформированного твердого тела в одном ПК (ANSYS) и реализация различных математических алгоритмов и процедур обработки данных — в другом ПК (MATLAB) стало возможным благодаря разработке специального алгоритма (рис. 3) и напи-

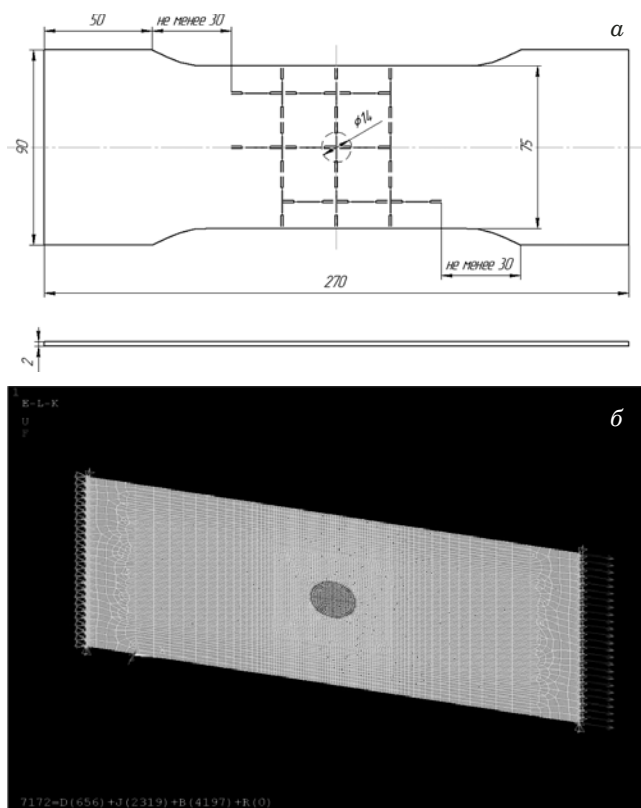


Рис. 4. Эскиз образца с установленными ВОД (а) и схема его конечно-элементной модели (б)

сания соответствующих программ («А» и «М»), осуществляющих совместный непрерывный обмен данными между указанными программными комплексами. В предложенном варианте взаимодействия между программными комплексами функции распределяются следующим образом: MATLAB является управляющей средой, вырабатывающей команды и данные для ANSYS и принимающей от него результаты расчета для дальнейшей обработки и (или) выработки новых команд и данных. В данном случае ANSYS являет-

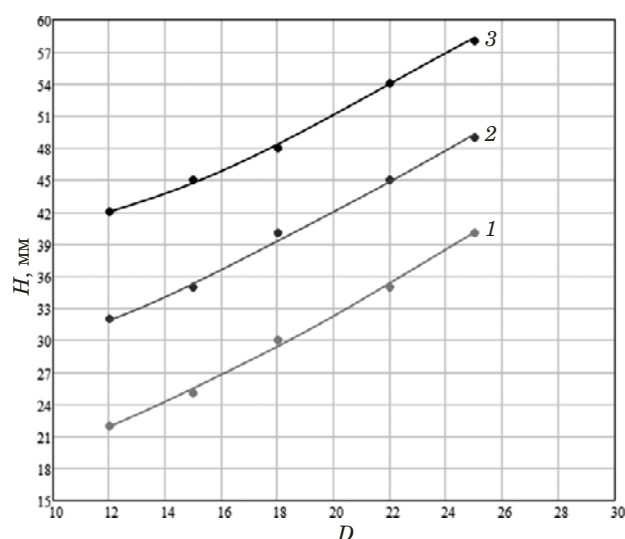


Рис. 5. Зависимость шага сетки H от характерного размера дефекта D : 1 – 3 соответствуют нагрузке, равной 5, 10, 15 кН

ся расчетным модулем, в котором реализована основная краевая задача.

В разработанном вычислительном комплексе процедура взаимодействия выполняется (используется) при формировании банка откликов (БО) и наполнении протокола измерений (ПИ) данными об откликах в точках измерений, полученными расчетным путем (имитация экспериментальных данных). Это позволяет существенно уменьшить трудоемкость решения поставленной задачи, поскольку расчет проводится полностью в автоматическом режиме, исключая необходимость «ручной» обработки, формирования и записи данных расчетов при каждом варианте значений параметров P_j .

Экспериментальное исследование

Экспериментальное исследование процесса развития внутреннего дефекта типа расслоения проводили на плоском образце из КМ (рис. 4, а). Материал образца — слоистый композит, состоящий из 10 слоев толщиной 0,2 мм с укладкой [45/–45/0/90/0], симметричной относительно середины образца. В образце путем наклейки специальной пленки с антиадгезионными свойствами создавался исходный дефект в виде круга диаметром 14 мм, расположенного между пятым и шестым слоями. Образец подвергали циклическому растяжению осевой силой $F_{\max} = 5$ кН, коэффициент асимметрии цикла $r = -1$.

Для расчета НДС образца с дефектом (результаты которого использовали для определения оптимального шага сетки ВОД и оценки изменения размеров дефекта в процессе испытаний образца) использовали КЭ-модель, схема

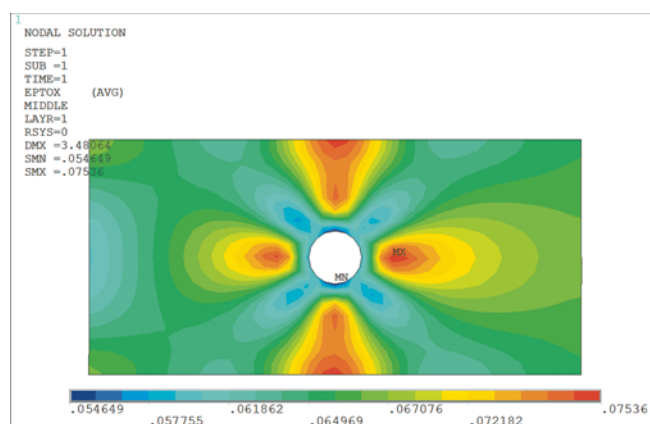


Рис. 6. Неоднородность поля деформаций, вызванная дефектом (зона над и под дефектом исключена из отображения)

которой представлена на рис. 4, б. Моделирование дефекта проводили с помощью изложенного выше методического подхода с применением двухмерных конечных элементов. На КЭ-модели в центре находится зона дефекта, вокруг которого задана сгущенная регулярная сетка; на удалении от зоны дефекта — укрупненная регулярная сетка, а зоны элементарного образца, находящиеся в захватах, разбиты нерегулярной сеткой.

На одну из поверхностей образца наклеивали ВОД чувствительностью 10^{-5} (в величинах деформаций), база датчиков $l = 10$ мм. Полученные на основе разработанной авторами методики зависимости шага сетки датчиков от размера указанного дефекта и величины нагрузки представлены на рис. 5.

Из приведенных на рис. 5 результатов следует, что для принятых размеров исходного дефекта и величины нагрузки величина оптимального шага сетки составляет 25 мм.

Полученное на основе расчета распределение деформаций в зоне исходного дефекта в образце, характеризующее связанную с влиянием расслоения неоднородность поля деформаций, представлено на рис. 6.

Перед началом испытаний проведен ультразвуковой контроль, который подтвердил, что размер дефекта составил $\sim 14,0$ мм в продольном и поперечном направлениях.

В процессе циклических испытаний осуществлены три остановки (после $N_1 = 790\,000$, $N_2 = 1\,065\,000$ и $N_3 = 1\,370\,000$ циклов), во время которых наряду с регистрацией деформаций проводили измерения осей a и b дефекта. При дальнейшем увеличении числа циклов нагружения ($N_k > N_3$) образец начал разрушаться и эксперимент был прекращен.

В табл. 1 представлены результаты измерений деформаций образца в узлах сетки ВОД

после N_3 циклов, а также величины деформаций, полученные расчетным путем. Кроме того, здесь же приведены относительные отклонения экспериментальных значений деформаций от расчетных:

$$\delta = \frac{|\varepsilon_i^{\text{расч}} - \varepsilon_i^{\text{эксп}}|}{\varepsilon_i^{\text{эксп}}} \cdot 100\%, i = x, y.$$

Из табл. 1 следует, что отклонения деформаций для большинства датчиков не превышают 5 %, что позволяет сделать вывод о согласованности результатов расчетов на основе МКЭ с реальным деформированным состоянием. Вместе с тем следует отметить, что в ходе эксперимента несколько датчиков вышли из строя, что, по-видимому, связано с их отслаиванием в условиях циклического нагружения. Кроме того, отклонения показаний нескольких датчиков от расчетных значений превысили величину $\bar{\delta} = 10$ %. С учетом этого для решения основной задачи — определения размеров дефекта — использовали только результаты измерений деформаций датчиков, в которых $\delta < \bar{\delta}$. Заметим также, что поле деформаций в зоне, расположенной в непосредственной близости от дефекта, имеет достаточно высокий градиент, что приводит к дополнительной погрешности результатов измерений, связанной с весьма большой базой датчиков (10 мм), которые регистрируют осредненные величины.

Основные результаты исследования приведены в табл. 2, где представлены величины a^* , b^* , полученные ультразвуковым методом, а также значения a , b , найденные на основе математической обработки результатов измерений деформаций на основе изложенной выше методики и соответствующей программы. Видно, что при малых изменениях величин дефектов по сравнению с их исходными размерами погрешности определения их геометрических параметров составляют < 20 %. Столь значительную (но вполне приемлемую с точки зрения практики) погрешность можно объяснить тем, что при малых величинах деформационного отклика велика относительная погрешность измерений. С ростом размеров дефекта уровень деформационного отклика повышается, о чем свидетельствует весьма низкая погрешность определения максимального размера дефекта $\Delta b = 4,8$ %.

Таким образом, при циклическом нагружении образца сопоставление результатов численной оценки роста размеров дефекта, полученных на основе математической обработки данных, зарегистрированных с помощью ВОД, с результатами измерений размеров дефектов ультразвуковым методом показало их хорошее соответствие.

Следующим этапом развития исследований планируется применение разработанных методик и программ для оценки развития дефектов в элементах конструкций авиационной техники из

Таблица 1. Значения расчетных и экспериментальных деформаций в узлах сетки ВОД после $N = N_3 = 1\,370\,000$ циклов (дефект $a = 15,2$ мм, $b = 17,0$ мм)

№ ВОД	ε_x			№ ВОД	ε_y		
	Эксперимент	Расчет	δ , %		Эксперимент	Расчет	δ , %
1	—	0,0611		10	–0,0181	–0,0149	21,6
2	0,0648	0,0623	3,9	11	–0,0173	–0,0155	11,5
3	0,0545	0,0632	13,7	12	–0,0170	–0,0151	12,7
4	—	0,0647		13	–0,0159	–0,0162	1,6
5	0,0597	0,0631	5,3	14	—	–0,0189	
6	—	0,598		15	–0,0168	–0,0141	18,5
7	0,0599	0,0614	2,6	16	–0,0162	–0,0146	11,2
8	0,0444	0,5913	24,8	17	–0,0152	–0,0143	5,8
9	—	0,0621		18	–0,0209	–0,0219	4,9

Таблица 2. Основные результаты исследования

N , циклов	a^* , b^* , мм (эксперимент)		Число ТИ ($N_{\text{ex}} + N_{\text{ey}}$)	a , b , мм (расчет)		Относительная погрешность	
	a^* , мм	b^* , мм		a , мм	b , мм	Δa , %	Δb , %
N_1	14,5	15,5	14 (7 + 7)	17,20	18,52	18,6	19,5
N_2	15,2	16,0	8 (3 + 5)	17,28	18,91	13,7	18,2
N_3	15,2	17,0	7 (1 + 6)	16,77	17,81	10,4	4,8

слоистых КМ с встроенной сеткой ВОД при циклических испытаниях в лабораторных условиях.

Следует заметить, что в случаях развития дефектов в зонах конструкций, для которых имеет место существенно неоднородное НДС, корректное решение задачи идентификации дефекта на основе математической обработки данных о деформациях в узлах сетки может существенно усложниться с точки зрения необходимого объема и точности экспериментальной информации (которые не всегда могут быть практически достижимы). С другой стороны, используемый подход к решению задачи оценки размеров дефекта не имеет принципиальных ограничений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернышев С. Л. Новый этап применения композиционных материалов в авиастроении / Проблемы машиностроения и автоматизации. 2013. № 1. С. 3 – 10.
2. Каблов Е. Н., Сиваков Д. В., Гуляев И. Н., Сорочкин К. В., Федотов М. Ю., Дианов Е. М., Васильев С. А., Медведков О. И. Применение оптического волокна в качестве датчиков деформации в полимерных композиционных материалах / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 3. С. 10 – 15.
3. Davis C., Tejedor S., Grabovac I., Kopezyk J. and Ravis T. High-Strain Fiber Bragg Gratings for Structural Fatigue Testing of Military Aircraft / Photonic Sensors. 2012. Vol. 2. N 3. P. 215 – 224.
4. Di Sante R. Fibre Optic Sensors for Structural Health Monitoring of Aircraft Composite Structures: Recent Advances and Applications / Sensors. 2015. N 15. P. 18666 – 18713.
5. Полилов А. Н. Экспериментальная механика композитов. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. — 375 с.
6. Черепанов Г. П. Механика разрушения композиционных материалов. — М.: Наука, 1983. — 296 с.
7. Справочник по композиционным материалам. В 2-х кн. / Под ред. Дж. Любина, Б. Э. Геллера. — М.: Машиностроение, 1988. — 896 с.
8. Матвиенко Ю. Г. Тенденции нелинейной механики разрушения в проблемах машиностроения. — М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2015. — 56 с.
9. Урнев А. С., Чернятин А. С., Матвиенко Ю. Г., Разумовский И. А. Моделирование трещиноподобных дефектов в слоистой композитной конструкции / Машиностроение и инженерное образование. 2017. № 3(52). С. 64 – 72.
10. Чернятин А. С., Разумовский И. А. Комплексный анализ элементов конструкций с поверхностными трещинами / Машиностроение и инженерное образование. 2011. № 1. С. 66 – 76.
11. Chernyatin A. S., Razumovskii I. A. Methodology and software package for assessment of stress-strain state parameters of full-scale structures and its application to a study of loading level, defect rate, and residual stress level in elements of NPP equipment / Strength of materials. 2013. Vol. 45. Issue 4. P. 506 – 511.
12. Разумовский И. А., Чернятин А. С., Фомин А. В. Экспериментально-расчетные методы определения напряженно-деформированного состояния элементов конструкций / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 10. С. 57 – 65.

REFERENCES

1. Chernyshev S. L. New stage of application of composite materials in aircraft manufacturing / Probl. Mashinostr. Avtom. 2013. N 1. P. 3 – 10 [in Russian].
2. Kablov E. N., Sivakov D. V., Gulyaev I. N., Sorokin K. V., Fedotov M. Yu., Dianov E. M., Vasiliev S. A., Medvedkov O. I. Application of optical fiber as strain sensors in polymer composite materials / Vse Mater. Éntsikloped. Sprav. 2010. N 3. P. 10 – 15 [in Russian].
3. Davis C., Tejedor S., Grabovac I., Kopezyk J. and Ravis T. High-Strain Fiber Bragg Gratings for Structural Fatigue Testing of Military Aircraft / Photonic Sensors. 2012. Vol. 2. N 3. P. 215 – 224.
4. Di Sante R. Fibre Optic Sensors for Structural Health Monitoring of Aircraft Composite Structures: Recent Advances and Applications / Sensors. 2015. N 15. P. 18666 – 18713.
5. Polilov A. N. Experimental Mechanics of Composites. — Moscow: Izd. MG TU im. N. É. Bauman, 2015. — 375 p. [in Russian].
6. Cherepanov G. P. Fracture mechanics of composite materials. — Moscow: Nauka, 1983. — 296 p. [in Russian].
7. Lubin G. Handbook of composites. — Springer US, 1982. — 786 p. [in Russian].
8. Matvienko Yu. G. Trends in nonlinear fracture mechanics in mechanical engineering problems. — Moscow – Izhevsk: Inst. Komp'yuternykh Issl., 2015. — 56 p. [in Russian].
9. Urnev A. S., Chernyatin A. S., Matvienko Yu. G., Razumovsky I. A. Computer simulation of crack-like defects in the laminated composite material / Mashinostr. Inzh. Obrazov. 2017. N 3(52). P. 64 – 72 [in Russian].
10. Chernyatin A. S., Razumovskii I. A. Complex analysis of constructions' elements with surface cracks / Mashinostr. Inzh. Obrazov. 2011. N 1. P. 66 – 76 [in Russian].
11. Chernyatin A. S., Razumovskii I. A. Methodology and software package for assessment of stress-strain state parameters of full-scale structures and its application to a study of loading level, defect rate, and residual stress level in elements of NPP equipment / Strength of materials. 2013. Vol. 45. Issue 4. P. 506 – 511.
12. Razumovskii I. A., Chernyatin A. S., Fomin A. V. Experimental and computational methods for determining the stress-strain state of structural elements / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 10. P. 57 – 65 [in Russian].

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

Compliance verification.
Laboratory accreditation

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-67-78

ПРИМЕНЕНИЕ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ПРЕПАРАТОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

© **Дмитрий Владимирович Назаренко, Игорь Александрович Родин,
Олег Алексеевич Шпигун**

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия;
e-mail: dmitro.nazarenko@gmail.com

Статья поступила 5 июня 2018 г.

Несмотря на то что объем мирового рынка лекарственных растений составляет сотни миллиардов долларов, государственный контроль за качеством подобных препаратов в большинстве стран мира практически отсутствует. Отчасти это объясняется сложным составом растительного сырья: традиционная аналитическая методология основана на применении стандартных образцов сравнения для каждого определяемого вещества. При этом препараты на основе лекарственных растений могут содержать десятки и сотни физиологически активных компонентов. Выделение данных соединений в чистом виде на практике осуществляют с помощью препаративной хроматографии, что приводит к их высокой стоимости. Более того, варьирование химического состава растительных препаратов в зависимости от географического происхождения сырья делает мало-реальным установление строгих диапазонов допустимых содержаний для всех физиологически активных компонентов. Совокупность вышеперечисленных факторов ограничивает возможности использования традиционных подходов к анализу, требующих строгой стандартизации, списка соединений для каждого типа растения, уровней содержаний и наличия стандартных образцов сравнения. Это привело к исследованию возможностей внедрения различных математических подходов как вспомогательной методологии. В отличие от традиционной методологии, подходы с использованием машинного обучения основаны на правильном сборе выборок данных. В такой выборке должны присутствовать группы образцов, отвечающие состояниям объекта, которые должен будет различить разрабатываемый алгоритм: аутентичный/поддельный, чистый/содержащий примеси, действенный/не содержащий определенного уровня активных компонентов и т.д. Данный обзор посвящен рассмотрению приложения машинного обучения к задачам химического анализа и производственного контроля сырья лекарственных растений и препаратов на его основе за последние 15 лет.

Ключевые слова: машинное обучение; лекарственные растения; производственный и технологический контроль; фармакология; аналитическая химия.

THE USE OF MACHINE LEARNING IN THE ANALYTICAL CONTROL OF THE PREPARATIONS OF MEDICINAL PLANTS

© **Dmitry V. Nazarenko, Igor A. Rodin, Oleg A. Shpigun**

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia;
e-mail: dmitro.nazarenko@gmail.com

Submitted June 5, 2018.

Despite the fact that the global market for medicinal plants amounts to hundreds of billions of dollars, there is almost no government control over the quality of such pharmaceuticals in most countries of the world. This is partly attributed to the complex composition of plant materials: traditional analytical

methodology is based on the use of standard reference samples for each analyte. In this case, preparations based on medicinal plants may contain tens and hundreds of physiologically active components. Isolation of those compounds in a pure form in practice is carried out using preparative chromatography, which leads to their high cost. Moreover, varying of the chemical composition of the medicinal plants depending on the geographical origin of the raw materials interfere with prescribing strict ranges of permissible contents for all physiologically active components. Combination of the above factors limits the possibilities of using traditional approaches to analysis, requiring strict standardization, the list of compounds for each type of plant, levels of contents and the availability of the reference materials and standards of comparison. This led to the study of the possibility of introducing various mathematical approaches as an auxiliary methodology. Unlike traditional methodologies, machine learning approaches are based on the correct collection of the data samples. Such a sample should contain groups of the samples that correspond to the states of the object which the developed algorithm must distinguish: authentic/fake, pure/containing impurities, effective/not containing a certain level of active components, etc. This review is devoted to consideration of the application of machine learning technique to the problems of chemical analysis and production control of raw materials of medicinal plants and preparations on their base for the last 15 years.

Keywords: machine learning; medicinal plants; production and technological control; pharmacology; analytical chemistry.

Лекарственные растения представляют практически неисчерпаемый источник для поиска новых физиологически активных веществ, пригодных для медицинского использования [1, 2]. По разным оценкам доля новых лекарственных препаратов, в той или иной мере основанных на соединениях растительного происхождения, составляет от 20 до 60 %. Тем не менее большинство современных фармацевтических препаратов содержит в своем составе только 1 – 2 индивидуальных действующих вещества, по которым были проведены регламентированные клинические испытания. Контроль качества подобных препаратов почти всегда представляет собой определение действующего вещества в лекарственной форме методом внешнего стандарта, а также контроль небольшого числа известных побочных продуктов или примесей. По сравнению с этим контроль качества лекарственных препаратов на основе частей растений или растительных экстрактов, содержащих от десятков до сотен соединений, многие из которых обладают той или иной физиологической активностью, представляет собой гораздо более сложную задачу [3 – 6]. Во-первых, одновременное определение большого числа соединений требует использования большого числа дорогостоящих стандартных образцов, во-вторых, нет четких критериев того, какие уровни содержания тех или иных соединений в растениях устанавливать как допустимые [7]. В дополнение к этому необходимо принимать в расчет трудность проведения и однозначной интерпретации результатов клинических исследований для сложных по составу растительных препаратов [8].

Вышеперечисленные сложности ограничивают и нормативное регулирование лекарственных препаратов на растительной основе. В большинстве стран мира, в том числе, США, Европейском

Союзе и СНГ, вплоть до сегодняшнего дня отсутствует строгая регламентация подобных препаратов [9, 10], при том что объем их рынка составляет десятки миллиардов долларов только для развитых стран [11, 12]. А для большей части населения планеты лекарственные растения вообще являются одним из немногих или даже единственным доступным источником лекарственных средств [13, 14]. Весьма выгодно в этом направлении выделяются работы китайских ученых, так как фармакология Китая стремится интегрировать традиционные препараты на основе лекарственных растений в русло современной медицины [15]. Поэтому несмотря на препятствия и трудности процесса интеграции растительных препаратов в систему научной фармакологии, в настоящее время ведется множество исследований, посвященных как клиническим испытаниям, так и разработке методик и подходов для контроля качества лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе [16 – 18].

Одним из наиболее популярных направлений в данной области является совместное использование методов аналитической химии и машинного обучения для создания эффективных и недорогих методов контроля качества препаратов сложного состава [19 – 23].

В настоящем обзоре рассмотрены работы в данном направлении, опубликованные за 15-летний период, особое внимание уделено исследованиям за последние пять лет.

Обучение без учителя

Машинное обучение представляет собой раздел науки на стыке математики и программирования, который охватывает создание и применение алгоритмов, способных решать различные задачи без четких заранее прописанных инструк-

ций [24]. Обучение без учителя — раздел машинного обучения, посвященный анализу данных, для которых отсутствует какая-либо входная информация об их внутренней структуре. На вход алгоритму подается выборка данных, в которой он пытается выявить какие-либо закономерности, например, поделить выборку на группы схожих между собой объектов, провести ранжирование и т. п. Наиболее известными и широко применяемыми алгоритмами обучения без учителя в хемометрике являются иерархический кластерный анализ (*HCA*, Hierarchical Clustering Analysis) [25] и метод главных компонент (*PCA*, Principal Component Analysis) [26]. Несмотря на то что на практике использование методов обучения без учителя в основном ограничено предварительными этапами анализа структуры выборки, имеет смысл кратко рассмотреть их приложение в исследованиях.

PCA и HCA

Классический метод обучения без учителя — иерархический кластерный анализ. В *HCA*, имея выборку из N объектов, осуществляют следующие шаги.

1. Каждому объекту назначается кластер, таким образом, при N объектах в начале имеется N кластеров. Рассчитывают расстояния между кластерами как расстояния между объектами, которые в них содержатся.

2. Находят наиболее близкую пару кластеров и объединяют их в один. Таким образом, остается $N - 1$ кластеров.

3. Рассчитывают расстояние между новым кластером и каждым из оставшихся.

4. Повторяют шаги 2 и 3, пока все объекты не окажутся в одном кластере размера N .

В итоге данной процедуры получают иерархическое дерево, отражающее близость объектов выборки друг к другу. Его анализ позволяет выявлять группы похожих между собой и отличных от остальных объектов. Так как критерием близости кластеров в процессе объединения является расстояние, выбор способа его измерения составляет важный аспект применения кластеризации. Не существует универсальных критериев и рекомендаций по выбору метрик расстояния, однако чаще всего применяют Евклидово расстояние или расстояние Махаланобиса [27].

Типичный пример использования *HCA* приведен в работе [28], где иерархический кластерный анализ применяли к данным химического анализа корней женьшеня методами молекулярной спектроскопии. Спектры в ближней инфракрасной области (БИК) в диапазоне 12 000 –

4000 см^{-1} , ИК-спектры диффузного отражения в диапазоне 4000 – 400 см^{-1} и спектры комбинационного рассеяния в диапазоне 3700 – 100 см^{-1} использовали для дифференциации трех типов женьшеня (*Radix ginseng*, *Radix ginseng rubra* и *Radix panacis quinquefolii*) и двух типов псевдоженьшеня (*Radix codonopsis* и *Radix platycodi*). В результате применения кластеризации ко вторым производным спектров данные были разделены на четыре кластера: три из них соответствовали трем типам женьшеня, в четвертый кластер попали образцы псевдоженьшеней. Простота, скорость и неразрушающий анализ позволили авторам сделать вывод о конкурентоспособности их методологии по отношению к традиционным и хроматографическим методам анализа. Аналогичный подход с использованием ИК-спектроскопии в диапазоне 4000 – 400 см^{-1} применяли для дифференциации образцов листьев растений трех различных семейств: Ranunculaceae, Plumbaginaceae и Leguminosae [5]. Листья растений измельчали с использованием жидкого азота и прессовали с KBr. Благодаря различиям в липидном метаболизме и содержании углеводов, а также различным конформациям белков листьев, кластеризация показала надежное разделение для листьев различных видов по трем кластерам рассматриваемых родов. Было также обнаружено устойчивое разделение образцов внутри вида по признаку места сбора.

Интересно также обратиться к случаям специального проведения кластеризации выборок образцов различного географического происхождения. Отличные друг от друга климатические условия произрастания приводят к значительным отличиям в химическом составе растений и, соответственно, определяют их различную пригодность как сырья для производства лекарственных препаратов. Этим обусловлено значительное количество работ по применению машинного обучения для установления происхождения сырья. Так, в работе [29] проводили неразрушающий анализ плодов форзиции с использованием БИК-спектроскопии: 133 образца плодов, собранных в трех провинциях Китая, подвергли иерархической кластеризации с использованием вторых производных ИК-спектров и сглаживания Норриса. Несмотря на то что большая часть спектров была корректно разнесена по трем кластерам, часть выборки оказалась не в «своих» кластерах. В работе [30] *HCA* использовали для рассмотрения различий в химическом составе образцов черного перца, а в работе [31] — для сравнения образцов *Gentiana rigescens*, подвергнутых различной технологической обработке. Приведенные примеры иллюстрируют достоинства

кластерного анализа: с его помощью можно быстро и достоверно оценить, насколько тот или иной метод анализа позволяет разделить различные объекты в соответствии с признаками, которые важны аналитику. Другими словами, кластерный анализ выявляет, содержат ли поданные на вход данные аналитическую информацию, необходимую, чтобы дать ответ о целевых признаках объекта.

Другим важным методом обучения без учителя является метод главных компонент. Он относится к проекционным методам и традиционно применяется как метод понижения размерности данных [32]. *PCA* отчасти схож с кластеризацией, так как позволяет обнаружить закономерности и группировки в данных без какой-либо предварительной информации о состояниях объектов в выборке. С математической точки зрения *PCA* представляет собой проекцию пространства данных в новое пространство меньшей размерности, обладающее определенными свойствами.

В качестве примера использования *PCA* для видовой дискриминации можно привести работу [33], где с помощью БИК-спектроскопии анализировали кору двух видов рода *Phellodendron*. Оба данных вида используются в традиционной китайской медицине под одним названием. На основании сравнения полученных спектров авторы выбрали диапазон от 4082 до 4545 см⁻¹ для преобразования посредством *PCA*. Выбранный диапазон позволил получить полностью корректное разделение образцов по двум классам. В работе [34] описано применение данных ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ-УФ для видовой дискриминации афродизиаков из Бразилии. ЯМР-спектроскопию под «магическим» углом использовали для анализа различий четырех разновидностей *Hancornia speciosa* методами *PCA* и *HCA* [35]. В аналогичном исследовании *PCA* использовали для дифференциации 26 образцов корней пяти видов растений рода *Angelica* [36]. При схожих названиях данные растения обладают различным составом и характеризуются разными физиологическими эффектами при приеме, поэтому их корректная дифференциация — важная аналитическая задача. С использованием фильтра Савцкого – Голея получали вторые производные спектров для последующего *PCA*. Проекция *PCA* на двумерную плоскость показала наличие пяти явных кластеров образцов. Наибольший вклад в нагрузки *PCA* внес диапазон 1600 – 900 см⁻¹. В работе [37] *PCA* использовали для идентификации препаратов «сырого» и обработанного различными способами *Rheum rhabarbarum* на основе данных ВЭЖХ-МС высокого разрешения. Проводили также *PCA* данных ВЭЖХ-

МС определения 17 лимонноидов для дискриминации различных частей плода *Xylocarpus granatum* [38].

Популярно также использование методов обучения без учителя для хемотаксономических исследований, в том числе, для подтверждения данных генетического анализа. Так, в работе [39] с использованием ИК-спектроскопии и ультра-высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (УВЭЖХ-МС) проводили хемотаксономический анализ 70 образцов, принадлежащих 9 видам рода *Paris*. Применение *PCA* к данным ИК-спектроскопии позволило увидеть явное разделение на три группы, состоящие из пяти, трех и одного вида, что было подтверждено после рассмотрения химического состава экстрактов по данным хромато-масс-спектрометрического анализа. *PCA* также показал наличие явных различий внутри группы из трех видов, что позволило различить их на основе только ИК-спектроскопических данных. Хемотаксономическое исследование 9 видов семейства *Gentianaceae* с применением *PCA* к данным ВЭЖХ-МС и ИК-спектроскопического анализа описано в работе [40]. В работе [41] *PCA* использовали для поиска корреляций в содержании 8 вторичных метаболитов между образцами 17 видов *Hipericum*, а в работе [42] — для рассмотрения различий между пятью видами широко используемых лекарственных ароматических растений. Работа [43] была посвящена видовой идентификации *Actaea racemosa* на основе *PCA* как способа определения поддельных препаратов.

Интересно обратиться также к работе [44], где авторы использовали ИК-спектроскопию нарушенного полного внутреннего отражения и классический вариант ИК-спектроскопии пропускания для анализа 813 образцов цветочной пыльцы, принадлежащей 300 видам растений. Для анализа полученного массива данных был применен как иерархический кластерный анализ, так и *PCA*. Оба метода использовали для анализа вариаций содержания питательных веществ в пыльце (в особенности — триглицеридов и белков), рассмотрения различий стратегий опыления, межвидовых и межклассовых различий. По итогам анализа данных с использованием *PCA* и *HCA* был сделан вывод о необходимости включать также мужскую пыльцу в состав выборки для экологических и эволюционных исследований. *PCA* и *HCA* также использовали совместно для видовой дискриминации летучих масел различных лекарственных растений, произрастающих в Турции [45], видов *Ficus* [46] и *Coptidis* [47], подвидов *Eugenia uniflora* L. [48],

а также для дискриминации образцов имбиря по региону произрастания [49]. В работе [50] *PCA* и *HCA* применяли для оценки качества 30 образцов *Curcuma longa* на основе данных УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а в работе [51] — для оценки корреляции антиоксидантной активности и данных ВЭЖХ-УФ анализа образцов *Matricaria chamomilla*. По идентичной схеме *PCA* также проводили для определения возраста образцов *Gentiana rigescens* [52] и образцов рода *Dendrobium* [53]. Наряду с этим можно отметить использование *PCA* в процессе разработки экстракционного метода для получения репрезентативного профиля растений вида *Eurycoma longifolia* [54].

Таким образом, в хеометрике методы обучения без учителя оказываются наиболее полезны для поиска различных закономерностей в массивах данных. Подобные стратегии часто применяются на предварительных стадиях для исследования какого-либо класса объектов и данных. Свойство *PCA* понижать размерность данных часто оказывается удобным для проекции многомерных данных на двумерную или трехмерную поверхность и получения наглядной визуализации объектов внутри исследуемой выборки. Более того, *PCA* иногда служит удобной отправной точкой для дальнейшего использования методов обучения с учителем на данных меньшей размерности [55 – 57].

Безусловно, подобные подходы к анализу выборок и массивов данных не лишены некоторых ограничений. Так, например, *PCA* для матрицы данных проводится таким образом, чтобы отобразить как можно большую часть вариации данных в пространстве меньшей размерности (меньшем числе переменных). Однако важная химическая информация об объектах может содержаться в переменных с малой относительной долей вариации. В таких случаях применение *PCA* может приводить к потере информации, необходимой для корректной дифференциации объектов внутри выборки [58]. Еще один важный нюанс заключается в том, что в случае обнаружения явного разделения данных по группам (кластерам) после применения методов обучения без учителя авторы часто склонны делать выводы о прямой применимости предложенного подхода для дискриминации изучаемых групп объектов. Этот вывод далеко не всегда оправдан, так как многие работы проводятся в условиях очень ограниченных по размеру выборок, вариация внутри которых необязательно отражает реальную ситуацию в генеральной выборке.

Обучение с учителем

Данный раздел машинного обучения включает алгоритмы, которым для решения какой-либо задачи на вход подается заранее размеченная выборка данных. Задачей алгоритма при таком подходе является выработка критериев для подобной разметки. Машинное обучение с учителем можно разделить на два больших класса задач: классификация (идентификация) и регрессия. В случае классификации алгоритм должен идентифицировать принадлежность поданного на вход объекта к одному из заданных классов. Для обучения на вход алгоритма подают уже размеченные данные, где метка класса была предоставлена вручную. Примером в данном случае может служить выборка образцов растений, видовая принадлежность которых была установлена экспертами-ботаниками. Имеющаяся выборка данных делится на обучающую и тестовую в соотношении 70/30 или 80/20 [59]. Алгоритм далее обучается по предоставленной обучающей выборке за счет выявления и обобщения внутренней структуры данных и нахождения ее связей с тем или иным классом. Затем на этапе проверки алгоритму подают на вход данные из тестовой выборки для оценки эффективности рассчитанной модели. Существуют различные стратегии для валидации модели и усреднения разбиений данных [59, 60].

В приложении к растительному сырью и препаратам на основе лекарственных растений такие классы могут быть представлены сырьем различного качества, чистоты или географического происхождения, близкородственными видами и т.п. Практически любая задача аналитического контроля, где требуется принимать решение о соответствии объекта какому-либо критерию по результатам его химического или физико-химического анализа, может быть интерпретирована в терминах машинного обучения. Регрессионная задача аналогична по своей сути задаче классификации, однако вместо меток классов используются значения переменных (чаще всего, концентрации химических соединений), которые необходимо рассчитать по входным данным. Регрессию в хеометрике традиционно используют в случае спектральных данных, например, данных ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Задача классификации

В качестве простого примера можно привести работу по идентификации трех видов рода *Ephedra* на основе данных БИК-спектроскопического

анализа измельченного порошка цельных растений [61]. После предобработки полученного массива ИК-спектры были использованы для построения алгоритма идентификации. Линейный дискриминантный анализ (*LDA*, Linear Discriminant Analysis), Самоорганизующиеся Карты (*SOM*, Self-Organizing Map) и искусственные нейронные сети с обратным распространением ошибки (*BP-ANN*, Back Propagation-Artificial Neural Network) были проверены на применимость для решения данной проблемы. Для *LDA* эффективность рассчитанных моделей колебалась в диапазоне 84 – 92 %, для двух оставшихся методов она была чуть более низкой. В данном примере можно увидеть, что несмотря на относительную простоту вычислительной задачи (малое число классов), авторам не удалось получить высоких показателей правильности идентификации ни для одного из примененных методов. Такая ситуация с высокой вероятностью указывает на то, что подаваемые на вход алгоритмов данные не содержали достаточное для однозначного определения видовой принадлежности количество химической информации. При условии, что авторы не «потеряли» важную информацию в процессе предобработки, можно заключить, что использованный метод анализа непригоден для эффективного решения поставленной задачи. Более успешным применением схожего подхода можно считать работу [62], где проводили классификацию образцов сырья растения *Ganoderma lucidum* по признаку региона произрастания. Методом анализа в данной работе также была БИК-спектроскопия. В качестве данных использовали исходные ИК-спектры и их первые и вторые производные. Применив дискриминантный анализ на основе метода проекции на латентные структуры (*PLS-DA*, Partial Least Square — Discriminant Analysis) [63, 64] и *LDA*, получили значения эффективности на тестовой выборке 100 и 96,6 % соответственно. Вообще дискриминация образцов по признаку географического происхождения является одним из традиционных применений *PLS-DA* в хемометрике. Так, его использовали для классификации образцов, проанализированных методами ЯМР-спектроскопии [65], УФ- [66] и ИК-спектроскопии [67], ГХ-МС [68, 69] и ВЭЖХ-МС [70 – 76], а также спектроскопии комбинационного рассеяния [77]. В другой работе *PLS-DA* и *LDA* применяли уже для дискриминации образцов культивированного и дикого *Ganoderma lucidum* [57]. Аналогичным образом *PLS-DA* проводили для видовой идентификации растений рода *Chrysanthemum* [78]. Данные БИК-спектроскопии 139 образцов (92 для обучающей выборки и 47 для тестовой) трех разных видов

использовали для построения классификационного алгоритма. В работе [79] *PLS* использовали для дифференциации образцов *Panax ginseng* пяти- и шестилетнего возраста на момент сбора, а в работе [80] — для дифференциации образцов *Areca catechu*, экстрагированных разными способами.

Идентификационные алгоритмы на основе *PLS-DA* также использовали для дискриминации видов родов *Chamomile* [81], *Sceletium* [82] и сортов винограда [83]. Совместные данные ВЭЖХ-МС и ЯМР ^1H анализа применяли для определения близкородственных примесных видов в сырье *Harpagophytum procumbens* [84]. Тонкослойную хроматографию в комбинации с *PLS-DA* применяли для дифференциации видов *Agathosma betulina* и *Agathosma crenulata* [85]. Случайный лес (*RF*, Random Forest) [86] и *PLS-DA* использовали для дифференциации настоящих и поддельных образцов масла амазонского растения *Carapa guianensis* методом ИК-спектроскопии [87]. Интересно привести также работу [4], где различные внешние условия для растений симулировались самими исследователями. В качестве данных использовали масс-спектры прямого ввода экстрактов листьев *Pharbitis nil*. Рост растений происходил при различной продолжительности светового дня (шесть вариантов). Метод иерархической кластеризации не привел к успешному разделению групп образцов, поэтому авторы перешли к обучению с учителем. С использованием генетического программирования (*GP*, Genetic Programming) им удалось успешно построить алгоритм, способный устойчиво различать образцы, выращенные при наибольшей продолжительности (одна неделя против двух дней у ближайшей группы) светового дня. Благодаря особенностям генетического программирования также были идентифицированы метаболиты, вносящие наибольший вклад в разницу метаболических профилей при различной длительности светового дня. Таким образом, в данной работе была показана возможность различать физиологические состояния растения на основе экспресс-анализа, причем в том случае, когда метод главных компонент и кластеризация не позволяли увидеть какой-либо «полезной» структуры данных.

Еще один популярный метод классификации объектов — метод опорных векторов (*SVM*, Support Vector Machine) [88]. Принцип *SVM* состоит в разграничении многомерного признакового пространства (вектор данных объекта рассматривается как точка в n -мерном пространстве) на области, соответствующие отдельным классам. После построения модели по обучающей выборке

алгоритм проверяет, в какой области пространства оказывается новый неизвестный объект, и на основании этого приписывает ему класс.

SVM использовали в работе [89] для идентификации 30 экстрактов шести сортов чая (по пять образцов каждого сорта). Отличительной особенностью данной работы является использование ВЭЖХ-УФ анализа для получения выборки химических данных. Данными для классификации служила хроматограмма на длине волны 280 нм после применения различных алгоритмов выравнивания и сглаживания. Применение *PCA* позволило авторам увидеть явные различия в химическом составе, позволяющие отличить каждый сорт чая. Тем не менее величина этих различий оказалась недостаточной для надежного решения поставленной задачи. После применения *SVM* правильность идентификации по некоторым сортам составила не более 80 %. Лучше всего показал себя алгоритм *RF*, при использовании которого правильность идентификаций всех сортов была максимальной.

Более эффективно использовать *SVM* удалось при исследовании хроматографических профилей трех видов корней рода *Curcuma* методами одномерной и двумерной газовой хроматографии, а также ВЭЖХ [90]. В случае одномерной хроматографии *SVM* показал высокую предсказательную эффективность (95 % на тестовых выборках), тогда как в случае двумерной газовой хроматографии его эффективность составила менее 80 %. При использовании объединенных данных ГХ и ВЭЖХ *SVM* показал 100 %-ную правильность предсказания на тестовой выборке. Данная работа иллюстрирует возможность создания высокоэффективного алгоритма при объединении данных различных методов анализа, содержащих комплементарную химическую информацию, даже если индивидуальная эффективность каждого из методов не очень высока.

Интересно отметить работу [56] по дискриминации трех сортов *Panax ginseng* на основе спектрофотометрии и БИК-спектроскопии (376 – 1025 нм). На первом этапе *PCA* применяли для понижения размерности данных, после чего строили классификатор на основе *SVM*. На выборке размером 78 образцов авторам удалось получить 100 %-ную правильность идентификации. С высокой эффективностью *SVM* и *PLS-DA* использовали также для видовой и географической дискриминации грибов семейства *Boletaceae*, комбинируя данные спектрофотометрии и БИК-спектроскопии [91]. С применением неразрушающего анализа (БИК-спектроскопия) и *LDA* была разработана экспрессная методика дифференциации плодов подвидов *Euterpe oleracea*

[92]. Правильность идентификации составила 93,2 % на тестовой выборке. Еще один популярный в хемометрическом анализе метод — *SIMCA* (Soft Independent Modeling of Class Analogy) [93], который является прямым продолжением *PCA* и использует новое линейное пространство, полученное после проекции исходных данных. В этом линейном пространстве определяются границы, в которых наиболее высока вероятность обнаружить образец какого-либо класса. Особенностью данного метода является то, что неизвестный образец может быть размечен классификатором на основе *SIMCA* как принадлежащий одновременно нескольким классам. Метод *SIMCA* весьма популярен в хемометрике и широко используется для решения различных задач [94].

Так, например, *SIMCA* использовали для классификации 140 образцов *Lonicera japonica*, собранных в семи разных провинциях Китая [95]. Для всех образцов были получены БИК-спектры в диапазоне 10 000 – 4000 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹ (1500 точек). Построенный на основе *SIMCA* классификатор обладал 100 %-ной точностью предсказаний в пределах тестовой выборки. В работе [96] *SIMCA* совместно с УФ-спектроскопией использовали для видовой дискриминации 50 образцов рода *Thymus*. Использовали *SIMCA* и *PLS-DA* данных спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения для определения пяти видов лекарственных растений в порошках [97].

Интересно отметить также использование нестандартных математических методов. В работе [98] применили температурно-ограниченные сети каскадных корреляций (*TCCCNs*, Temperature-Constrained Cascade Correlation Networks) для решения бинарной задачи классификации в анализе образцов растений рода *Rheum* методом БИК-спектроскопии. Из 52 образцов 25 относились к видам, признаваемым фармакопеей Китая как официальные, и 27 — к «неофициальным» видам. Несмотря на сложность задачи дифференциации групп видов, метод *TCCCNs* позволил добиться 100 %-й правильности идентификации на тестовой выборке, обойдя при этом метод искусственных нейронных сетей с обратным распространением ошибки.

Относительно редко в исследованиях применяют метод *k*-ближайших соседей (*k-NN*, *k*-Nearest Neighbors) [99], который относится к одним из наиболее простых методов обучения с учителем. Метод *k-NN* не включает никакой предварительной оптимизации модели по обучающей выборке, все расчеты проводятся уже на этапе классификации неизвестных объектов. Рассчитывается расстояние от неизвестного объекта (векто-

ра данных) до всех объектов выборки, и класс объекта определяется голосованием k -ближайших соседей. В работе [100] на основе данных тонкослойной хроматографии (ТСХ) и ВЭЖХ-УФ проводили классификацию 31 неизвестного образца лекарственного препарата из корней растений рода *Bupleurum*. Только два вида данного рода одобрены в фармакопее Китая для изготовления препарата. При этом существует еще пять близкородственных видов *Bupleurum*, которые периодически встречаются в поддельных препаратах. На основе размеченной выборки из 33 образцов сертифицированных препаратов из-за значительных дисперсий величин пробега веществ в случае ТСХ k -NN показал более высокую правильность по сравнению с BP-ANN: 100 % против 88 %. В случае ВЭЖХ-УФ оба метода показали 100 %-ю правильность идентификации. С высокой эффективностью метод k -NN применили для дискриминации географического происхождения 128 образцов *Marsdenia tenacissima* на основе данных ИК-спектроскопии [101]. Канонический дискриминантный анализ применяли для классификации образцов *Mentha pulegium* по признаку места произрастания на основе ИК-спектроскопии в диапазоне 4000 – 400 см⁻¹ [102]. Правильность идентификации составила 90 % на тестовой выборке.

Остается не до конца ясным вопрос корректной предобработки хеометрических данных, так как это может приводить к невысокой эффективности конечных алгоритмов [103]. Интересным шагом в данном направлении можно считать работу [104], где авторы исследовали различные варианты обработки ИК-данных на примере 12 видов лекарственных растений — 60 образцов шести видов рода *Hypericum* и 40 образцов шести видов рода *Epilobium*. В итоге было показано, что качество классификации может колебаться в пределах более чем 20 %. Такое различие может определять границу между эффективным и непригодным алгоритмами.

Регрессионные методы

Регрессия относится к категории наиболее часто используемых в химическом анализе методов машинного обучения, так как построение градуировочной зависимости методом внешнего стандарта обычно проводят с использованием регрессии по методу наименьших квадратов. Однако использование прямых градуировочных зависимостей малоприменимо к ИК-спектроскопии сложных образцов ввиду отсутствия «чистого» сигнала определяемого соединения. Наиболее

часто в данном классе задач применяют множественную регрессию на основе метода *PLS*.

Так, в работе [102] проводили ИК-спектроскопическое определение пулегона в эфирном масле *Mentha pulegium* с использованием метода *PLS*. Результаты определения в исследованном диапазоне 157 – 860 мг/л оказались статистически неразличимы с результатами, полученными методом газовой хроматографии. Прямое определение валового содержания эфирных масел и основных действующих веществ (α -туйон и β -туйон) в *Salvia officinalis* проводили в работе [105]. Метод основан на *PLS* и не требовал никакой пробоподготовки, кроме высушивания листьев, а длительность анализа составила не более 5 мин, тогда как рутинный анализ методом ГХ-МС с дериватизацией занимает несколько часов. Более необычный вариант использования регрессии на основе *PLS* описан в работе [65]. Регрессию применяли для установления зависимости между данными ЯМР ¹H анализа и результатами оценки качества препарата экспертами-ботаниками (так называемый сенсорный метод определения качества). ЯМР-спектр препарата в области δ 0,78 – 4,35 м.д. использовали для установления принадлежности образца к одной из пяти категорий качества. Кросс-валидационный коэффициент регрессии Q^2 (аналог широко используемого R^2 для случая кросс-валидации) составил 0,984, что говорит о высокой предсказательной способности данной модели. В работе [106] метод независимых компонент (*ICA*, Independent Component Analysis) [107] использовали для определения уровней содержания гентиопикрозида и свертиамарина в лекарственном растении вида *Gentiana scabra*. На основе производных БИК-спектров авторам удалось получить коэффициенты корреляции 0,85 и 0,95 соответственно. Авторам работы [95] удалось получить устойчивый (переносимый на разные ИК-спектрометры) алгоритм для полуколичественной оценки содержания шести основных активных компонентов лекарственного растения *Lonicera japonica*. Аналогичным образом *PLS* регрессию использовали в работе [33] для определения валового содержания алкалоидов в *Cortex phellodendri* методом БИК-спектроскопии. Более масштабное исследование было проведено в работе [108], где использовали БИК-спектроскопию и ВЭЖХ-УФ для анализа образцов 16 видов лекарственных растений, произрастающих в Венгрии. *PLS* регрессию использовали для проверки возможности определения валового содержания фенольных соединений, аминокислот и углеводов по данным БИК-спектроскопии.

Таким образом, процесс внедрения препаратов сложного состава в практику современной фармакологии будет неуклонно вести ко все более широкому применению методов машинного обучения при решении задач контроля качества. Проведение количественного анализа для определения каждого целевого соединения будет дополняться новыми гибридными подходами, основанными на обработке «сырых» химических данных методами машинного обучения. Данная тенденция в аналитической химии связана с развитием и расширением применения аналитических методов с получением больших объемов данных (масс-спектрометрия высокого разрешения, ЯМР-спектроскопия и т.д.), для анализа сложных объектов природного и техногенного происхождения (образцы биологических тканей, сточных вод, продукты питания и т.п.).

Методы машинного обучения позволяют находить в данных большого объема информацию, способную помочь ответить на различные вопросы: например, различить состояния чистый продукт/продукт с примесью, аутентичный продукт/подделка, качественное/некачественное сырье и т.п. Такой постепенный переход будет продолжаться еще многие годы. Дальнейшие исследования в этой области и накапливаемый опыт применения позволят сказать, насколько надежной альтернативой подобные подходы станут по отношению к классической методологии химического анализа.

Совмещение аналитической химии с машинным обучением требует плотного сотрудничества специалистов-химиков со специалистами по машинному обучению, так как эффективные и корректные решения могут быть найдены только с пониманием принципиальной структуры и особенностей обрабатываемых данных. Схема исследований за последние 15 лет практически не претерпела значимых изменений. В большинстве случаев авторам удается собрать очень ограниченную выборку в пределах нескольких десятков (реже — сотен) образцов, которые анализируют методами ЯМР, ИК или ВЭЖХ-МС/УФ. Получаемую выборку данных далее подвергают *РСА/НСА*, на основе чего делают выводы о сходствах или различиях имеющихся групп либо о перспективности предложенной методологии для осуществления рутинного контроля качества препаратов рассмотренных растений. Во многих случаях авторы напрямую используют какой-либо из методов обучения с учителем (чаще всего, это вариант линейного *DA* или *PLS-DA*) для построения классификационного или регрессионного алгоритма. Несмотря на большой опыт, накопленный научным сообществом в данной об-

ласти, практическое применение подобных подходов пока не получило распространения. Препараты лекарственных растений в большинстве стран мира по-прежнему не подвергаются практически никакому аналитическому контролю. Помимо небольшого размера выборок, еще одной проблемой является отсутствие практики у авторов исследований выкладывать в открытый доступ первичные данные, полученные непосредственно после физико-химического анализа. Такая ситуация значительно осложняет сравнение различных подходов и агрегирование данных для более масштабных исследований. На сегодняшний день явно назрела необходимость создания глобального проекта по стандартизации и сбору аналитических данных в области анализа лекарственных растений.

REFERENCES (ЛИТЕРАТУРА)

1. **Williams P.** Health benefits of herbs and spices: Public health / M. J. Australia. 2006. Vol. 4. N 4. P. S17 – S18.
2. **Hostettmann K., Marston A.** Twenty years of research into medicinal plants: Results and perspectives / *Phytochem. Rev.* 2002. Vol. 1. N 3. P. 275 – 285.
3. **Li P., Qi L.-W., Liu E.-H., et al.** Analysis of chinese herbal medicines with holistic approaches and integrated evaluation models / *TrAC Trends Anal. Chem.* 2008. Vol. 27. N 1. P. 66 – 77.
4. **Goodacre R., York E. V., Heald J. K., Scott I. M.** Chemometric discrimination of unfractionated plant extracts analyzed by electrospray mass spectrometry / *Phytochem.* 2003. Vol. 62. N 6. P. 859 – 863.
5. **Gorgulu S. T., Dogan M., Severcan F.** The characterization and differentiation of higher plants by Fourier transform infrared spectroscopy / *Appl. Spectrosc.* 2007. Vol. 61. N 3. P. 300 – 308.
6. **He K., Pauli G. F., Zheng B., et al.** Cimicifuga species identification by high performance liquid chromatography-photodiode array/mass spectrometric/evaporative light scattering detection for quality control of black cohosh products / *J. Chromatogr. A.* 2006. Vol. 1112. N 1 – 2. P. 241 – 254.
7. **Folashade O., Omoregie H., Ochogu P.** Standardization of herbal medicines-a review / *Int. J. Biodiv. Conserv.* 2012. Vol. 4. N 3. P. 101 – 112.
8. **Dahanukar S., Kulkarni R., Rege N.** Pharmacology of medicinal plants and natural products / *Indian J. Pharmacol.* 2000. Vol. 32. N 4. P. S81 – S118.
9. European Parliament and of the Council Directive 2004/24/ec; 2004. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32004L0024&qid=1451884773824> (accessed June 5, 2018).
10. Food and Drug Administration Dietary supplements; <http://www.fda.gov/Food/DietarySupplements> (accessed June 5, 2018).
11. **Kessler R. C., Davis R. B., Foster D. F., et al.** Long-term trends in the use of complementary and alternative medical therapies in the united states / *Annals of Internal Medicine.* 2001. Vol. 135. N 4. P. 262 – 268.
12. **Chaudhury R. R.** Herbal remedies and traditional medicines in reproductive health care practices and their clinical evaluation / *J. Reproductive Health and Medicine.* 2015. Vol. 1. N 1. P. 44 – 46.
13. **Petrovska B. B.** Historical review of medicinal plants' usage / *Pharmacognosy Rev.* 2012. Vol. 6. N 11. P. 1.

14. **Maroyi A.** Traditional use of medicinal plants in south-central Zimbabwe: Review and perspectives / *J. Ethnobiol. Ethnomed.* 2013. Vol. 9. N 1. P. 31.
15. **Wang M.-W., Richard D. Y., Zhu Y.** Pharmacology in China: A brief overview / *Trends Pharmacol. Sci.* 2013. Vol. 34. N 10. P. 532 – 533.
16. **Jing J., Parekh H. S., Wei M., et al.** Advances in analytical technologies to evaluate the quality of traditional chinese medicines / *TrAC Trends Anal. Chem.* 2013. Vol. 44. P. 39 – 45.
17. **Simmler C., Napolitano J. G., McAlpine J. B., et al.** Universal quantitative NMR analysis of complex natural samples / *Current Opinion in Biotechnol.* 2014. Vol. 25. P. 51 – 59.
18. **Bansal A., Chhabra V., Rawal R. K., Sharma S.** Chemometrics: A new scenario in herbal drug standardization / *J. Pharm. Anal.* 2014. Vol. 4. N 4. P. 223 – 233.
19. **Liang Y.-Z., Xie P., Chan K.** Quality control of herbal medicines / *J. Chromatogr. B.* 2004. Vol. 812. N 1 – 2. P. 53 – 70.
20. **Jiang Y., David B., Tu P., Barbin Y.** Recent analytical approaches in quality control of traditional chinese medicines — a review / *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 657. N 1. P. 9 – 18.
21. **Rodionova O. E.** Chemometric approach to big data in chemistry / *Russ. Khim. Zh.* 2006. Vol. 50. N 2. P. 128 – 144 [in Russian].
22. **Monakhova Y. B., Holzgrabe U., Diehl B. W.** Current role and future perspectives of multivariate (chemometric) methods in NMR spectroscopic analysis of pharmaceutical products / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2017. Vol. 147. P. 580 – 589.
23. **Kumar D.** Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy for metabolic profiling of medicinal plants and their products / *Critical Rev. Anal. Chem.* 2016. Vol. 46. N 5. P. 400 – 412.
24. **Christopher M. B.** Pattern recognition and machine learning. — New York: Springer-Verlag, 2016.
25. **Bridges Jr. C. C.** Hierarchical cluster analysis / *Psychological Reports.* 1966. Vol. 18. N 3. P. 851 – 854.
26. **Wold S., Esbensen K., Geladi P.** Principal component analysis / *Chemometrics and intelligent laboratory systems.* 1987. Vol. 2. N 1 – 3. P. 37 – 52.
27. **Mimmack G. M., Mason S. J., Galpin J. S.** Choice of distance matrices in cluster analysis: Defining regions / *J. Climate.* 2001. Vol. 14. N 12. P. 2790 – 2797.
28. **Mao J., Xu J.** Discrimination of herbal medicines by molecular spectroscopy and chemical pattern recognition / *Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2006. Vol. 65. N 2. P. 497 – 500.
29. **Bai Y., Wang X., Lei J., et al.** Discrimination of fructus forsythiae according to geographical origin with near-infrared spectroscopy / *33 Biomed. Eng. Biotechnol. (iCBEB).* 2012. P. 175 – 178.
30. **Schulz H., Baranska M., Quilitzsch R., et al.** Characterization of peppercorn, pepper oil, and pepper oleoresin by vibrational spectroscopy methods / *J. Agr. Food Chem.* 2005. Vol. 53. N 9. P. 3358 – 3363.
31. **Pan Y., Zhang J., Shen T., et al.** Liquid chromatography tandem mass spectrometry combined with Fourier transform mid-infrared spectroscopy and chemometrics for comparative analysis of raw and processed *Gentiana rigescens* / *J. Liquid Chromatogr. Relat. Technol.* 2015. Vol. 38. N 14. P. 1407 – 1416.
32. **Abdi H., Williams L. J.** Principal component analysis / *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics.* 2010. Vol. 2. N 4. P. 433 – 459.
33. **Chan C.-O., Chu C.-C., Mok D. K.-W., Chau F.-T.** Analysis of berberine and total alkaloid content in *Cortex phellodendri* by near infrared spectroscopy (NIRS) compared with high-performance liquid chromatography coupled with ultra-visible spectrometric detection / *Anal. Chim. Acta.* 2007. Vol. 592. N 2. P. 121 – 131.
34. **Daolio C., Beltrame F. L., Ferreira A. G., et al.** Classification of commercial catuaba samples by NMR, HPLC and chemometrics / *Phytochem. Anal.* 2008. Vol. 19. N 3. P. 218 – 228.
35. **Flores I. S., Silva A. K., Furquim L. C., et al.** HR-MAS NMR allied to chemometric on *Hancornia speciosa* varieties differentiation / *J. Brazil. Chem. Soc.* 2018. Vol. 29. N 4. P. 708 – 714.
36. **Li J.-R., Sun S.-Q., Wang X.-X., et al.** Differentiation of five species of danggui raw materials by FTIR combined with 2D-cos IR / *J. Mol. Structure.* 2014. Vol. 1069. P. 229 – 235.
37. **Wang M., Fu J., Guo H., et al.** Discrimination of crude and processed rhubarb products using a chemometric approach based on ultra fast liquid chromatography with ion trap/time-of-flight mass spectrometry / *J. Sep. Sci.* 2015. Vol. 38. N 3. P. 395 – 401.
38. **Shi X., Wu Y., Lv T., et al.** A chemometric-assisted LC-MS/MS method for the simultaneous determination of 17 limonoids from different parts of *Xylocarpus granatum* fruit / *Anal. Bioanal. Chem.* 2017. Vol. 409. N 19. P. 4669 – 4679.
39. **Wang Y., Liu E., Li P.** Chemotaxonomic studies of nine *Paris* species from China based on ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2017. Vol. 140. P. 20 – 30.
40. **Pan Y., Zhang J., Zhao Y.-L., et al.** Chemotaxonomic studies of nine Gentianaceae species from western China based on liquid chromatography tandem mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy / *Phytochem. Anal.* 2016. Vol. 27. N 3 – 4. P. 158 – 167.
41. **Nigutová K., Kusari S., Sezgin S., et al.** Chemometric evaluation of hypericin and related phytochemicals in 17 *in vitro* cultured *Hypericum* species, hairy root cultures and hairy root-derived transgenic plants / *J. Pharmacy Pharmacol.* 2017. Vol. 69. DOI: 10.1111/jph.p.12782.
42. **Oliveira I., Pinto T., Faria M., et al.** Morphometrics and chemometrics as tools for medicinal and aromatic plants characterization / *J. Appl. Botany Food Quality.* 2017. Vol. 90. P. 31 – 42.
43. **Bittner M., Schenk R., Springer A., Melzig M. F.** Economical, plain, and rapid authentication of *Actaea acemosa* L. (syn. *Cimicifuga acemosa*, black cohosh) herbal raw material by resilient RP-PDA-HPLC and chemometric analysis / *Phytochem. Anal.* 2016. Vol. 27. N 6. P. 318 – 325.
44. **Zimmermann B., Kohler A.** Infrared spectroscopy of pollen identifies plant species and genus as well as environmental conditions / *PLoS One.* 2014. Vol. 9. N 4. P. e95417.
45. **Schulz H., Özkan G., Baranska M., et al.** Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy / *Vibr. Spectrosc.* 2005. Vol. 39. N 2. P. 249 – 256.
46. **Al-Musayeib N., Ebada S. S., Gad H. A., et al.** Chemotaxonomic diversity of three ficus species: Their discrimination using chemometric analysis and their role in combating oxidative stress / *Pharmacognosy Mag.* 2017. Vol. 13. Suppl. 3. P. S613.
47. **Fan G., Zhang M. Y., Zhou X. D., et al.** Quality evaluation and species differentiation of rhizoma coptidis by using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy / *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 747. P. 76 – 83.
48. **Mesquita P. R., Nunes E. C., dos Santos F. N., et al.** Discrimination of *Eugenia uniflora* L. biotypes based on volatile compounds in leaves using HS-SPME/GC-MS and chemometric analysis / *Microchem. J.* 2017. Vol. 130. P. 79 – 87.
49. **Yudthavorasit S., Wongravee K., Leepipatpiboon N.** Characteristic fingerprint based on gingerol derivative analysis for discrimination of ginger (*Zingiber officinale*) according to geographical origin using HPLC-DAD combined with chemometrics / *Food Chem.* 2014. Vol. 158. P. 101 – 111.
50. **Gad H. A., Bouzabata A.** Application of chemometrics in quality control of turmeric (*Curcuma longa*) based on ultra-violet, Fourier transform-infrared and ¹H NMR spectroscopy / *Food Chem.* 2017. Vol. 237. P. 857 – 864.
51. **Viapiana A., Struck-Lewicka W., Konieczynski P., et al.** An approach based on HPLC-fingerprint and chemometrics to quality consistency evaluation of *Matricaria chamomilla* L. commercial samples / *Front. Plant Sci.* 2016. Vol. 7. P. 1561.
52. **Chu B.-w., Zhang J., Li Z.-m., et al.** Evaluation and quantitative analysis of different growth periods of herb-arbor intercropping systems using HPLC and UV-vis methods coupled

- with chemometrics / J. Natur. Med. 2016. Vol. 70. N 4. P. 803 – 810.
53. **Chen N.-D., Chen N.-F., Li J., et al.** Rapid authentication of different ages of tissue-cultured and wild *Dendrobium huoshanense* as well as wild dendrobium henanense using FTIR and 2D-cos IR / J. Mol. Struct. 2015. Vol. 1101. P. 101 – 108.
 54. **Zaini N. N., Osman R., Juahir H., Saim N.** Development of chromatographic fingerprints of *Eurycoma longifolia* (Tongkat ali) roots using online solid phase extraction-liquid chromatography (SPE-LC) / Molecules. 2016. Vol. 21. N 5. P. 583.
 55. **Hinton G. E., Salakhutdinov R. R.** Reducing the dimensionality of data with neural networks / Science. 2006. Vol. 313. N 5786. P. 504 – 507.
 56. **Chen X., Wu D., He Y., Liu S.** Nondestructive differentiation of panax species using visible and shortwave near-infrared spectroscopy / Food and Bioprocess Technology. 2011. Vol. 4. N 5. P. 753 – 761.
 57. **Zhu Y., Tan A. T. L.** Discrimination of wild-grown and cultivated *Ganoderma lucidum* by Fourier transform infrared spectroscopy and chemometric methods / American J. Anal. Chem. 2015. Vol. 6. N 5. P. 480 – 491.
 58. **Lever J., Krzywinski M., Altman N.** Points of significance: Principal component analysis / Nature Methods. 2017. Vol. 14. N. 14. P. 641 – 642.
 59. **Refaeilzadeh P., Tang L., Liu H.** Cross-validation / Encyclopedia of database systems. — Springer, 2009. P. 532 – 538.
 60. **Witten I. H., Frank E., Hall M. A., Pal C. J.** Data mining: Practical machine learning tools and techniques / Morgan Kaufmann. 2016.
 61. **Fan Q., Wang Y., Sun P., et al.** Discrimination of ephedra plants with diffuse reflectance FT-NIRS and multivariate analysis / Talanta. 2010. Vol. 80. N 3. P. 1245 – 1250.
 62. **Chen Y., Xie M.-Y., Yan Y., et al.** Discrimination of *Ganoderma lucidum* according to geographical origin with near infrared diffuse reflectance spectroscopy and pattern recognition techniques / Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 618. N 2. P. 121 – 130.
 63. **Wold S., Sjöström M., Eriksson L.** PLS-regression: A basic tool of chemometrics / Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2001. Vol. 58. N 2. P. 109 – 130.
 64. **Geladi P., Kowalski B. R.** Partial least-squares regression: A tutorial / Anal. Chim. Acta. 1986. Vol. 185. P. 1 – 17.
 65. **Tarachiwin L., Katoh A., Ute K., Fukusaki E.** Quality evaluation of *Angelica acutiloba kitagawa* roots by ¹H NMR-based metabolic fingerprinting / J. Pharm. Biomed. Anal. 2008. Vol. 48. N 1. P. 42 – 48.
 66. **Li Y., Zhang J., Zhao Y., et al.** Characteristic fingerprint based on low polar constituents for discrimination of *Wolfiporia extensa* according to geographical origin using UV spectroscopy and chemometrics methods / J. Anal. Meth. Chem. 2014. Vol. 2014.
 67. **Zhao Y., Zhang J., Jin H., et al.** Discrimination of *Gentiana rigescens* from different origins by Fourier transform infrared spectroscopy combined with chemometric methods / J. AOAC Int. 2015. Vol. 98. N 1. P. 22 – 26.
 68. **Nsuala B. N., Kamatou G. P., Sandasi M., et al.** Variation in essential oil composition of *Leonotis leonurus*, an important medicinal plant in South Africa / Biochem. System. Ecol. 2017. Vol. 70. P. 155 – 161.
 69. **Hu Y., Kong W., Yang X., et al.** GC-MS combined with chemometric techniques for the quality control and original discrimination of *Curcuma longa* rhizome: Analysis of essential oils / J. Sep. Sci. 2014. Vol. 37. N 4. P. 404 – 411.
 70. **Pan Y., Zhang J., Li H., et al.** Characteristic fingerprinting based on macamides for discrimination of maca (*Lepidium meyenii*) by LC/MS/MS and multivariate statistical analysis / J. Sci. Food Agr. 2016. Vol. 96. N 13. P. 4475 – 4483.
 71. **Pan Y., Zhang J., Shen T., et al.** Comparative metabolic fingerprinting of *Gentiana rhodantha* from different geographical origins using LC-UV-MS/MS and multivariate statistical analysis / BMC Biochem. 2015. Vol. 16. N 1. P. 9.
 72. **Hoffmann J. F., Carvalho I. R., Barbieri R. L., et al.** *Butia* spp. (Arecaceae) LC-MS-based metabolomics for species and geographical origin discrimination / J. Agr. Food Chem. 2017. Vol. 65. N 2. P. 523 – 532.
 73. **Zheng S., Jiang X., Wu L., et al.** Chemical and genetic discrimination of *Cistanches herba* based on UPLC-QTOF/MS and DNA barcoding / PloS One. 2014. Vol. 9. N 5. P. e98061.
 74. **Shevchuk A., Jayasinghe L., Kuhnert N.** Differentiation of black tea infusions according to origin, processing and botanical varieties using multivariate statistical analysis of LC-MS data / Food Res. Int. 2018. Vol. 109. P. 387 – 402.
 75. **da Silva G. S., Canuto K. M., Ribeiro P. R. V., et al.** Chemical profiling of guarana seeds (*Paullinia cupana*) from different geographical origins using UPLC-QTOF-MS combined with chemometrics / Food Res. Int. 2017. Vol. 102. P. 700 – 709.
 76. **Tan T., Zhang J., Xu X., et al.** Geographical discrimination of *Glechomae herba* based on fifteen phenolic constituents determined by LC-MS/MS method combined with chemometric methods / Biomed. Chromatogr. 2018. P. e4239.
 77. **He S., Liu X., Zhang W., et al.** Discrimination of the *Coptis chinensis* geographic origins with surface enhanced Raman scattering spectroscopy / Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2015. Vol. 146. P. 472 – 477.
 78. **Chen C.-w., Yan H., Han B.-x.** Rapid identification of three varieties of *Chrysanthemum* with near infrared spectroscopy / Revista Brasileira de Farmacognosia. 2014. Vol. 24. N 1. P. 33 – 37.
 79. **Lee B.-J., Kim H.-Y., Lim S. R., et al.** Discrimination and prediction of cultivation age and parts of *Panax ginseng* by Fourier-transform infrared spectroscopy combined with multivariate statistical analysis / PloS One. 2017. Vol. 12. N 10. P. e0186664.
 80. **Fu H.-Y., Huang D.-C., Yang T.-M., et al.** Rapid recognition of chinese herbal pieces of *Areca catechu* by different concocted processes using Fourier transform mid-infrared and near-infrared spectroscopy combined with partial least-squares discriminant analysis / Chinese Chem. Lett. 2013. Vol. 24. N 7. P. 639 – 642.
 81. **Wang M., Avula B., Wang Y.-H., et al.** An integrated approach utilising chemometrics and GC/MS for classification of chamomile flowers, essential oils and commercial products / Food Chem. 2014. Vol. 152. P. 391 – 398.
 82. **Shikanga E. A., Viljoen A. M., Vermaak I., Combrinck S.** A novel approach in herbal quality control using hyperspectral imaging: Discriminating between *Sceletium tortuosum* and *Sceletium crassicaule* / Phytochem. Anal. 2013. Vol. 24. N 6. P. 550 – 555.
 83. **Millán L., Sampedro M. C., Sánchez A., et al.** Liquid chromatography-quadrupole time of flight tandem mass spectrometry-based targeted metabolomic study for varietal discrimination of grapes according to plant sterols content / J. Chromatogr. A. 2016. Vol. 1454. P. 67 – 77.
 84. **Mncwangi N. P., Viljoen A. M., Zhao J., et al.** What the devil is in your phytomedicine? Exploring species substitution in *Harpagophytum* through chemometric modeling of ¹H-NMR and UHPLC-MS datasets / Phytochem. 2014. Vol. 106. P. 104 – 115.
 85. **Mavimbela T., Viljoen A., Vermaak I.** Differentiating between *Agathosma betulina* and *Agathosma crenulata*. A quality control perspective / J. Appl. Res. Med. Arom. Plants. 2014. Vol. 1. N 1. P. e8 – e14.
 86. **Liaw A., Wiener M.** Classification and regression by random-Forest / R News. 2002. Vol. 2. N 3. P. 18 – 22.
 87. **de Santana F. B., Mazivila S. J., Gontijo L. C., et al.** Rapid discrimination between authentic and adulterated andiroba oil using FTIR-HATR spectroscopy and random forest / Food Anal. Meth. 2018. Vol. 11. N 7. P. 1927 – 1935.
 88. **Steinwart I., Christmann A.** Support vector machines. — New York: Springer-Verlag, 2008. — 601 p.
 89. **Zheng L., Watson D., Johnston B., et al.** A chemometric study of chromatograms of tea extracts by correlation optimization warping in conjunction with PCA, support vector machines and random forest data modeling / Anal. Chim. Acta. 2009. Vol. 642. N 1 – 2. P. 257 – 265.

90. Ni Y., Mei M., Kokot S. One-and two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry and high performance liquid chromatography-diode-array detector fingerprints of complex substances: A comparison of classification performance of similar, complex *Rhizoma curcumae* samples with the aid of chemometrics / Anal. Chim. Acta. 2012. Vol. 712. P. 37 – 44.
91. Yao S., Li T., Liu H., et al. Traceability of Boletaceae mushrooms using data fusion of UV-visible and FTIR combined with chemometrics methods / J. Sci. Food Agr. 2018. Vol. 98. N 6. P. 2215 – 2222.
92. Dall'Acqua Y. G., Cunha Júnior L. C., Nardini V., et al. Discrimination of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí) and *Euterpe edulis* Mart. (Juçara) intact fruit using near-infrared (NIR) spectroscopy and linear discriminant analysis / J. Food Proc. Preser. 2015. Vol. 39. N 6. P. 2856 – 2865.
93. Wold S., Sjöström M. SIMCA: A method for analyzing chemical data in terms of similarity and analogy. — Wash., D.C.: ACS Publications, 1977. P. 243 – 282.
94. Wang P., Yu Z. Species authentication and geographical origin discrimination of herbal medicines by near infrared spectroscopy: A review / J. Pharm. Anal. 2015. Vol. 5. N 5. P. 277 – 284.
95. Li W., Cheng Z., Wang Y., Qu H. Quality control of *Lonicera japonica* flos using near infrared spectroscopy and chemometrics / J. Pharm. Biomed. Anal. 2013. Vol. 72. P. 33 – 39.
96. Gad H. A., El-Ahmady S. H., Abou-Shoer M. I., Al-Azizi M. M. A modern approach to the authentication and quality assessment of thyme using UV spectroscopy and chemometric analysis / Phytochem. Anal. 2013. Vol. 24. N 6. P. 520 – 526.
97. Deconinck E., Aouadi C., Bothy J., Courselle P. Detection and identification of multiple adulterants in plant food supplements using attenuated total reflectance — Infrared spectroscopy / J. Pharm. Biomed. Anal. 2018. Vol. 152. P. 111 – 119.
98. Cui X., Zhang Z., Ren Y., et al. Quality control of the powder pharmaceutical samples of sulfaguanidine by using NIR reflectance spectrometry and temperature-constrained cascade correlation networks / Talanta. 2004. Vol. 64. N 4. P. 943 – 948.
99. Kramer O. K-nearest neighbors / Dimensionality Reduction with Unsupervised Nearest Neighbors. — Springer, 2013. P. 13 – 23.
100. Tian R.-t., Xie P.-s., Liu H.-p. Evaluation of traditional chinese herbal medicine: Chaihu (*Bupleuri radix*) by both high-performance liquid chromatographic and high-performance thin-layer chromatographic fingerprint and chemometric analysis / J. Chromatogr. A. 2009. Vol. 1216. N 11. P. 2150 – 2155.
101. Li C., Yang S.-C., Guo Q.-S., et al. Geographical traceability of *Marsdenia tenacissima* by Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics / Spectrochim. Acta. Part A. 2016. Vol. 152. P. 391 – 396.
102. Kanakis C. D., Petrakis E. A., Kimbaris A. C., et al. Classification of greek *Mentha pulegium* L. (Pennyroyal) samples, according to geographical location by Fourier transform infrared spectroscopy / Phytochem. Anal. 2012. Vol. 23. N 1. P. 34 – 43.
103. Lee L. C., Liong C.-Y., Jemain A. A. A contemporary review on data preprocessing (DP) practice strategy in ATR-FTIR spectrum / Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2017. Vol. 163. P. 64 – 75.
104. Kokalj M., Rihtarič M., Kreft S. Commonly applied smoothing of IR spectra showed unappropriate for the identification of plant leaf samples / Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2011. Vol. 108. N 2. P. 154 – 161.
105. Gudi G., Krähmer A., Krüger H., Schulz H. Attenuated total reflectance — Fourier transform infrared spectroscopy on intact dried leaves of sage (*Salvia officinalis* L.): Accelerated chemotaxonomic discrimination and analysis of essential oil composition / J. Agr. Food Chem. 2015. Vol. 63. N 39. P. 8743 – 8750.
106. Chuang Y.-K., Yang I.-C., Lo Y. M., et al. Integration of independent component analysis with near-infrared spectroscopy for analysis of bioactive components in the medicinal plant *Gentiana scabra* bunge / J. Food Drug Anal. 2014. Vol. 22. N 3. P. 336 – 344.
107. Hyvärinen A., Karhunen J., Oja E. Independent component analysis. — John Wiley & Sons. 2004.
108. Belščak-Cvitanović A., Valinger D., Benković M., et al. Integrated approach for bioactive quality evaluation of medicinal plant extracts using HPLC-DAD, spectrophotometric, near infrared spectroscopy and chemometric techniques / Int. J. Food Properties. 2018. Vol. 20. Suppl. 3. P. 1 – 18.