

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 11 2018
Том 84

Основан в январе 1932 г.

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Филатова Д. Г., Кутуков П. С., Румянцева М. Н., Гаськов А. М.**
Изучение распределения платины и палладия в новых материалах на
основе диоксида олова методом масс-спектрометрии с индуктивно-свя-
занной плазмой 5
- Кошель Е. С., Барановская В. Б., Доронина М. С.** Дуговой атом-
но-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов с
предварительным сорбционным концентрированием примесей 9
- Дворецков Р. М., Петров П. С., Орлов Г. В., Карачевцев Ф. Н.,
Летов А. Ф.** Стандартные образцы новых марок жаропрочных нике-
левых сплавов и их применение для спектрального анализа 15
- Дегтев М. И., Юминова А. А., Максимов А. С., Медведев А. П.**
Способ селективного отделения скандия (III) от иттрия и ряда редко-
земельных элементов для его последующего определения 23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Наими Е. К., Базалевская С. С., Кугаенко О. М., Петра-
ков В. С.** Исследование акустических параметров монокристаллов
лантан-галлиевого танталата, подвергнутых циклической деforma-
ции и термоудару 28
- Мальцев И. М.** Исследование электропрокатанных материалов 36
- Новиков С. В., Смирнов А. В., Исаенкова М. Г., Ермакова Н. С.**
Исследование остаточных термических напряжений в твердосплав-
ных покрытиях, полученных по электроимпульсной технологии 42

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Махутов Н. А.** Комплексные исследования процессов разрушения ма-
териалов и конструкций 46
- Туманов Н. В.** Устойчивый рост усталостных трещин: микромеха-
низм и математическое моделирование 52
- Морозов Е. М., Солдатенков А. П.** Статистические характеристики
износа рельсовых сталей при фреттинг-усталости 70

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Боков В. Б.** Статистический метод скорейшего улучшения отклика 74
- К 100-летию со дня рождения Исаака Ароновича Биргера 88

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 20.11.2018

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 **А. М. БОЛЬШАКОВ**, 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***

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 11 2018
VOL. 84

Published since 1932

CONTENTS

SUBSTANCES ANALYSIS

- Filatova D. G., Kutukov P. S., Rumyantseva M. N., Gas'kov A. M.** Study of platinum and palladium distribution in advanced materials based on tin dioxide using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) 5
- Koshel E. S., Baranovskaya V. B., Doronina M. S.** DC ARC emission analysis of rare earth metals and their oxides with sorption preconcentration of impurities 9
- Dvoretsov R. M., Petrov P. S., Orlov G. V., Karachevtsev F. N., Letov A. F.** Reference materials of the new grades of nickel superalloys and their use in spectral analysis 15
- Degtev M. I., Yuminova A. A., Maksimov A. S., Medvedev A. P.** A method for selective separation of scandium (III) from yttrium and a number of rare-earth elements for its subsequent determination 23

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Naimi E. K., Bazalevskaya S. S., Kugaenko O. M., Petrakov V. S.** Study of acoustic parameters of lanthanum-gallium tantalate single crystals subjected to cyclic deformation and thermal shock 28
- Mal'tsev I. M.** Study of the materials subjected to electric rolling. . . . 36
- Novikov S. V., Smirnov A. V., Isayenkova M. G., Ermakova N. S.** Study of residual thermal stresses in hard-alloy coatings obtained by electropulse technology 42

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Makhutov N. A.** Complex study of the fracture processes in materials and structures 46
- Tumanov N. V.** Steady fatigue crack growth: micromechanism and mathematical modeling 52
- Morozov E. M., Soldatenkov A. P.** The statistical characteristics of the rail steel wear in conditions of fretting-fatigue 70

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Bokov V. B.** Statistical method of steepest improvement of response . . 74

- To the 100th birthday of Isaac Aronovich Birger 88

Editorial Office Address:

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

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

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

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

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



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

Editorial Board:

Editor-in-chief

Academician of RAS

Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS

S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (Norway),

Doctor of Phys. and Math. Sci.

V. T. BUBLIK,

Corresponding Member of RAS

K. V. GRIGOROVICH,

Academician of RAS

A. G. DEDOV,

Prof.

V. A. ZHUKOVA (Spain),

Academician of RAS

Yu. A. ZOLOTOV,

Doctor of Technical Sciences

L. K. ISAEV,

Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)

Prof.

D. A. KATSKOV (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 20.11.2018
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 **A. M. Bolshakov**; 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: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-5-8

**ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ
В НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА
МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ***

© Дарья Геннадьевна Филатова, Павел Сергеевич Кутуков,
Марина Николаевна Румянцева, Александр Михайлович Гаськов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: gak1.analyt@gmail.com

Статья поступила 23 июля 2018 г.

Предложена методика раздельного определения платины и палладия на поверхности и в объеме нанокompозитов на основе диоксида олова методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Синтез матриц SnO_2 проводили двумя методами: осаждением из раствора и распылительным пиролизом в пламени. Модификаторы вводили методом пропитки путем диспергирования порошков матрицы в растворах прекурсоров в легколетучих растворителях и последующего испарения растворителя. Установлено, что палладий находится на поверхности нанокompозитов независимо от методики синтеза. При этом отмечены потери модификатора после пропитки SnO_2 , синтезированного методом пиролиза в пламени. Сделан вывод о различии свойств поверхности SnO_2 в зависимости от способа получения матрицы. Показано, что для материалов, полученных методом осаждения из растворов, 30 – 50 % Pt распределено на поверхности, а остальные 50 – 70 % — в объеме SnO_2 . Применение для синтеза матрицы метода пиролиза в пламени позволяет увеличить содержание Pt на поверхности до 80 %. Потери Pt отмечены в обоих случаях, что связано с различиями микроструктуры SnO_2 и, как следствие, образованием в процессе модификации тонких слоев фаз сложного состава, что влияет на процессы поверхностной диффузии и испарения. На основании воспроизводимости результатов определения Pt и Pd установлена высокая степень неоднородности исследуемых материалов.

Ключевые слова: новые сенсорные материалы; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; диоксид олова; платина; палладий.

**STUDY OF PLATINUM AND PALLADIUM DISTRIBUTION
IN ADVANCED MATERIALS BASED ON TIN DIOXIDE
USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)**

© Dariya G. Filatova, Pavel S. Kutukov, Marina N. Rumyantseva,
Aleksandr M. Gas'kov

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; e-mail: gak1.analyt@gmail.com

Submitted July 23, 2018.

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is used for separate determination of platinum and palladium on the surface and in the bulk of tin dioxide based nanocomposites. Synthesis of SnO_2 matrices was conducted using deposition from the solution and flame spray pyrolysis (FSP). The modifiers were injected by impregnation via the dispersion of the matrix powders in the solutions of precursors in volatile solvents and subsequent evaporation of the solvent. It is shown that palladium is present on the surface of the nanocomposites regardless of the synthesis procedure. As the losses of the modifier after impregnation of SnO_2 synthesized by FSP method were observed, we concluded that the properties of the SnO_2 surface depend on the method of obtaining matrix. It was also shown

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.613.21.0075, RFMEFI61317X0075).

that for the materials obtained by the method of deposition from the solutions 30 – 50% Pt are present on the surface and other 50 – 70% are distributed in the bulk of SnO_2 . The use of pyrolysis in the flames makes it possible to increase the content of Pt on the surface up to 80%. The loss of Pt observed in both cases and attributed to the differences in the microstructure of SnO_2 results in the etherification of thin layers of phases of complex composition which affect the processes of superficial diffusion and evaporation. Reproducibility of the results of Pt and Pd determination indicates to a high degree of heterogeneity of the studied materials.

Keywords: advanced sensory materials; inductively coupled plasma mass spectrometry; tin dioxide, Pt, Pd.

Введение. Диоксид олова (IV) — уникальный и чувствительный материал, который используют в различных технологических областях [1], в том числе, в целях изготовления датчиков токсичных и опасных газов. Основным недостатком диоксида олова как сенсорного материала является его низкая селективность. Один из способов селективного увеличения чувствительности SnO_2 по отношению к целевому газу — направленное модифицирование поверхности оксида соответствующими каталитическими добавками. Датчики на основе химически модифицированного SnO_2 обладают улучшенными характеристиками по сравнению с чистым SnO_2 в отношении чувствительности, времени отклика и предела обнаружения для мониторинга NO_2 , H_2S , CO и других опасных газов [2 – 4]. Следует отметить, что химические способы получения модифицированного нанокристаллического SnO_2 , включая наиболее часто используемую пропитку, не могут гарантировать количественный и воспроизводимый перенос модификатора на матрицу. Таким образом, содержание модификатора в конечном продукте может значительно отличаться от заданного при синтезе. В этом случае обоснование концепции связи состава и функциональных свойств материала может быть затруднено. Постоянство распределения модификаторов между поверхностью и объемом кристаллических зерен основной фазы также важно для формирования функциональных свойств нанокompозитов [5]. Поэтому подходы к определению состава синтезируемых сенсорных нанокompозитов важны для исследований в данной области. Ранее нами предложены способы определения Sb^{III} , V , Pd^0 , II , Ru^{IV} , Au^0 в материалах на основе диоксида олова методами ИСП-МС и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) [6, 7]. К недостаткам предложенных методик следует отнести отсутствие данных о распределении добавок между поверхностью и объемом матрицы. Подход к определению концентрации модификаторов отдельно на поверхности и в объеме нанокристаллических материалов на основе SnO_2 с применением метода ИСП-МС предложен нами ранее для Au^0 и Co^{II} , III [8]. Отметим, что способ растворения труднорастворимого

SnO_2 выбирают в зависимости от температуры синтеза материалов, типа и формы модификатора. Для полного перевода в раствор SnO_2 используют автоклавное разложение в смеси кислот HCl , HF , HNO_3 [7]. Настоящая работа посвящена разработке методики совместного определения платины и палладия в нанокompозитах на основе SnO_2 , синтезированных в различных условиях, и изучению распределения этих модификаторов в объеме и на поверхности сенсорного материала методом ИСП-МС.

Синтез матриц и введение модификаторов Pt^0 , II и Pd^0 , II . Наиболее значимыми из условий синтеза являются количество, температура и продолжительность отжига образцов [9]. Это обусловлено тем, что параметры отжига напрямую влияют на такие свойства материала, как размер частиц и удельная площадь поверхности, которые, в свою очередь, являются факторами, ограничивающими скорость протекания гетерофазных процессов перевода материала в раствор. Матрицы для серий нанокompозитов синтезировали двумя методами: осаждением из раствора и распылительным пиролизом в пламени. В обоих случаях проводили финальный отжиг образцов: при осаждении из раствора это необходимо для кристаллизации оловянной кислоты, а при пиролизе в пламени — для удаления примесей органических веществ. В обоих методах используют сходные температуры и продолжительности финального отжига (от 300 до 500 °C, 24 ч), однако несмотря на одинаковые условия его проведения, свойства полученных матриц различны в контексте химической инертности. Объяснением этому служит сущность метода пиролиза в пламени: в нем органические прекурсоры олова подают в пламя метан-кислородной горелки специальной конструкции, которое может разогреваться до температур порядка 3000 °C. При использовании данного метода синтезируемый материал проходит два отжига, причем параметры первого сложно зависят от режима работы горелки, который определяет время пребывания частиц в пламени и его температуру [10]. Можно предположить, что образцы, синтезированные методом пиролиза в пламени, будут более инертны в процессе растворения, чем синтезированные осаждением

из раствора. Для введения модификаторов в полученные двумя способами матрицы применяли распространенный метод пропитки, который заключается в диспергировании порошков матрицы в растворах прекурсоров в легколетучих растворителях и последующем испарении растворителя. Для разложения нанесенных на поверхность прекурсоров применяли отжиг [11]. В случае платины и палладия в качестве прекурсоров использовали их ацетилацетонаты. Согласно данным термического анализа для полного разложения прекурсоров достаточно отжечь пропитанный материал при 300 °С. Использование рассматриваемых методов может приводить к потерям модификаторов на этапах синтеза или к неоднородному распределению модификаторов в образцах.

Аппаратура. Измерения методом ИСП-МС проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500C (Япония). Управление осуществляли с помощью программного обеспечения ChemStation (version G1834B) software package (Agilent Technologies). Параметры прибора, которые были использованы, указаны в работе [12]. Определение элементов проводили по изотопам $^{105,108}\text{Pd}$, $^{194,195}\text{Pt}$, свободным от полиатомных и изобарных наложений в выбранных условиях.

При определении элементов использовали дозатор объемом 100 – 1000 мкл производства LabMate (Польша), дозаторы объемом 1 – 5 мл и 20 – 200 мкл Thermo Scientific (Ленпипет), одноразовые наконечники (VWR, США), центрифужные полипропиленовые пробирки объемом 15 мл (Greiner Bio — One GmbH, Германия), микропробирки (Eppendorf) объемом 2 мл. Образцы взвешивали на весах Sartorius 1702MP8 (Германия) с точностью взвешивания $\pm 0,1$ мг. Обработку образцов смесью кислот для определения палладия и платины на поверхности проводили в

ультразвуковой ванне Sonorex RK (Bandelin, Германия).

Для приготовления рабочих и градуировочных растворов использовали концентрированную HCl марки «р.а.» (Merck, Германия), деионизованную воду Millipore Simplicity (Millipore, Франция) (18,2 МΩ/см). Градуировочные растворы готовили с использованием стандартного многоэлементного раствора ICP-MS-68(C), содержащего 10 мг/л каждого компонента (High-Purity Standards, США).

Определение платины и палладия на поверхности материалов. Анализировали материалы, полученные методом осаждения из раствора (группа «G») и пиролизом в пламени (группа «F»). Образцы содержали Pt или Pd, а также совместно Pt и Pd (биметаллические образцы). Перед отбором проб каждый образец механически перемешивали. Навески образцов ($\sim 0,0020$ г) обрабатывали раствором царской водки при нагревании в ультразвуковой бане в течение 1 ч. После осаждения матрицы из полученного раствора отбирали аликвоту 100 мкл, разбавляли 1 %-ной HCl и анализировали методом ИСП-МС.

Определение общего содержания платины и палладия в образцах. К навескам образцов ($\sim 0,0020$ г) в тефлоновых стаканах добавляли смесь кислот: 0,5 мл HNO_3 , 1,5 мл HCl и 0,8 мл HF. Для разложения проб использовали микроволновую систему закрытого типа MARS-5 с 12 сосудами высокого давления XP-1500 Plus (CEM, США), разложение проводили 1 ч при температуре 200 °С. Охлажденные растворы разбавляли 1 %-ной HCl и анализировали методом ИСП-МС. Содержание модификаторов в объеме рассчитывали по разности результатов определения на поверхности и в пробах после разложения.

Результаты определения Pt и Pd в растворах проб после обработки поверхности и после разложения приведены в таблице. Определение модификаторов проводили в диапазоне концентраций

Результаты определения Pt и Pd в растворах методом ИСП-МС ($n = 5$; $P = 0,95$)

Серия образцов	Модификатор	Содержание модификатора, % масс.					
		Теоретическое		Найдено на поверхности		Найдено после разложения	
		Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt
G*	Pd	1,00	0	$1,0 \pm 0,4$	0	$0,9 \pm 0,4$	0
	Pt	0	1,00	0	$0,16 \pm 0,02$	0	$0,57 \pm 0,06$
	Pd и Pt	0,50	0,50	$0,40 \pm 0,18$	$0,12 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,18$	$0,23 \pm 0,02$
F**	Pd	1,00	0	$0,52 \pm 0,09$	0	$0,55 \pm 0,09$	0
	Pt	0	1,00	$0,09 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,17$	$0,1 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,17$
	Pd и Pt	0,50	0,50	$0,6 \pm 0,3$	$0,10 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,3$	$0,14 \pm 0,03$

* — матрица синтезирована методом осаждения из растворов.

** — матрица синтезирована методом пиролиза в пламени.

20 – 200 мкг/л, предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составил 0,2 мкг/л для Pd и 0,02 мкг/л для Pt.

Большой разброс результатов для разных проб одного образца свидетельствует о высокой степени неоднородности исследуемых материалов. С помощью полученных результатов установлен средний характер распределения модификаторов между поверхностью и объемом образцов. Как видно из представленных данных, палладий содержится на поверхности нанокompозитов независимо от методики синтеза матрицы. При этом отмечены потери модификатора после пропитки SnO₂, синтезированного методом пиролиза в пламени. Вероятно, свойства поверхности SnO₂, например смачиваемость, меняются в зависимости от способа получения матрицы. Для матриц, полученных методом осаждения из растворов (группа «G»), только 30 – 50 % Pt найдено на поверхности, остальные 50 – 70 % распределены в объеме нанокристаллитов. Для образцов, синтезированных пиролизом в пламени (группа «F»), более 80 % Pt находится на поверхности, а 20 % — в объеме. Предполагается, что полученные результаты связаны с различиями микроstructures SnO₂ и, как следствие, образованием в процессе модификации тонких слоев сложного состава, что влияет на процессы поверхностной диффузии и испарения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Silva A. L. C., Ugucioni J. C., Correa S., et al. Synthesis and characterization of nanocomposites consisting of polyaniline, chitosan and tin dioxide / *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 216. P. 402 – 412.
2. Morrison S. R. Selectivity in semiconductor gas sensors / *Sens. Actuat.* 1987. Vol. 12. P. 425 – 440.
3. Cheng J. P., Wang Jiao, Li Q. Q., et al. A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application. / *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 44. P. 1 – 22.
4. Choi U. S., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N. Sensing properties of Au-loaded SnO₂ – Co₃O₄ composites to CO and H₂ / *Sens. Actuat. B.* 2005. Vol. 107. P. 397 – 401.
5. Mainak R., Tyagi A. K., Gupta S. K., Yakhmia J. V. Room-temperature H₂S gas sensing at ppb level by single crystal In₂O₃ whiskers / *Sens. Actuat. B.* 2008. Vol. 133. P. 456 – 461.
6. Филатова Д. Г., Алов Н. В., Марикуца А. В., Серегина И. Ф. Определение рутения и палладия в новых материалах на основе диоксида олова методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / *Вестн. Моск. ун-та.* 2015. Серия 2: Химия. Т. 56. № 5. С. 292 – 295.
7. Филатова Д. Г., Алов Н. В., Шаранов П. Ю., Марикуца А. В. Определение золота в полупроводниковых наноматериалах на основе диоксида олова методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / *Вестн. Моск. ун-та.* 2015. Серия 2: Химия. Т. 56. № 2. С. 75 – 77.
8. Пат. РФ № 2649136. Способ определения легирующих добавок золота и кобальта в полупроводниковых материалах на основе диоксида олова / Филатова Д. Г., Румянцева М. Н., Гасков А. М. Оpubл. 29.03.2018.
9. Son H. H., Lee W. G. Annealing effects for calcination of tin oxide powder prepared via homogeneous precipitation / *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. Vol. 18. P. 317 – 320.
10. Kemmler J. A., Pokhrel S., Madler L., et al. Flame spray pyrolysis for sensing at the nanoscale / *Nanotechnology.* 2013. Vol. 24. P. 1 – 14.
11. Marikutsa A. V., Rumyantseva M. N., Yashina L. V., Gaskov A. M. Role of surface hydroxyl groups in promoting room temperature CO sensing by Pd-modified nanocrystalline SnO₂ / *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. N 10. P. 2389 – 2399.
12. Кротова А. А., Приходько К. Я., Владимиров С. А., Филатова Д. Г. Определение никеля, цинка и кобальта в новых материалах состава Ni_xCo_{3-x}O₄ и Zn_xCo_{3-x}O₄ методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2018. Т. 84. № 1. С. 10 – 13.

REFERENCES

1. Silva A. L. C., Ugucioni J. C., Correa S., et al. Synthesis and characterization of nanocomposites consisting of polyaniline, chitosan and tin dioxide / *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 216. P. 402 – 412.
2. Morrison S. R. Selectivity in semiconductor gas sensors / *Sens. Actuat.* 1987. Vol. 12. P. 425 – 440.
3. Cheng J. P., Wang Jiao, Li Q. Q., et al. A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application. / *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 44. P. 1 – 22.
4. Choi U. S., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N. Sensing properties of Au-loaded SnO₂ – Co₃O₄ composites to CO and H₂ / *Sens. Actuat. B.* 2005. Vol. 107. P. 397 – 401.
5. Mainak R., Tyagi A. K., Gupta S. K., Yakhmia J. V. Room-temperature H₂S gas sensing at ppb level by single crystal In₂O₃ whiskers / *Sens. Actuat. B.* 2008. Vol. 133. P. 456 – 461.
6. Filatova D. G., Alov N. V., Marikutsa A. V., Seregina I. F. Ruthenium and palladium determination in advanced materials based on tin dioxide by mass spectrometry with inductively coupled plasma and total reflection X-ray fluorescence / *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 70. N 5. P. 234 – 236.
7. Filatova D. G., Alov N. V., Sharanov P. Yu., Marikutsa A. V. Detecting gold in semiconducting advanced nanomaterials based on tin oxide via total reflection X-ray fluorescence analysis / *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 70. N 2. P. 60 – 62.
8. RF Pat. N 2649136. Method of determination of Au and Co dopants in semiconducting materials based on SnO₂ / Filatova D. G., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M. / *Publ. March 29, 2018 [in Russian].*
9. Son H. H., Lee W. G. Annealing effects for calcination of tin oxide powder prepared via homogeneous precipitation / *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. Vol. 18. P. 317 – 320.
10. Kemmler J. A., Pokhrel S., Madler L., et al. Flame spray pyrolysis for sensing at the nanoscale / *Nanotechnology.* 2013. Vol. 24. P. 1 – 14.
11. Marikutsa A. V., Rumyantseva M. N., Yashina L. V., Gaskov A. M. Role of surface hydroxyl groups in promoting room temperature CO sensing by Pd-modified nanocrystalline SnO₂ / *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. N 10. P. 2389 – 2399.
12. Krotova A. A., Prikhodko K. Ya., Vladimirova S. A., Filatova D. G. Determination of nickel, zinc and cobalt in advanced materials based on Ni_xCo_{3-x}O₄ and Zn_xCo_{3-x}O₄ by inductively coupled plasma mass spectrometry and X-ray fluorescence / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 1. P. 10 – 13 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-9-14

ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ СОРБЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ*

© Елизавета Сергеевна Кошель¹, Василиса Борисовна Барановская^{1,2}, Марина Сергеевна Доронина¹

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия; e-mail: ESKoshel@giredmet.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

Статья поступила 30 июля 2018 г.

Данная работа посвящена изучению аналитических возможностей метода дугового атомно-эмиссионного анализа (ДАЭА) при определении As, Bi, Sb, Cu, Te в редкоземельных металлах (РЗМ) и их оксидах после предварительного группового концентрирования с использованием S,N-содержащего гетероцепного полимерного сорбента. Исследования выполнены с применением спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра», разработанного отечественной компанией «ВМК-Оптоэлектроника». Для выбора условий сорбционного концентрирования изучены кинетика сорбции и зависимость степени извлечения примесей от кислотности раствора. В целях оптимизации процедуры дугового атомно-эмиссионного определения As, Bi, Sb, Cu, Te рассмотрены различные схемы проведения их сорбционного концентрирования и последующей обработки полученного концентрата с добавлением коллектора на разных стадиях сорбционного процесса. В качестве коллектора при анализе редкоземельных оксидов в работе использовали графитовый порошок, что связано с относительной простотой его эмиссионного спектра и универсальностью. Выбраны условия проведения анализа и параметры спектрометра, влияющие на аналитический сигнал (масса и состав навески, форма и размер электродов, сила тока и режим работы генератора, межэлектродное расстояние, длины волн аналитических линий). Исследованы кривые испарения определяемых примесей, определено время экспозиции As, Bi, Sb, Cu и Te в полученном сорбционном концентрате. Правильность полученных результатов оценили с использованием стандартных образцов состава и посредством межметодных сличений. По результатам исследования разработана методика дугового химико-атомно-эмиссионного анализа иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов в диапазоне концентраций $n \cdot (10^{-5} - 10^{-2})$ % масс.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; дуговой источник возбуждения; редкоземельные металлы; многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС); сорбционное концентрирование.

DC ARC EMISSION ANALYSIS OF RARE EARTH METALS AND THEIR OXIDES WITH SORPTION PRECONCENTRATION OF IMPURITIES

© Elizaveta S. Koshel¹, Vasilisa B. Baranovskaya^{1,2}, Marina S. Doronina¹

¹ JSC "State Research and Design Institute of Rare Metal Industry "Giredmet", Moscow, Russia; e-mail: ESKoshel@giredmet.ru

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

Submitted July 30, 2018.

The analytical capabilities of arc atomic emission determination of As, Bi, Sb, Cu, Te in rare earth metals (REM) and their oxides after preparatory group concentration using S,N-containing heterochain polymer sorbent are studied on a high-resolution spectrometer "Grand- Extra" ("WMC-Optoelectronics" company, Russia). Sorption kinetics and dependence of the degree of the impurity extraction on the solution acidity are analyzed to specify conditions of sorption concentration. To optimize the procedure of arc atomic emission determination of As, Bi, Sb, Cu, and Te various schemes of their sorption preconcentration and subsequent processing of the resulted concentrate with the addition of a collector

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

at different stages of the sorption process have been considered. Graphite powder is used as a collector in analysis of rare earth oxides due to universality and relative simplicity of the emission spectrum. Conditions of analysis and parameters of the spectrometer that affect the analytical signal (mass and composition of the sample, shape and size of the electrodes, current intensity and generator operation mode, interelectrode spacing, wavelengths of the analytical lines) are chosen. The evaporation curves of the determinable impurities were studied and the exposure time of As, Bi, Sb, Cu, and Te in the resulted sorption concentrate was determined. Correctness of the obtained results was evaluated using standard samples of the composition and in comparisons between methods. The results of the study are used to develop a method of arc chemical-atomic emission analysis of yttrium, gadolinium, neodymium, europium, scandium and their oxides in a concentration range of $n \times (10^{-2} - 10^{-5})$ wt.%.

Keywords: atomic emission analysis; arc excitation source; rare earth metals; multichannel analyzers of emission spectra MAES; sorption preconcentration.

Редкоземельные металлы поистине верно называют «витаминами промышленности». Каждый день из разных точек мира появляется новая информация об инновационных разработках, связанных с применением РЗМ [1, 2]. Сферы потребления расширяются, возможности использования далеко не исчерпаны, но любое применение РЗМ подразумевает использование веществ с четко заданными уровнями химической чистоты. В связи с этим остро встает вопрос обеспечения контроля качества РЗМ и материалов на их основе на разных стадиях производства и потребления.

Современные области науки и техники требуют постоянного расширения номенклатуры анализируемых веществ и определяемых в них примесей. С течением времени требования к примесному составу чистых и высокочистых веществ ужесточаются. Ранее требовались вещества, чистые лишь по небольшой группе примесей. В последнее время некоторые отрасли науки нуждаются в веществах, сертифицированных практически по всем возможным примесям. Кроме того, для различных применений одного и того же вещества необходимо контролировать содержание различных групп примесей с низкими пределами определения [3]. Во многих случаях инструментальной чувствительности для ряда элементов оказывается недостаточно, и для ее повышения приходится использовать предварительное отделение и концентрирование примесей.

Цель работы — разработка дугового химико-спектрального метода определения As, Bi, Sb, Cu, Te в редкоземельных металлах после группового сорбционного концентрирования примесей.

Исследования выполнены с использованием спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра» («ВМК-Оптоэлектроника»). Спектрометр создан на основе новой нарезной неклассической вогнутой дифракционной решетки с частотой штрихов 2400 штр./мм. Спектр регистрируют два анализатора МАЭС, каждый из которых содержит многокристальную сборку, блоки электронной регистрации и питания. Входная щель,

вогнутая дифракционная решетка и чувствительные к излучению поверхности двух многокристальных сборок расположены на круге Роуленда диаметром 1 м. Сборка с 12 линейками регистрирует спектральный диапазон 190–350 нм, а сборка с 8 линейками — 385–470 нм [4].

Инструментальные возможности современного дугового атомно-эмиссионного анализа (ДАЭА) позволяют проводить определение редкоземельных примесей в РЗМ и их оксидах на уровне $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$ % масс., однако прямое определение некоторых элементов, в частности, мышьяка, сопряжено с рядом трудностей. Мышьяк относится к наиболее летучим элементам в угольной дуге, занимая место в начале ряда после фосфора и ртути и перед менее летучими кадмием, цинком и сурьмой. Немногочисленные спектральные линии As находятся в основном в коротковолновой области, при этом дополнительная обработка спектра и учет фракционного испарения с носителем не позволяют определять мышьяк на требуемом уровне $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ % масс.: нижняя граница определяемых содержаний в лучшем случае находится на уровне $n \cdot 10^{-3}$ % масс. В связи с этим для достижения необходимой чувствительности определения мышьяка в РЗМ и их оксидах следует проводить предварительное концентрирование.

Известно, что мышьяк имеет высокое сродство к сере: серосодержащие соединения мышьяка — форма, пригодная для его выделения и концентрирования, поэтому в качестве сорбента предложено использовать S,N-содержащий сорбент на основе первичного этилендиамина, полученный по реакции тиометилирования полиаминов (ЭДМ).

Изучение зависимости степени извлечения As от кислотности раствора. Устанавливали степень извлечения As при различных значениях pH модельного раствора, который содержал, помимо As, еще ряд примесей, поскольку опыт применения сорбента ЭДМ показал его высокую эффективность применительно к широкому кругу

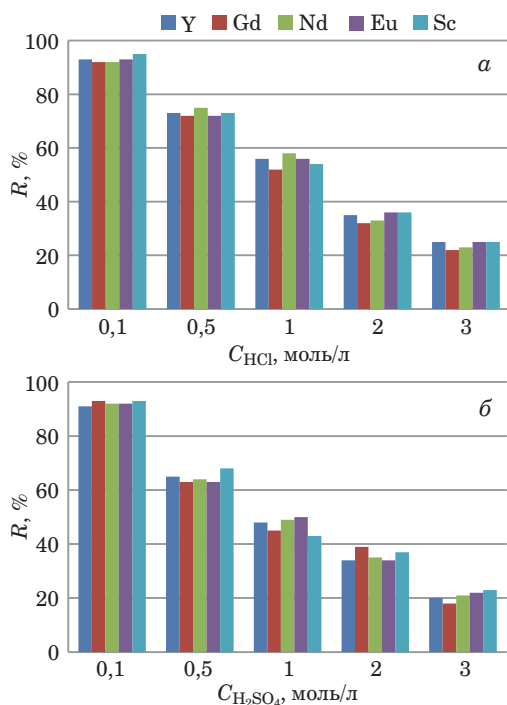


Рис. 1. Зависимость степени извлечения мышьяка от кислотности раствора: а — HCl; б — H₂SO₄

элементов, обусловленную промежуточной координацией сорбируемых элементов через азот.

Оксиды исследуемых РЗМ, чистые по примесям, массой 1 г помещали в стакан вместимостью 100 мл, смачивали водой, добавляли 20 мл соляной кислоты и нагревали при температуре 60 – 70 °С до полного растворения. Раствор переносили в колбу на 500 мл, добавляя растворы примесей (Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Se, Tb, Tm, V, Yb, Zn, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zn) с концентрацией 100 мкг/мл.

Сорбцию проводили из солянокислых и сернокислых сред в статическом режиме. Время контакта фаз — 60 мин, температура — 100 °С. Кислотность раствора варьировали от 0,1 до 3 М HCl или H₂SO₄. Соотношение объема раствора и массы сорбента 1:1 (100 мл:100 мг). На рис. 1 приведены данные по полноте извлечения As из растворов исследуемых РЗМ различной кислотности.

Из полученных данных видно, что с увеличением молярности кислот степень извлечения As уменьшается. Высокие значения степени извлечения (92 – 95 %) наблюдаются при использовании как 0,1 М HCl, так и 0,1 М H₂SO₄.

Высокие значения степени извлечения из 0,1 М HCl также наблюдаются для Bi (99 %), Te (96 %), Cu (92 %) и Sb (98 %), частичное извлечение имеет место в случае Nb (65 %) и Sn (79 %),

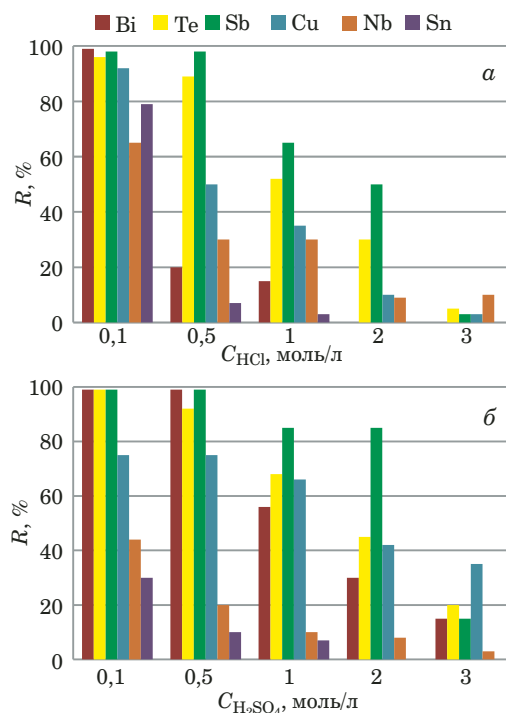


Рис. 2. Зависимость степени извлечения примесных элементов от кислотности раствора: а — HCl; б — H₂SO₄

при этом из 0,1 М H₂SO₄ эти элементы извлекаются несколько хуже (рис. 2). РЗМ не вступают в реакции с активными центрами сорбента, что позволяет полностью отделять сорбируемые элементы от РЗМ-основы.

Таким образом, для сорбции As был выбран 0,1 М раствор HCl, попутно в получаемый сорбционный концентрат в этих же условиях количественно извлекаются Bi, Cu, Sb и Te. Дальнейшее исследование проведено для этой группы элементов. Попутное групповое концентрирование этих элементов позволяет обеспечить контроль правильности результатов прямого дугового атомно-эмиссионного анализа.

Кинетика извлечения примесных элементов. Кинетику извлечения примесей из 0,1 М HCl изучали путем их определения в сорбате через каждые 15 мин. Полученные кинетические кривые извлечения аналитов S,N-содержащим сорбентом ЭДМ приведены на рис. 3.

На степень сорбции влияет время контакта сорбента с раствором пробы. В отсутствие нагревания и без перемешивания сорбция протекает достаточно медленно. При нагревании до 100 °С и постоянном перемешивании степень сорбции всех аналитов в первые 15 мин достигает 40 – 50 %, а в течение 60 мин проходит полная сорбция. Таким образом, экспериментально установлены условия сорбционного концентрирования примесей из РЗМ и материалов на их основе, схема представлена на рис. 4.

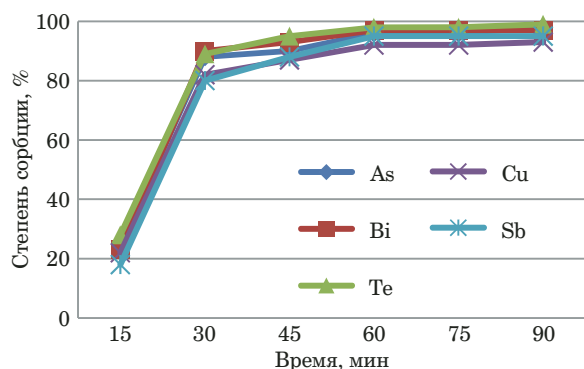


Рис. 3. Кинетические кривые извлечения примесей S, N-содержащим сорбентом ЭДМ

В ДАЭА полученный концентрат примесей после сорбции должен иметь форму, удобную для непосредственного возбуждения спектра определяемых элементов, т.е. примеси должны быть сконцентрированы в объеме коллектора малой массы или локализованы на небольшой поверхности. В качестве коллектора при анализе редкоземельных оксидов использовали графитовый порошок, что обусловлено относительной простотой его эмиссионного спектра и универсальностью.

Для оптимизации процедуры проведения ДАЭА концентрата примесей рассмотрены различные схемы его получения и последующей обработки.

Схема 1. Прямой анализ сорбционного концентрата. Полученный в выбранных условиях сорбционный концентрат отфильтровывали, промывали разбавленным раствором кислоты и высушивали на воздухе. Далее сорбат подвергали спектральному анализу.

При этом добиться удовлетворительных результатов при данной схеме анализа не удалось из-за неконтролируемых выбросов пробы в процессе экспозиции, что приводит к низкой повторяемости полученных результатов даже при варьировании условий анализа и параметров спектрометра (форма и размер электрода, сила тока и режим работы генератора). Поэтому для повышения стабильности поступления сорбционного концентрата во время всей экспозиции целесообразно разбавлять его графитовым порошком.

Схема 2. Прямой анализ сорбционного концентрата с добавлением графитового порошка. Смешивание сорбционного концентрата с графитовым порошком благоприятно влияет на аналитический сигнал исследуемых примесей. Сорбционный концентрат смешивали с графитовым порошком в соотношениях 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3. Стабильность поступления пробы и интенсивность спектральных линий синхронно возрастают с

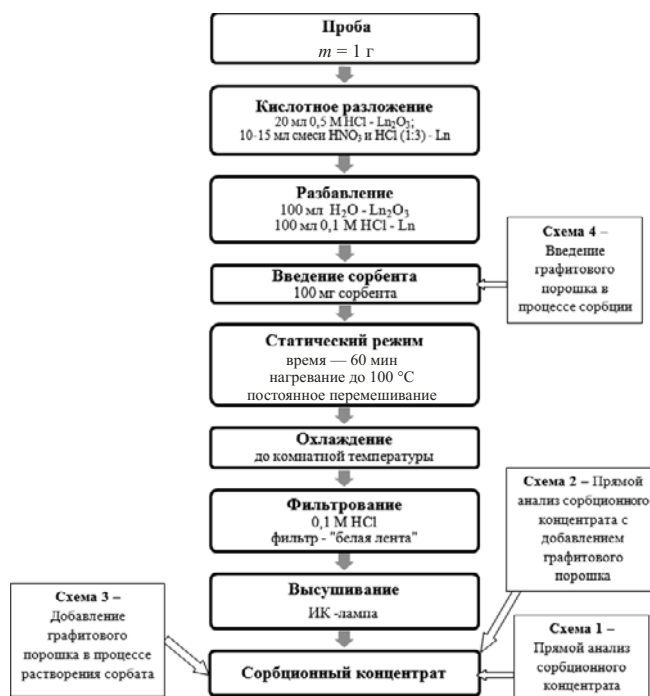


Рис. 4. Схема получения сорбционного концентрата

увеличением содержания графитового порошка, при соотношении 1:1 наблюдается стабильное поступление элементов пробы в плазму дугового разряда. Дальнейшее увеличение содержания графитового порошка не приводит к усилению аналитического сигнала, но может служить источником дополнительных ошибок, связанных с разбавлением пробы при определении низких содержаний исследуемых примесей.

Данная схема проста, не требует дополнительных стадий подготовки, и ее выполнение занимает минимальное количество времени.

Схема 3. Добавление графитового порошка в процессе растворения сорбата. Полученный сорбционный концентрат помещали в кварцевую чашку, добавляли 2 – 5 мл разбавленной азотной кислоты и нагревали до полного растворения. По мере нагревания компоненты матрицы С, N и S окисляются до оксидов и выделяются из раствора, а исследуемые примеси в виде комплексных соединений остаются в растворе. Содержимое чашки нагревали на водяной бане до начала выделения паров SO_3 , добавляли 1 – 2 мл смеси HCl и HNO_3 и 100 мг порошкового графита и упаривали досуха.

Данная схема имеет недостаток: концентрат с графитовым порошком необходимо упаривать досуха, что может привести к потере легколетучих соединений и исказить результаты анализа.

Схема 4. Введение графитового порошка в процессе сорбции. В этом случае сорбционный концентрат разбавляли графитовым порошком

непосредственно в процессе сорбции. Для этого к 100 мг сорбента добавляли 100 мг графитового порошка и проводили сорбцию в ранее выбранных условиях. Введение графитового порошка усложняет процедуру фильтрования полученного сорбционного концентрата, однако обеспечивает равномерное распределение его составляющих, что позволяет напрямую подвергать его процедуре ДАЭА. Следовательно, отпадает стадия тщательного перемешивания сорбционного концентрата с графитовым порошком, как это предполагается в схеме 2.

Рассмотренные выше способы подготовки сорбционного концентрата для последующего ДАЭА показывают, что схемы 2 и 4 наиболее просты в выполнении и обеспечивают полноту сорбции исследуемых аналитов. Однако схема 2 имеет дополнительную стадию механического перемешивания сорбционного концентрата с графитовым порошком, что может вызвать неконтролируемые загрязнения концентрата, поэтому в данной работе выбрана схема 4.

Выбор условий проведения дугового атомно-эмиссионного анализа сорбционного концентрата. Аналитические линии элементов находятся в основном в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра. Сорбент ЭДМ полностью селективен к РЗМ, поэтому при анализе сорбционного концентрата не выявлены матричные влияния. При выборе спектральных линий руководствовались лишь требованиями чувствительности определения примесей.

Выбранные наиболее чувствительные аналитические линии примесей приведены ниже:

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм
As	234,98; 278,02; 286,04
Bi	223,06; 293,87; 306,77
Cu	324,75; 327,39
Sb	231,15; 276,99; 287,79
Te	214,28; 238,57; 238,6

Так как сорбат преимущественно состоит из серы — легколетучего вещества в угольной дуге, а As, Bi, Te, Sb, Cu имеют сравнительно высокие потенциалы возбуждения спектральных линий, то целесообразно применять достаточно глубокий электрод без обточенной части.

В рамках данной работы применяли электроды диаметром 4 мм с различной глубиной кратера (4,6 и 9 мм).

Исходя из массы полученного сорбционного концентрата целесообразно использовать массу навески 30 мг, при глубине кратера электрода 4 мм необходимо тщательно утрамбовывать пробу, так как данная навеска заполняет его полностью. Это приводит к тому, что происходит вы-

брос порядка 20 – 30 % пробы в первые секунды горения дуги даже при пониженных значениях силы тока (5 – 8 А). Использование электрода с глубиной кратера 6 мм позволяет добиться равномерного поступления компонентов пробы в плазму дугового разряда, что приводит к хорошей сходимости результатов. В электроде с глубиной кратера 9 мм проба залегает на глубине порядка 4 мм от края, что приводит к неравномерному разогреву пробы и, соответственно, ее поступлению в плазму. В связи с этим выбран электрод диаметром 4 мм с глубиной кратера 6 мм.

При выборе силы тока исследовали кривые выгорания примесей и интенсивность аналитических линий. При силе тока 8 А поступление As, Bi, Sb, Te и Cu наблюдается в первые 10 – 15 с. Увеличение силы тока приводит к уменьшению времени пребывания исследуемых элементов в плазме дугового разряда, при этом наблюдается ухудшение чувствительности определения примесей. На основании кривых выгорания примесей и интенсивности их аналитических линий выбраны следующие условия анализа: сила тока — 8 А, межэлектродное расстояние — 3 мм, время экспозиции, в течение которого происходит полное выгорание всех исследуемых примесей, — 20 с.

Для получения достоверных результатов ДАЭА необходимо, чтобы состав образцов сравнения (ОС) был максимально приближен к составу анализируемых проб. Для этого чистый сорбент ЭДМ смешивали с образцами сравнения на графитовом порошке в соотношении 1:1 (15 мг сорбента:15 мг ОС на графитовом порошке). Градуировочные зависимости строили с использованием серии ОС на графитовой основе с содержанием As, Bi, Cu, Sb и Te в интервале $3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс.

В результате проведенного исследования выбраны следующие условия ДАЭА сорбционного концентрата примесей As, Bi, Cu, Sb и Te в диапазоне концентраций $3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс.: масса навески — 30 мг; электрод диаметром 4 и глубиной 6 мм; режим работы генератора — постоянный ток; сила тока — 8 А; аналитический промежуток — 3 мм; время экспозиции — 20 с.

Проверку правильности получаемых результатов проводили с использованием стандартных образцов состава и посредством межметодных сличений. В качестве примера в таблице представлены результаты анализа оксида неодима после сорбции S,N-содержащим сорбентом ЭДМ.

Из приведенных данных видно, что результаты, полученные методами ДАЭА и АЭС-ИСП, согласуются между собой и с аттестованными значениями. Отсутствие значимых различий резуль-

Результаты анализа стандартного образца оксида неодима ($n = 4$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Массовая доля $\bar{x} \pm 1,96S_r$, %		Аттестованные значения
	ДАЭА	АЭС-ИСП	
As	0,00047 $\pm$ 0,00013	0,00048 $\pm$ 0,00007	0,00050 $\pm$ 0,00005
Bi	0,00061 $\pm$ 0,00017	0,00059 $\pm$ 0,00008	0,00065 $\pm$ 0,00005
Cu	0,0089 $\pm$ 0,0017	0,0091 $\pm$ 0,0012	0,0090 $\pm$ 0,0008
Sb	0,00051 $\pm$ 0,00015	0,00046 $\pm$ 0,00009	0,00050 $\pm$ 0,00005
Te	0,0075 $\pm$ 0,0015	0,0081 $\pm$ 0,0012	0,0080 $\pm$ 0,0013

татов, полученных представленными методами при анализе проб из растворов или из твердой фазы после применения группового концентрирования As, Bi, Sb, Cu, Te с использованием S,N-содержащих сорбентов, подтверждает эффективность применения ДАЭА для РЗМ и материалов на их основе.

По результатам проведенного исследования разработана методика химико-атомно-эмиссионного анализа иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов, включающая групповое концентрирование As, Bi, Cu, Sb и Te с использованием S,N-содержащего комплексобразующего сорбента ЭДМ и позволяющая проводить дуговое атомно-эмиссионное определение примесей в интервале $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ % масс. Относительное стандартное отклонение результатов анализа по разработанной методике составляет 20 – 8 % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сарычев Г. А., Косынкин В. Д., Глебов В. А. Ключевые элементы модернизации / Цветные металлы. 2011. № 4. С. 38 – 44.

2. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Вершков А. В. Редкие металлы и редкоземельные элементы — материалы современных и будущих высоких технологий / Авиационные материалы и технологии. 2013. № S2. С. 3 – 10.
3. Чередниченко И. В., Оспенникова О. Г., Пискорский В. П. и др. Материалы для постоянных магнитов (обзор) / Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 4. С. 58 – 76.
4. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.

REFERENCES

1. Sarychev G. A., Kosynkin V. D., Glebov V. A. The Situation of rare earth metals in the Periodic table of D. I. Mendeleev / Tsuet. Met. 2012. N 3. P. 24 – 31 [in Russian].
2. Kablov E. N., Ospennikova O. G., Vershkov A. V. Rare metals and rare-earth elements are materials for modern and future high technologies / Aviat. Mater. Tekhnol. 2013. N S2. P. 3 – 10 [in Russian].
3. Cherednichenko I. V., Ospennikova O. G., Piskorskiy V. P., et al. The economics aspects of manufacturing permanent magnets (review) / Nov. Materialoved. Nauka Tekhn. 2016. N 4. P. 58 – 76 [in Russian].
4. Labusov V. A., Potimkov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G. New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-15-22

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ НОВЫХ МАРОК ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

© Роман Михайлович Дворецков, Павел Сергеевич Петров,
Геннадий Васильевич Орлов, Федор Николаевич Карачевцев,
Александр Федорович Летов

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

Статья поступила 22 мая 2018 г.

Актуальным направлением аналитического контроля жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) является разработка спектральных экспресс-методов анализа для сопровождения всех этапов производства ЖНС. Для обеспечения высокой точности результатов, получаемых такими методами, как атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), необходимо использовать стандартные образцы (СО), адекватные по составу анализируемым пробам. Для многих марок современных ЖНС стандартные образцы отсутствуют, необходимы их разработка и аттестация. Представлен методический подход к разработке и изготовлению стандартных образцов новых марок жаропрочных никелевых сплавов. Показано, что при изготовлении СО ЖНС для спектрального анализа недопустимо не только наличие в материале СО дефектов (раковин, трещин, неметаллических включений, обособленных зон, отличающихся содержанием легирующих элементов и примесей), но и участков с повышенной микропористостью. В таком случае образцы отбраковывают и переплавляют, при необходимости корректируя режимы выплавки заготовок СО. Проведены исследования структуры, однородности и установлены аттестованные значения изготовленных СО жаропрочных никелевых сплавов типа ВЖМ, ВКНА и др. Рассмотрены возможности применения полученных стандартных образцов ЖНС для атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением и РФА. Показано, что в случае АЭС для построения градуировочной характеристики лучше использовать комплекты СО максимально близкого к анализируемым пробам состава, в то время как для РФА возможно использование объединенных комплектов СО близких по составу марок ЖНС. Представлены метрологические характеристики стандартных образцов утвержденных типов (ГСО) ЖНС для спектрального анализа, разработанных ФГУП «ВИАМ» за последние семь лет.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы; стандартные образцы; атомно-эмиссионный анализ; искровой пробоотбор; рентгенофлуоресцентный анализ; однородность материалов.

REFERENCE MATERIALS OF THE NEW GRADES OF NICKEL SUPERALLOYS AND THEIR USE IN SPECTRAL ANALYSIS

© Roman M. Dvoretzky, Pavel S. Petrov, Gennady V. Orlov,
Fedor N. Karachevtsev, Aleksandr F. Letov

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

Submitted May 22, 2018.

Development of rapid method of spectral analysis capable of accompanying all the stages of nickel superalloy production is a hot topic of the analytical control of nickel superalloys. To ensure high accuracy of the results obtained by the methods of optical emission spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry, reference materials (RM) adequate in composition to the analyzed samples are to be used. The lack of RM for novel grades of modern nickel alloys, entails the necessity of their development and certification. A methodical approach to the development and production of RM of new grades of nickel superalloys is presented. It is shown that production of the corresponding RM for spectral analysis apart from obvious requirement regarding the absence of defects (shells, cracks, nonmetallic inclusions, isolated zones differing in the content of alloying elements and impurities) requires also elimination of the areas of increased microporosity. In this case, the samples are rejected and melted

down, the smelting modes of the CO blanks being adjusted if necessary. We have studied the structure and homogeneity of the manufactured RM and determined the certified values of the reference materials for nickel superalloys of the type VZhM, VKNA, etc. The potentiality of using the developed RM for optical emission spectroscopy with spark excitation and X-ray fluorescence analysis are considered. It is shown that optical emission spectroscopic analysis with spark excitation requires RM sets most close in composition to the analyzed samples when plotting a calibration characteristic, whereas when using X-ray fluorescence analysis, combined sets of RM are appropriate for analysis of the alloy grades similar in composition. The metrological characteristics of the reference materials of approved types (certified reference materials) for the spectral analysis developed at FSUE VIAM for the last seven years are presented.

Keywords: nickel superalloys; certified reference materials; optical emission analysis; spark sampling; x-ray fluorescence analysis; homogeneity of materials.

Современные жаропрочные никелевые сплавы представляют собой сложные сбалансированные системы, в которых одновременно содержится большое число легирующих элементов, модифицирующих микродобавок и примесей [1]. Одним из обязательных условий получения требуемых стабильных свойств ЖНС является контроль химического состава в узких диапазонах концентраций основных легирующих элементов [2, 3].

Аналитический контроль является неотъемлемой и важнейшей составляющей обеспечения качества металлургической продукции [4 – 6]. Среди действующих нормативных документов по анализу ЖНС преобладают стандарты и аттестованные методики с использованием классических методов химического анализа (гравиметрии, титриметрии), фотометрии, электрохимических методов, атомно-абсорбционной спектрометрии. Перечисленные методы обладают высокой точностью, селективностью и продолжают использоваться в аналитическом контроле никелевых сплавов для определения Re, Si, В и др. [7 – 9]. Однако в силу их одноэлементности данные методы нецелесообразно применять для комплексного исследования металлургических объектов со сложной матрицей, таких как ЖНС [10, 11]. При производстве современных ЖНС необходимо контролировать содержание макрокомпонентов (Al, Ti, Co, Cr, W, Mo, Nb, Ta, Re, Ru, Zr, V, Hf), микролегирующих добавок (B, Mg, La, Ce, Y) и примесей (Fe, Cu, Si, Mn, Ag, Zn, Sn, Sb, Te, Pb, Bi, P, S) [12 – 14]. Для этой цели более пригодны методы рентгенофлуоресцентного и атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Актуальным направлением аналитического контроля ЖНС является разработка спектральных экспресс-методов анализа, позволяющих быстро, без сложной подготовки пробы (например, растворения) и с достаточной точностью сопровождать все этапы производства ЖНС. Среди спектральных методов, используемых в металлургии, хорошо зарекомендовали себя методы АЭС с искровым возбуждением и РФА. Оба метода позволяют работать с твердыми образцами и благодаря экспрессности удовлетворяют требованиям

контроля технологических процессов при производстве ЖНС. Стоит отметить, что для обеспечения высокой точности результатов АЭС и РФА необходимо использовать стандартные образцы, адекватные по составу анализируемым пробам [15 – 17].

Организации, занимающиеся разработкой и выпуском СО, при выборе состава, как правило, ориентируются на наиболее часто применяемые в промышленности марки ЖНС. Например, в каталоге ЗАО «ИСО» [18] в части никелевых сплавов представлены 15 СО для химического анализа, из них только 10 разработаны для спектрального анализа. При этом ГОСТ 5632–2014 «Легируемые нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки» содержит 54 наименования сплавов на никелевой основе. С использованием постоянно совершенствующихся химических композиций и технологий выплавляют много марок ЖНС, и требования к их химическому составу регламентированы только в технических условиях (ТУ). Таким образом, для обеспечения аналитического контроля ЖНС методами РФА и АЭС необходимо расширение номенклатуры стандартных образцов, в том числе, применительно к новым маркам ЖНС.

Данная статья посвящена исследованию, разработке и аттестации СО ЖНС нового поколения для спектрального анализа.

Разработка и способы получения СО ЖНС

Состав ЖНС весьма разнообразен, поэтому разработка СО для определения всех элементов, подлежащих аналитическому контролю, представляет собой сложную технологическую и аналитическую задачу, требующую индивидуального подхода.

Комплекты СО состава сплавов для спектрального анализа состоят, как правило, из 3 – 5 экземпляров разного химического состава. Каждый экземпляр представляет собой цилиндр диаметром 20 – 40 мм и высотой 20 – 40 мм, такая форма приемлема для современных рентгено-



Рис. 1. Литниковая форма для выплавки заготовок СО ЖНС методом направленной кристаллизации

флуоресцентных и атомно-эмиссионных спектрометров. При планировании шихтового состава будущих СО стараются минимизировать взаимные спектральные интерференции определяемых элементов. Недопустимо монотонно увеличивать или уменьшать в комплекте содержание элементов, аналитические линии которых расположены близко друг к другу. При этом содержание элемента матрицы оставляют приблизительно на одном уровне во всех экземплярах СО комплекта [19]. Для построения градуировочной характеристики во всем диапазоне содержаний элементов по ТУ на ЖНС состав комплектов планируют таким образом, чтобы интервал содержаний элементов в СО был шире, чем ограниченный указанными в ТУ пределами: для легирующих — отклонение 10 – 15 % от верхней и нижней границ; для примесей от тысячных долей процента — на 20 – 50 % выше границы допустимого содержания.

Для изготовления СО конкретных марок ЖНС приходится корректировать режимы выплавки промышленных сплавов или даже применять другие способы изготовления, например, порошковую металлургию [20]. В ряде случаев заготовки СО ЖНС, выплавляемых методами равноосной или направленной кристаллизации, получают такими же способами, что и промышленные сплавы, но небольшими партиями в виде слитков длиной 200 – 250 мм, диаметром до 45 мм и общей массой 7 – 15 кг (рис. 1). Затем проводят механическую обработку слитков и разделяют их на части — экземпляры СО (рис. 2).

Далее полученные образцы подвергают следующим операциям:

подготовка верхней и нижней аналитических поверхностей (шлифовка и полировка);

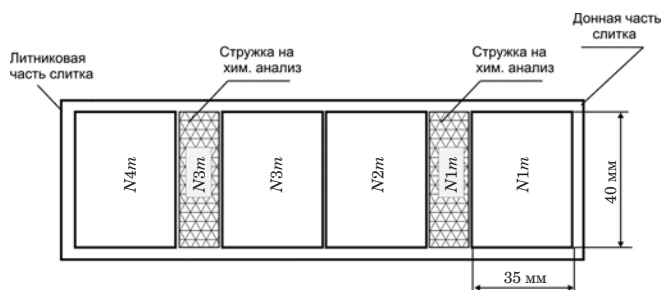


Рис. 2. Пример схемы разрезки заготовки СО ЖНС: N — номер СО в комплекте; m — номер слитка

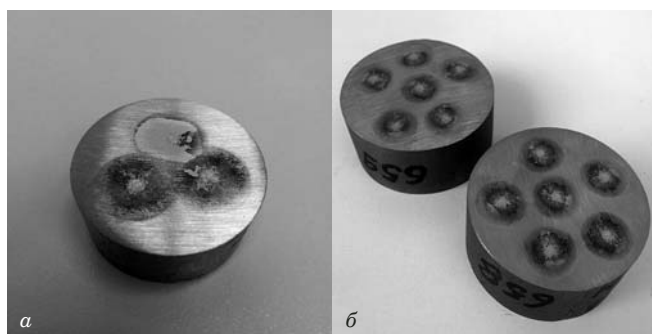


Рис. 3. Отбракованный (а) и годные (б) образцы ЖНС

исследование на пористость и наличие дефектов (раковин, трещин, неметаллических включений, обособленных зон, отличающихся содержанием легирующих элементов и примесей), как визуальное, так и с использованием оптической и электронной микроскопии;

исследование однородности.

При разработке способов получения СО ЖНС обнаружено, что на некоторых участках образцов с видимым отсутствием каких-либо пор или дефектов при анализе методом АЭС с искровым пробоотбором происходит неполный «прожиг» металла, т.е. после воздействия высоковольтной искры на поверхности металла остаются кратеры, отличающиеся как размером, так и окантовкой поверхности — она становится матовой, а не черной. На этих участках результаты определения некоторых элементов существенно занижены или завышены относительно участков с полным прожигом (рис. 3), что недопустимо при изготовлении СО ЖНС для спектрального анализа. В таком случае образцы отбраковывают и переплавляют, при необходимости корректируя режимы выплавки.

При исследовании поверхности образцов ЖНС методом растровой электронной микроскопии было обнаружено, что на тех участках, где наблюдался неполный прожиг, в объеме отливки в большом количестве имеются микропоры, расположенные на стыке осей дендритов и на границах эвтектических выделений и твердого раство-

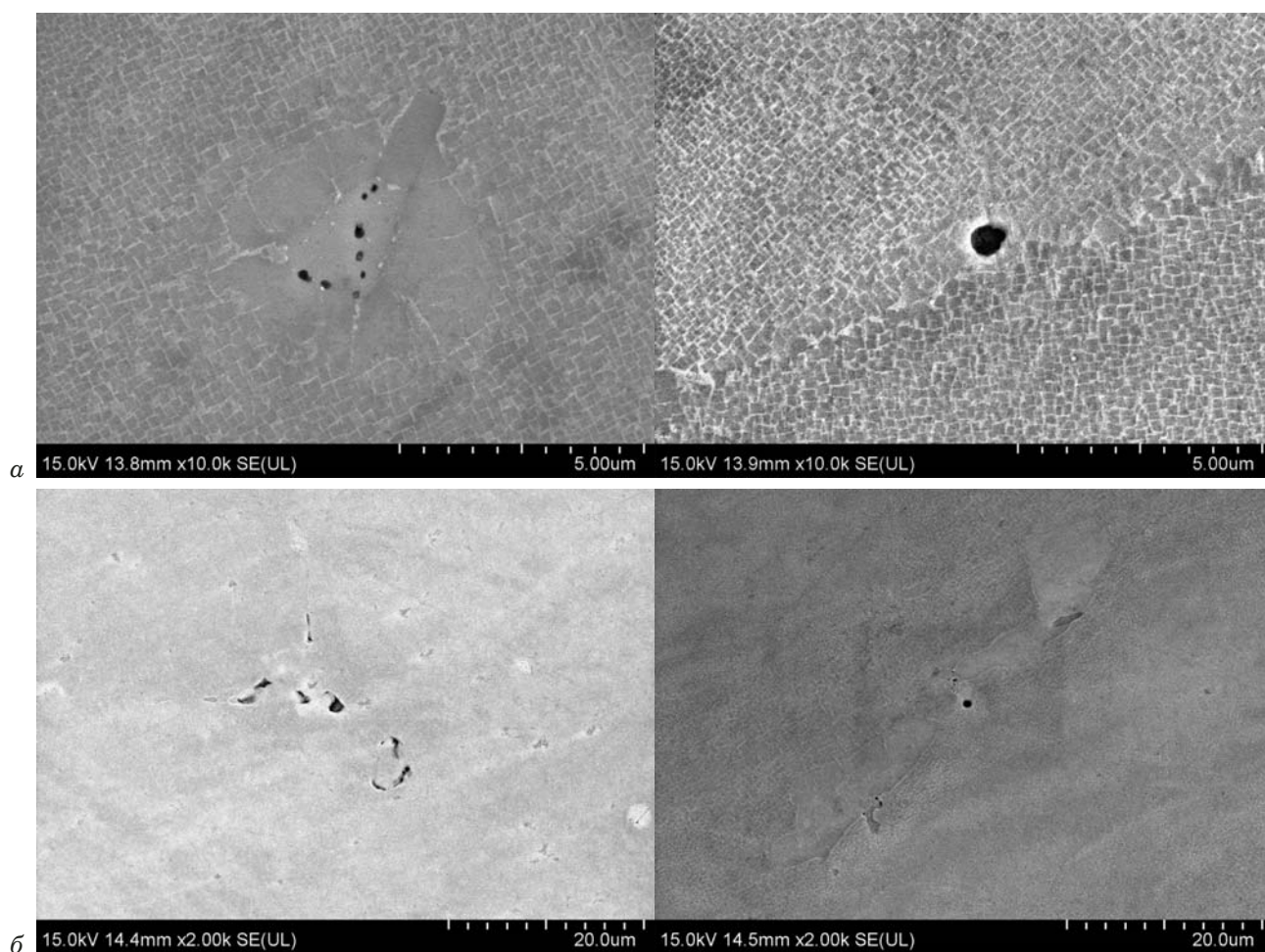


Рис. 4. Микропоры в литейном ЖНС: $\times 10\,000$ (а); $\times 2\,000$ (б)

ра (рис. 4). Предположительно неполный прожиг металла происходит за счет вскрытия микропор и контакта искры с высвободившимися газовыми включениями.

Такой тщательный подход к изготовлению материала СО ЖНС и оценке его макро- и микро-структуры обусловлен прежде всего экономическими факторами (в частности при создании СО, легированных дорогостоящими редкоземельными элементами, Re, Ru и др.).

Исследование однородности и установление аттестованных значений СО ЖНС

Одной из составляющих суммарной неопределенности аттестованного значения СО является стандартная неопределенность от неоднородности материала СО (S_n).

Характеристику однородности S_n для всех элементов материала СО ЖНС оценивали по ГОСТ 8.531–2002 [21]. Рассмотрим процедуру оценки однородности на примере одного из литейных ЖНС — сплава ВЖМ5У.

Для расчета S_n использовали полную выборку всех изготовленных экземпляров СО одного

состава: в случае ВЖМ5У — 16 экземпляров СО диаметром 40 мм и высотой 30 мм. На двух подготовленных аналитических поверхностях каждого экземпляра проводили по два измерения методом РФА без изменения положения места возбуждения, а затем — по два измерения методом АЭС со случайным выбором места возбуждения. По результатам анализа, полученных двумя методами, для каждого метода рассчитывали стандартную неопределенность от неоднородности поэлементно. При расчете суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения СО выбрали максимальную величину S_n : в случае ВЖМ5У — S_n для атомно-эмиссионного анализа (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что наибольшие значения S_n характерны для элементов с относительно низкой температурой плавления (Al и Co), а для тугоплавких элементов (W, Mo, Re) значения S_n существенно меньше, что связано с междендритной ликвацией легкоплавких элементов при кристаллизации расплава.

СО сплава ВЖМ5У анализировали в соответствии с аттестованными методиками определения элементов в ЖНС методом атомно-эмисси-

Таблица 1. Результаты расчета стандартной неопределенности от неоднородности (% масс.) для легирующих элементов сплава ВЖМ5У

Индекс СО в комплекте	Co	Cr	W	Mo	Al	Ti	Ta	Re
ВЖМ5У-1	0,029	0,026	0,012	0,005	0,082	0,004	0,024	0,015
ВЖМ5У-2	0,045	0,028	0,012	0,004	0,073	0,005	0,017	0,014
ВЖМ5У-3	0,038	0,022	0,014	0,003	0,071	0,007	0,018	0,021
ВЖМ5У-4	0,048	0,018	0,013	0,002	0,117	0,012	0,020	0,009
ВЖМ5У-5	0,026	0,016	0,005	0,001	0,062	0,006	0,012	0,008

Таблица 2. Результаты аттестационных испытаний (массовая доля элементов $\pm$ границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО, %) комплекта стандартных образцов никелевого сплава ВЖМ5У ($P = 0,95$)

Обозначение СО в комплекте	Co	Cr	W	Mo	Al	Ti	Ta	Re
ВЖМ5У-1	7,52 $\pm$ 0,10	5,36 $\pm$ 0,09	7,11 $\pm$ 0,09	2,57 $\pm$ 0,03	5,15 $\pm$ 0,17	0,41 $\pm$ 0,01	7,07 $\pm$ 0,10	3,34 $\pm$ 0,05
ВЖМ5У-2	7,93 $\pm$ 0,11	4,90 $\pm$ 0,11	5,87 $\pm$ 0,07	2,14 $\pm$ 0,03	5,43 $\pm$ 0,16	0,67 $\pm$ 0,01	5,95 $\pm$ 0,08	3,55 $\pm$ 0,05
ВЖМ5У-3	9,06 $\pm$ 0,12	4,42 $\pm$ 0,09	5,62 $\pm$ 0,07	2,13 $\pm$ 0,03	5,79 $\pm$ 0,16	0,97 $\pm$ 0,02	6,07 $\pm$ 0,08	4,08 $\pm$ 0,06
ВЖМ5У-4	9,60 $\pm$ 0,12	4,01 $\pm$ 0,11	4,81 $\pm$ 0,06	1,69 $\pm$ 0,02	6,39 $\pm$ 0,25	1,15 $\pm$ 0,03	5,24 $\pm$ 0,07	4,41 $\pm$ 0,06
ВЖМ5У-5	10,92 $\pm$ 0,13	3,58 $\pm$ 0,07	4,57 $\pm$ 0,06	1,50 $\pm$ 0,02	7,15 $\pm$ 0,15	1,18 $\pm$ 0,02	5,08 $\pm$ 0,07	4,99 $\pm$ 0,06

онной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с использованием установки, входящей в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196–2011 (ФГУП «ВНИИОФИ»). На основании результатов определения элементов в материалах СО рассчитывали суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО в соответствии с ГОСТ 8.532–2002 и Р 50.2.058–2007 (табл. 2).

Всего за период с 2004 по 2015 г. во ФГУП «ВИАМ» разработано и выпущено 25 комплектов монолитных СО различных типов для спектрального анализа жаропрочных никелевых сплавов, среди которых пять комплектов СО категории ОСО, шесть — категории СОП и 14 — утвержденных типов категории ГСО. В табл. 3 представлен перечень стандартных образцов утвержденных типов (ГСО) ЖНС для спектрального анализа, разработанных ФГУП «ВИАМ» в 2011–2015 гг., с интервалами содержаний некоторых аттестованных элементов (более подробные сведения можно найти в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений).

Испытания СО ЖНС в целях утверждения типа (СОП, ОСО или ГСО) проводили двумя способами:

1) межлабораторной аттестации с привлечением аккредитованных испытательных лабораторий ИМЕТ УрО РАН, ФГУП «ЦНИИЧер-

мет» им. И. П. Бардина, ФГУП «УНИИМ», ООО «НПК ЦНИИТМАШ» и др.

2) с использованием Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196–2015 (ФГУП «ВНИИОФИ»).

Приемлемо использовать оба варианта, однако второй способ позволил сократить время проведения испытаний, снизить значения неопределенностей аттестованных значений массовой доли элементов в СО и обеспечил метрологическую прослеживаемость СО ЖНС к Государственному первичному эталону [22].

Применение СО ЖНС для спектрального анализа

Проведен анализ стандартного образца № 18 сплава ЖС6У (Al — 4,59 $\pm$ 0,20; Cr — 9,07 $\pm$ 0,20; Mo — 1,55 $\pm$ 0,07; Nb — 1,16 $\pm$ 0,12; Ti — 2,21 $\pm$ 0,09; W — 11,00 $\pm$ 0,20; Co — 7,90 $\pm$ 0,15 %) с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с искровым возбуждением ARL 4460 (частота генератора — 1000 Гц, время предварительного обжига — 8 с, время экспозиции — 5 с).

Градуировочные зависимости были построены с использованием комплектов стандартных образцов ЖНС, близких по составу к сплаву ЖС6У (табл. 4), по пяти точкам.

Результаты определения элементов в СО № 18 сплава ЖС6У по разным градуировочным зависимостям наряду с относительными погреш-

Таблица 3. Перечень стандартных образцов утвержденных типов (ГСО) ЖНС для спектрального анализа, разработанных ФГУП «ВИАМ» в 2010 – 2015 гг., и диапозоны содержания (%) легирующих и некоторых примесных элементов в комплектах

Элемент	Марка сплава (№ ГСО)										
	ВИНЗ 10627– 2015	ВЖЛ21 10626– 2015	ВЖМ8 10625– 2015	ВЖМ7 10624– 2015	ЖС6У, ЖС6К 10474– 2014	ВЖ175-ИД 10126– 2012	ВЖ172 10125– 2012	ВЖМ5У 10124– 2012	ВКНА-1В 9930– 2011	ВЖМ4-ВИ 9928– 2011	ВКНА-25 9573– 2010
Al	7,0 – 9,5	4,0 – 7,0	4,5 – 7,0	4,5 – 7,5	4,3 – 6,2	3,0 – 4,7	1,0 – 2,8	4,5 – 7,8	7 – 9,8	4,9 – 5,7	7,5 – 9,0
Ti	—	1,8 – 5,0	—	0,4 – 2,1	1,4 – 3,6	1,6 – 3,6	0,3 – 1,9	0,2 – 1,5	0,5 – 2,1	—	0,2 – 0,8
Cr	1,7 – 5,3	6,0 – 10,0	1,3 – 4,8	3,6 – 7,1	7,1 – 11,1	8,0 – 13,5	12,0 – 17,8	3,0 – 5,9	3,9 – 6,9	1,3 – 4,3	4,0 – 6,0
Co	3,2 – 6,5	7,7 – 11,5	3,6 – 7,5	4,5 – 8,5	3,5 – 11,3	14,0 – 16,9	13,5 – 17,8	7,0 – 11,5	0,13 – 0,63	4,2 – 7,2	2,9 – 6,1
W	1,2 – 3,6	1,3 – 5,0	2,8 – 6,0	0,8 – 3,3	4,4 – 10,0	2,2 – 3,9	1,0 – 2,2	4,0 – 7,8	2 – 4,9	3,1 – 4,6	2,1 – 3,9
Mo	1,7 – 5,3	2,2 – 5,5	2,1 – 5,0	2,4 – 5,5	1,0 – 4,9	3,2 – 6,3	3,4 – 5,9	1,2 – 2,9	2,1 – 4,9	2,5 – 5,1	2,9 – 7,1
Nb	—	—	—	—	0,13 – 1,30	4,0 – 5,3	3,4 – 5,2	0,01 – 0,5	—	—	—
Ta	4,3 – 7,6	1,1 – 4,0	4,0 – 7,5	2,1 – 5,2	—	—	—	4,5 – 7,7	—	2,9 – 6,6	—
Re	0,1 – 1,0	—	5,5 – 8,0	1,1 – 4,2	—	—	—	3,0 – 5,4	—	4,7 – 7,7	0,7 – 2,1
Ru	—	—	3,3 – 7,5	—	—	—	—	—	—	2,8 – 6,0	—
La	0,0001 – 0,2	0,0015 – 0,1	—	0,001 – 0,15	—	0,00001 – 0,3	0,0002 – 0,05	0,0001 – 1,0	0,001 – 0,12	—	—
Ce	0,0002 – 0,1	—	—	0,001 – 0,15	0,001 – 0,002	0,0001 – 0,1	—	0,0003 – 0,1	—	—	—
Fe	0,01 – 0,6	0,01 – 0,6	0,01 – 0,7	0,01 – 0,7	0,14 – 1,76	0,05 – 0,9	0,01 – 1,3	0,05 – 1,0	0,004 – 0,4	0,01 – 0,6	0,1 – 0,6
Si	0,02 – 0,25	0,01 – 0,3	0,01 – 0,25	0,01 – 0,3	0,04 – 0,045	0,01 – 0,5	0,02 – 1,0	0,05 – 0,5	0,006 – 0,6	0,01 – 0,3	0,1 – 0,6
V	—	—	—	—	0,01 – 0,27	0,10 – 1,2	—	—	—	—	—
Zr	—	0,01 – 0,15	—	—	0,028 – 0,086	—	0,1 – 1,5	—	0,0002 – 0,2	—	—
Hf	—	—	—	—	0,01 – 0,30	—	—	—	0,005 – 0,06	—	—

Таблица 4. Содержание элементов в комплектах СО, использованных для построения градуировочных зависимостей (% масс.)

Комплект СО	Al	Cr	Mo	Nb	Ti	W	Co	Re	Ta	Ni*
ЖС6У	4,1 – 7,1	5,9 – 10,6	1,0 – 2,9	0,6 – 1,3	1,2 – 3,5	7,0 – 13,0	6,9 – 11,8	—	—	55 – 65
ЖС26	3,9 – 7,5	4,1 – 10,3	0,4 – 2,7	0,2 – 2,2	0,6 – 2,7	6,2 – 12,9	5,5 – 13,0	3,1 – 4,7	3,4 – 5,2	60 – 65
ЖС32	5,0 – 6,9	3,8 – 6,5	0,7 – 1,6	0,5 – 1,9	3,1 – 5,9	6,4 – 9,9	7,5 – 11,0	3,0 – 5,0	3,0 – 5,0	60 – 65
ЖС36	4,5 – 7,5	2,5 – 5,1	0,5 – 2,6	0,5 – 1,5	0,3 – 1,7	9,0 – 13,0	4,7 – 12,0	1,2 – 2,1	—	60 – 70
ЖС6К	3,8 – 7,3	8,1 – 12,9	3,0 – 7,3	—	2,0 – 4,1	2,8 – 6,1	3,6 – 10,1	—	—	60 – 70

* Указано примерное содержание.

Таблица 5. Результаты определения элементов в СО № 18 сплава ЖС6У (% масс.), полученные с использованием разных градуировочных характеристик ($n = 4$; $P = 0,95$) (числитель), и значения относительной погрешности результатов анализа (%) (знаменатель)

Комплект для построения градуировочной характеристики	Al	Cr	Mo	Nb	Ti	W	Co
СОП ЖС6У	4,46 ± 0,14/3	9,00 ± 0,21/1	1,51 ± 0,05/2	1,14 ± 0,04/2	2,27 ± 0,05/3	10,88 ± 0,23/1	7,85 ± 0,18/1
ОСО ЖС26	5,34 ± 0,16/16	9,57 ± 0,22/5	1,42 ± 0,05/9	1,42 ± 0,05/22	2,26 ± 0,05/2	10,88 ± 0,24/1	8,38 ± 0,19/6
СОП ЖС32	3,78 ± 0,14/18	8,42 ± 0,19/7	1,29 ± 0,05/16	1,23 ± 0,04/6	—	10,46 ± 0,21/5	7,60 ± 0,19/4
СОП ЖС36	4,43 ± 0,15/4	10,76 ± 0,19/19	1,23 ± 0,04/21	1,20 ± 0,05/3	2,14 ± 0,06/3	9,76 ± 0,20/11	7,54 ± 0,15/5
ОСО ЖС6К	4,62 ± 0,14/1	9,18 ± 0,21/1	1,73 ± 0,08/12	—	2,49 ± 0,05/13	9,13 ± 0,21/17	8,34 ± 0,19/6

ностями полученных значений представлены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что несмотря на почти идентичный элементный состав и близкие интервалы содержаний элементов использование для градуировки комплектов СО, неадекватных по составу исследуемым пробам, приводит к увеличению погрешностей определения отдельных элементов при анализе образца ЖНС методом АЭС с искровым возбуждением.

Анализ стандартного образца сплава ЖС6У № 18 с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 Tiger не показал существенного увеличения погрешности определения элементов при использовании для построения градуировочных зависимостей указанных выше комплектов СО ЖНС (во всех случаях погрешность не превышает 3 % отн.). Это объясняется тем, что в рентгенофлуоресцентном методе влияние на интенсивность аналитического сигнала сопутствующих элементов не такое сильное, как в методе искровой АЭС, и градуировочные характеристики для определения элементов методом РФА имеют существенно более широкий линейный динамический диапазон. Благодаря этому для анализа близких по составу марок ЖНС методом РФА возможно использование объединенных комплектов стандартных образцов (например, ГСО №10474 – 2014 для марок ЖС6У и ЖС6К).

Таким образом, методический подход к производству и аттестации стандартных образцов ЖНС, описанный в данной статье, позволил разработать СО, необходимые для спектрального анализа ЖНС последних поколений.

Применение выпущенных стандартных образцов ЖНС позволяет разработать высокоточные экспресс-методы анализа таких сплавов, позволяющие управлять процессом выплавки и корректировать состав выплавляемого материала.

С помощью новых СО ЖНС разработаны:

МИ 1.2.061–2014 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа» [23];

МИ 1.2.071–2015 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа».

За счет применения новых аттестованных СО для градуировки атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров метрологические характеристики результатов анализа материалов и полуфабрикатов из ЖНС улучшаются в несколько раз.

Исследования и разработка СО ЖНС проведены в рамках реализации комплексного направления 2.1 «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [24].

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозова Г. И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов / *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012. № 12(690). С. 52 – 56.
2. Каблов Е. Н., Чабина Е. Б., Морозов Г. А., Муравская Н. П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня / *Компетентность*. 2017. № 2(143). С. 40 – 46.
3. Каблов Е. Н., Сидоров В. В., Каблов Д. Е., Мин П. Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов / *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 55 – 71.
4. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Аналитический контроль — неотъемлемая часть диагностики материалов / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 1. С. 5 – 12.
5. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Роль и возможности аналитического контроля в металлургии / *Цветные металлы*. 2016. № 8(884). С. 63 – 67.
6. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Аналитический контроль как прикладной сегмент аналитической химии / *Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. 2016. С. 185.
7. Зайцева П. В., Пупышев А. А., Евдокимова О. В., Шуняев К. Ю. К вопросу определения рения методами пламенной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии / *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 1. С. 30 – 38.
8. Титов В. И., Гундобин Н. В., Пилипенко Л. В. Определение кремния в жаропрочных никелевых сплавах / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. № 12. С. 9 – 10.
9. Титов В. И. Определение бора в припоях на основе никеля ВПр24 и ВПр27 / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2017. № 9(57). С. 109 – 114.

10. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Возможности и проблемы современной аналитической химии неорганических материалов / Изв. Академии наук. Серия химическая. 2015. № 8. С. 1989.
11. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Человеческий фактор и человеческие ошибки в химическом анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 3. С. 5 – 12.
12. Базылева О. А., Оспенникова О. Г., Аргинбаева Э. Г. и др. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля / Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 104 – 115.
13. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Вершков А. В. Редкие металлы и редкоземельные элементы — материалы современных и будущих высоких технологий / Авиационные материалы и технологии. 2013. № 52. С. 3 – 10.
14. Шейн Е. А. Тенденции в области легирования и микролегирования жаропрочных монокристаллических сплавов на основе никеля (обзор) / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. № 3(39). С. 2 – 3.
15. Ломакина Г. Е., Карпов Ю. А., Вернидуб О. Д. Рентгенофлуоресцентный анализ монокристаллических проб ферротитана и ферромolibдена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 9. С. 18 – 21.
16. Марьина Г. Е. Аналитический контроль ферросплавов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии: автореферат дисс. ... канд. техн. наук. — М., 2012. — 36 с.
17. Карпов Ю. А., Болдырев И. В., Барановская В. Б. Аккредитация аналитических лабораторий (прошлое, настоящее, будущее) — ожидания и проблемы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 7 – 11.
18. Каталог Государственных стандартных образцов ЗАО ИСО, Ноябрь 2017. <http://icrm-ekb.ru/catalog> (дата обращения 20.03.2018).
19. Летов А. Ф., Карачевцев Ф. Н. Опыт разработки стандартных образцов авиационных сплавов / Мир измерений. 2012. № 8. С. 31 – 35.
20. Карачевцев Ф. Н. Разработка стандартных образцов жаропрочных никелевых сплавов для определения вредных примесей и редкоземельных элементов спектральными методами / Стандартные образцы. 2015. № 4. С. 46 – 55.
21. Ерошкин С. Г., Орлов Г. В. Исследование однородности материала стандартных образцов деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 8. С. 11 – 12.
22. Муравская Н. П., Иванов А. В., Ермакова Я. И., Зябликова И. Н. Обеспечение прослеживаемости результатов измерений состава алюминиевых сплавов / Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 6. С. 5.
23. Карачевцев Ф. Н., Загвоздкина Т. Н., Орлов Г. В. Разработка и исследование метрологических характеристик экспресс-методики анализа жаропрочных никелевых сплавов / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 11. С. 9 – 10.
24. 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(34). С. 3 – 33.
4. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. Analytical control is an integral part of the diagnostics of materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. P. 5 – 12 [in Russian].
5. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. Role and Possibilities of Analytical Control in Metallurgy / Tsvet. Met. 2016. N 8(884). P. 63 – 67 [in Russian].
6. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. Analytical control as an applied segment of analytical chemistry / XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts. 2016. P. 185 [in Russian].
7. Zaitseva P. V., Pupyshev A. A., Evdokimova O. V., Shunyaev K. Yu. To the question of the determination of rhenium by the methods of flame atomic absorption and atomic emission spectrometry / Analit. Kontrol'. 2012. Vol. 16. N 1. P. 30 – 38 [in Russian].
8. Titov V. I., Gundobin N. V., Pilipenko L. V. Determination of silicon in high-temperature nickel alloys / Tr. VIAM. 2014. N 12. P. 9 – 10 [in Russian].
9. Titov V. I. Determination of boron in solders based on nickel VPr24 and VPr27 / Tr. VIAM. 2017. N 9(57). P. 109 – 114 [in Russian].
10. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. Possibilities and issues of current analytical chemistry of inorganic materials / Rus. Chem. Bull. 2015. Vol. 65. N 8. P. 1989 – 1995.
11. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. The human factors and human error in chemical analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 3. P. 5 – 12 [in Russian].
12. Bazyleva O. A., Ospennikova O. G., Arginbaeva E. G., et al. Trends in the development of intermetallic alloys based on nickel / Aviats. Mater. Tekhnol. 2017. N. P. 104 – 115 [in Russian].
13. Kablov E. N., Ospennikova O. G., Vershkov A. V. Rare metals and rare earth elements — materials of modern and future high technologies / Aviats. Mater. Tekhnol. 2013. N S2. P. 3 – 10 [in Russian].
14. Shein E. A. Trends in the field of alloying and microalloying of high-temperature single-crystal nickel-base alloys (review) / Tr. VIAM. 2016. N 3(39). P. 2 – 3 [in Russian].
15. Lomakina G. E., Karpov Yu. A., Vernidub O. D. X-ray fluorescence analysis of monolithic samples of ferrotitanium and ferromolybdenum / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 9. P. 18 – 21 [in Russian].
16. Maryina G. E. Analytical control of ferroalloys by X-ray fluorescence spectrometry. Author's abstract of candidate's thesis. — Moscow, 2012. — 36 p. [in Russian].
17. Karpov Yu. A., Boldyrev I. V., Baranovskaya V. B. Accreditation of analytical laboratories (past, present, future) — expectations and problems / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 7 – 11 [in Russian].
18. Catalog of certified reference materials ICRM. November 2017. <http://icrm-ekb.ru/catalog> (accessed March 20, 2018).
19. Letov A. F., Karachevtsev F. N. Experience in the development of reference materials of aviation alloys / Mir Izmer. 2012. N 8. P. 31 – 35 [in Russian].
20. Karachevtsev F. N. Development of reference materials of high-temperature nickel alloys for the determination of harmful impurities and rare-earth elements by spectral methods / Standart. Obratzys. 2015. N 4. P. 46 – 55 [in Russian].
21. Eroshkin S. G., Orlov G. V. Investigation of the homogeneity of the reference material of the deformable metal alloy VZH175-ID / Tr. VIAM. 2015. N 8. P. 11 – 12 [in Russian].
22. Muravskaya N. P., Ivanov A. V., Ermakova Ya. I., Zyablikova I. N. Ensuring the traceability of the results of measurements of the composition of aluminum alloys / Nov. Materialoved. Nauka. Tekn. 2014. N 6. P. 5 [in Russian].
23. Karachevtsev F. N., Zagvozdskina T. N., Orlov G. V. Development and investigation of metrological characteristics of the express technique for analysis of heat-resistant nickel alloys / Tr. VIAM. 2015. N 11. P. 9 – 10 [in Russian].
24. 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 for the period up to 2030" / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 1(34). P. 3 – 33 [in Russian].

REFERENCES

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-23-27

СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ (III) ОТ ИТТРИЯ И РЯДА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ЕГО ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

© Михаил Иванович Дегтев, Александра Александровна Юминова, Андрей Сергеевич Максимов, Александр Павлович Медведев

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия;
e-mail: anchem@psu.ru, aleks3004@list.ru

Статья поступила 8 мая 2018 г.

Исследовано применение водной расслаивающейся системы антипирин — сульфосалициловая кислота — вода в целях селективного выделения макро- и микроколичеств скандия для его последующего определения. Предлагаемая экстракционная система исключает применение токсичных органических растворителей. Чтобы оценить возможность применения таких систем для экстракции ионов металлов, проведен анализ состава и свойств органической фазы объемом от 1,2 до 2,0 мл, которая возникает в результате расслаивания водной фазы, содержащей антипирин и сульфосалициловую кислоту. Установлены необходимые условия для образования такой фазы: наличие неорганических высаливателей, участие воды, оптимальное соотношение антипирин и сульфосалициловой кислоты, которое составляет 2:1 при концентрациях 0,6 и 0,3 моль/л в объеме водной фазы 10 мл. Полученная фаза, состоящая из сульфосалицилата антипириния, свободного антипирин и воды, количественно извлекает макро- и микроколичества скандия при $\text{pH}_{\text{равн}} = 1,54$. В этих условиях не экстрагируются макро- и микроколичества иттрия, тербия, лантана, иттербия и гадолиния, что и позволило разработать способ селективного выделения скандия из основ, содержащих указанные РЗЭ.

Ключевые слова: антипирин; сульфосалициловая кислота; вода; скандий; расслаивание; степень извлечения; сульфат натрия; иттрий; лантан; тербий; иттербий; гадолиний; макрокомпоненты.

A METHOD FOR SELECTIVE SEPARATION OF SCANDIUM (III) FROM YTTRIUM AND A NUMBER OF RARE-EARTH ELEMENTS FOR ITS SUBSEQUENT DETERMINATION

© Mikhail I. Degtev, Aleksandra A. Yuminova, Andrei S. Maksimov, Aleksandr P. Medvedev

Perm State National Research University, Perm, Russia; e-mail: anchem@psu.ru, aleks3004@list.ru

Submitted May 8, 2018.

The possibility of using an aqueous stratified system of antipyrine — sulfosalicylic acid — water for the selective isolation of scandium macro- and microquantities for subsequent determination is studied. The proposed extraction system eliminates the usage of toxic organic solvents. The organic phase with a volume of 1.2 to 2.0 ml, resulting from delamination of the aqueous phase containing antipyrine and sulfosalicylic acid is analysed to assess the possibility of using such systems for metal ions extraction. Condition necessary for the formation of such a phase were specified: the ratio of the initial components, their concentration, presence of inorganic salting out agents. The optimum ratio of antipyrine to sulfosalicylic acid is 2:1 at concentrations of 0.6 and 0.3 mol/liter in a volume of the aqueous phase of 10 ml. The obtained phase which consists of antipyrinium sulfosalicylate, free antipyrine and water, quantitatively extracts macro- and microquantities of scandium at $\text{pH} = 1.54$. Macro- and microquantities of yttrium, terbium, lanthanum, ytterbium and gadolinium are not extracted under the aforementioned conditions thus providing selective isolation of scandium from the bases containing yttrium, ytterbium, terbium, lanthanum, and gadolinium.

Keywords: antipyrine; sulfosalicylic acid; water; scandium; delamination; extraction degree; sodium sulfate; yttrium; lanthanum; terbium; ytterbium; gadolinium; macrocomponents.

Характерной особенностью классической экстракции «жидкость — жидкость» является приме-

нение легколетучих, пожароопасных и нередко токсичных органических растворителей. В дан-

ной работе предлагается другой вариант экстракции — применение водных расслаивающихся систем без органического растворителя на основе антипирина (АП) и сульфосалициловой кислоты (ССК) для экстракции катионов металлов [1 – 7]. Необходимым условием для образования органической фазы (ОФ) в объеме, достаточном для практических целей, является соотношение концентраций исходных органических основания и кислоты. Для нахождения оптимальной области расслаивания в системе H_2O – АП – ССК нами исследованы пять сечений, исходящих из вершины треугольника — ССК на сторону АП – H_2O в точки с соотношением этих компонентов (% масс.) 50:50; 40:60; 30:70; 20:80 и 10:90 (рис. 1).

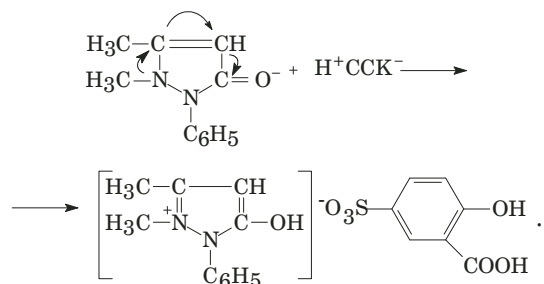
Расслаивающаяся система изучена в концентрационной области по ССК до 30 % масс. Область расслаивания представлена длинной и узкой полосой вдоль сечения, выходящего из вершины треугольника, отвечающей воде, на сторону с соотношением АП:ССК = 60:40 % масс.

Верхняя водная фаза бесцветна, а нижняя, образованная насыщенными растворами АП и ССК (ОФ), является более вязкой и окрашена в бледно-желтый цвет. Для практических целей экстракции, по нашему мнению, более эффективны растворы, содержащие от 45 до 90 % воды, от 35 до 9 % АП и от 17 до 1 % ССК. При этом происходит расслаивание водной системы и образование достаточного для аналитических целей объема ОФ. Необходимо отметить, что водная фаза после расслоения содержит до 65 % взятого АП и до 80 % ССК.

В области расслаивания построены ноды, которые направлены в сторону треугольника АП – ССК, что предполагает химическое взаимодействие между основными компонентами. АП проявляет свойства органического основания,

а ССК — кислотные, имея в своем составе три диссоциирующие группы.

В связи с этим АП и ССК склонны образовывать однокислотную соль сульфосалицилата антипиния, которая выделяется в самостоятельную органическую фазу:



Причиной образования органической фазы является высокая концентрация АП и ССК в малом объеме ОФ (1,2 – 1,8 мл), взаимодействие между ними приводит к образованию нового химического соединения. ОФ содержит определенное количество воды, обеспечивающей протекание химической реакции [1, 2, 8 – 10].

Проведенные исследования при антибатных соотношениях АП и ССК (метод изомольярных серий) показали, что при объеме водной фазы 10 мл максимальный объем нижней органической фазы обеспечивает соотношение АП и ССК, равное 2:1 ($V_{\text{ОФ}} = 1,2$ мл) [2], поэтому выбранные значения концентраций компонентов составляют 0,6 и 0,30 моль/л соответственно. При этом значение $\text{pH}_{\text{равн}}$ водной фазы составляет 1,54. Полученная ОФ позволила эффективно извлечь 0,01 моль/л ионов Fe (III), Bi (III), V (V) из водных растворов. Достоинством ОФ является ее хорошая водорастворимость, что исключает стадии реэкстракции при анализе. Нельзя не отметить и тот факт, что расслаивание водной системы и извлечение ионов металлов происходят одновременно, т.е. это одноступенчатый процесс.

Увеличение объема ОФ при выбранных значениях концентраций АП и ССК может быть достигнуто за счет применения высаливателей (Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl, KCl): чем большей высаливающей способностью и энергией гидратации обладает неорганическая соль, тем больше будет объем ОФ [8 – 11].

Поскольку вода играет существенную роль в процессе фазообразования, то ее определяли в составе ОФ с помощью анализатора влажности Ohans MB 35 и методом синхронного термического анализа (СТА), антипин — по методу Я. Перельмана [12], ССК — кислотно-основным титрованием.

Оказалось, что при соотношении компонентов в водной фазе АП:ССК = 0,60:0,30 моль/л (2:1) их содержание в ОФ (без высаливателя) составляло: АП — 44,8; ССК — 25,5; H_2O —

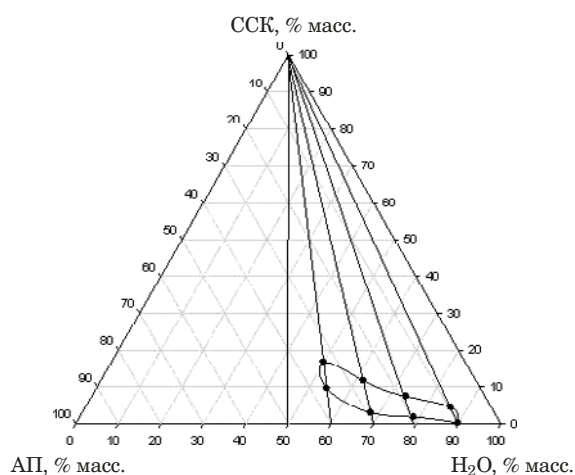


Рис. 1. Выбранные сечения и концентрационные границы расслаивания в системе АП – ССК – H_2O при 298 К

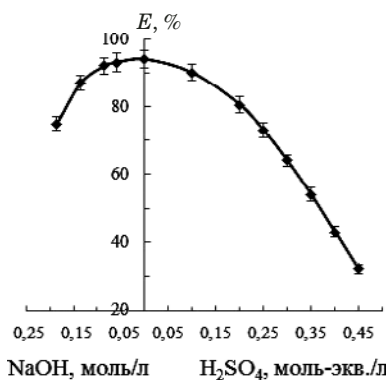


Рис. 2. Зависимость степени извлечения $1 \cdot 10^{-4}$ моль Sc^{3+} от кислотности среды в системе АП – ССК – H_2O (АП/ССК = 0,60/0,30 моль/л; $V_{\text{общ}} = 10,0$ мл)

29,6 % масс., а в присутствии Na_2SO_4 (1,0 моль/л) — 50,2; 28,4 и 21,3 % масс. соответственно, объем ОФ увеличился с 1,2 до 2,0 мл. Приведенные данные отвечают следующему соотношению компонентов в органической фазе, полученной без высаливателя: АП:ССК: H_2O = 2,04:1,00:14,06. В присутствии Na_2SO_4 это соотношение изменяется только по количеству воды — 2,05:1,00:9,08. Таким образом, ОФ, полученная в присутствии высаливателя и ССК, содержит меньшее количество воды, чем без него.

В указанной системе исследована экстракция макроколичеств скандия, иттрия и ряда редкоземельных элементов. Установлено, что в системе АП – ССК – H_2O кривая экстракции Sc (III) проходит через максимум (94 %) при $\text{pH} = 1,54$ (рис. 2).

Увеличение концентрации ионов водорода или введение гидроксид-ионов в систему уменьшает извлечение Sc. По характеру зависимости $E(\text{Sc}) - \text{pH}$ кривая экстракции скандия (III) близка к таковым при извлечении комплексов внедрения диантипирилметаном в хлороформ [13]. Значение pH полуэкстракции скандия (III) достигается при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,19$ моль/л. Извлечение скандия (III) становится количественным при $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/л.

В оптимальных условиях извлечения скандия (III) построена изотерма его экстракции (рис. 3), которую можно разделить на два участка. Тангенс угла наклона зависимости $\lg C(\text{Sc})_0 - \lg C(\text{Sc})_в$ в интервале концентраций Sc (ВФ) 0,01 – 0,08 моль/л близок к 1, что предполагает извлечение скандия в виде моноядерного комплекса. Насыщение органической фазы ионами Sc^{3+} наступает при его концентрации в водной фазе $\geq 0,32$ моль/л, при этом в ОФ переходит 0,26 моль/л скандия.

Поскольку скандий (III), как и трехзарядные катионы редкоземельных элементов, не образует комплексных анионов с галогенид-, тиоцианат-,

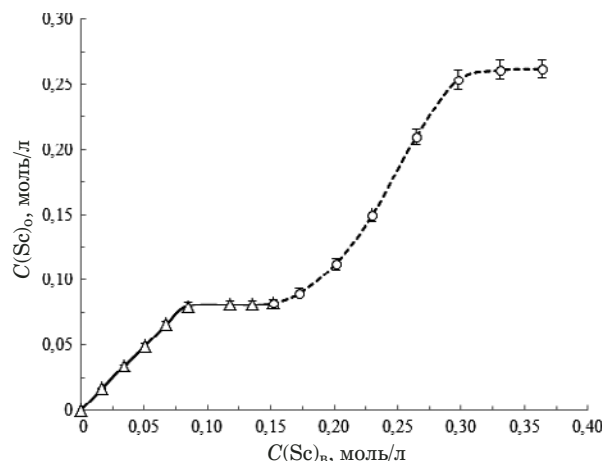
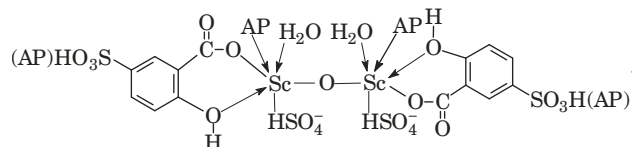


Рис. 3. Изотерма экстракции скандия в системе АП – ССК – H_2O – Na_2SO_4 (АП/ССК = 0,60/0,30 моль/л; 0,75 моль/л Na_2SO_4 ; $V_{\text{общ}} = 10,0$ мл)

нитрат и нитрит-ионами, то следовало ожидать его экстракцию в системе АП – ССК – H_2O в виде комплексов внедрения или смешанных комплексов с АП и ССК.

Принимая во внимание, что скандий с КЧ = 6 не образует комплексных анионов, то можно допустить извлечение смешанного ВКС в расслаивающейся системе в виде биядерного комплекса:



Поскольку скандий в природе часто встречается совместно с иттрием, представляло интерес изучить его экстракцию в присутствии иттрия и ряда РЗЭ иттриевой подгруппы, применяемых в скандийсодержащих сплавах. Экспериментально установлено, что в оптимальных условиях количественного извлечения скандия не экстрагируются иттрий, а также тербий, иттербий, лантан и гадолиний. В связи с этим предложен селективный способ экстракционного выделения макроколичеств скандия (III) для его комплексонометрического определения.

Методика выделения и определения. В делительную воронку на 50 мл вводили растворы АП и ССК с концентрацией 2 моль/л (3,00 и 1,50 мл соответственно), анализируемый раствор, содержащий 0,45 – 3,00 г/л скандия (III) в 0,5 М H_2SO_4 , и необходимое количество щелочи для нейтрализации кислоты. В качестве высаливателя вводили 1,0 моль/л сульфата натрия и доводили общий объем водной системы до 10 мл дистиллированной водой. Делительную воронку встряхивали в течение 5 мин, что достаточно для полного рас-

Таблица 1. Результаты определения макроколичеств скандия в модельных растворах, содержащих Y, La, Tb, Yb, Gd ($C(\text{АП}) = 0,60$; $C(\text{ССК}) = 0,30$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,0$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 10,0$ мл, $\lambda = 520$ нм, $n = 3$; $P = 0,95$)

Sc^{3+} , мг/10 мл	Введено		Найдено	S_r
	Y^{3+} , Tb^{3+} , мг	La^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , мг	Sc^{3+} , мг	
4,50	8,90; 16,00	—	$4,41 \pm 0,12$	0,015
7,50	8,90; 16,00	—	$7,48 \pm 0,19$	0,014
11,25	—	13,90; 17,30; 7, 85	$11,23 \pm 0,24$	0,012
15,00	17,80; 23,95	—	$14,96 \pm 0,38$	0,014
18,75	—	20,85; 8,65; 15,70	$18,70 \pm 0,62$	0,018
30,00	17,80; 23,95	—	$29,97 \pm 0,94$	0,017

слоения и извлечения скандия однократной экстракцией.

После расслаивания органическую фазу количественно отделяли и определяли скандий прямым титрованием раствором ЭДТА (0,025 моль/л) при $\text{pH} = 2,02$ с индикатором кислородным оранжевым [14]. Необходимое значение pH создавали введением 5,0 мл ацетатного буферного раствора. Изменение окраски в точке эквивалентности фиксировал фотометрический сенсор DP5 Phototrode при 520 нм. Предварительно задавали режим титрования (до точки эквивалентности), скорость перемешивания (30 мин^{-1}), шаг дозирования титранта (0,04 мл) и пороговое значение (120 мВ/мл). С помощью фототрода фиксировали зависимость потенциала от объема введенного титранта, получали первую производную кривой титрования и автоматически идентифицировали точку эквивалентности. Результаты комплексонометрического определения ионов скандия приведены в табл. 1.

Как следует из таблицы, значительные количества солей иттрия, тербия, иттербия, лантана и гадолиния не мешают селективному и количественному выделению (4,50 – 30,00 мг) скандия. Относительное стандартное отклонение находится в пределах 0,012 – 0,018.

Анализ таблетки скандий-иттриевого оксалатного производства. Для получения такой таблетки проводилось вскрытие тортивейтита сплавлением со щелочью с дальнейшим выщелачиванием и осаждением оксалата при определенных условиях. В разных технологических схемах получения оксида скандия, как правило, выделяют три этапа: 1) вскрытие руды; 2) получение технического оксида скандия (или богатого скандием концентрата); 3) очистка в целях получения чистого (>99 %) оксида [15].

Нами проведен анализ третьего этапа при получении чистого оксида скандия. Таблетка содержала 13,1 % скандия, 62,1 % иттрия, содержание обнаруженных примесей не превышало 3,56 мкг/г пробы (0,0004 %).

Разложение навесок измельченного образца массой 50,0, 52,2 и 53,1 мг проводили в 10,0 мл

концентрированной HNO_3 , используя лабораторную микроволновую систему закрытого типа для высокотемпературной подготовки проб Mars 5. Давление в герметичных сосудах составляло 1,17 МПа; температура смеси — 200°C . Разложение протекало в течение 25 мин. Далее содержимое автоклавов количественно переносили в мерную колбу на 100,0 мл.

Для получения сведений об общем элементном составе таблеток скандий-иттриевого производства их проанализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). В качестве стандартных образцов использовали Internal Standard Mix (Agilent Part Number: 5183-4681); Initial calibration verification standard (Agilent Part Number: 5183-4682). Результаты анализа следующие (мкг/г): Al — 0,336; Cr — 0,062; Mg — 0,036; Ba — 0,071; Fe — 0,045; Mn — 0,018; Ca — 1,094; K — 0,156; Mo — 0,116; Na — 1,341; Tb — 0,177; Pb — 0,034; V — 0,070; Sc — $1,31 \cdot 10^5$; Y — $6,21 \cdot 10^5$ ($n = 3$).

Как и предполагалось, основными компонентами являются скандий и иттрий. Значения их концентраций имеют один порядок, другие найденные элементы содержатся в образце в значительно меньших количествах.

Экстракцию компонентов в расслаивающейся системе АП – ССК – H_2O проводили в оптимальных для извлечения условиях (АП:ССК = 2:1, $V_{\text{вф}} = 10,0$ мл, $\text{pH} = 1,5 - 2,0$, высаливатель — Na_2SO_4) по описанной схеме, а анализ — методом комплексонометрического титрования ($C(\text{ЭДТА}) = 0,01$ моль/л), поскольку количества металлов в таблетке скандий-иттриевого производства для этого достаточны (табл. 2).

Скандий количественно переходит в ОФ расслаивающейся системы, а иттрий остается в водной фазе. Для определения следовых количеств скандия в водной фазе и иттрия в органической вновь воспользовались методом ИСП-АЭС.

Оптимальным для экстракции скандия является диапазон $\text{pH} = 1,5 - 2,0$. Поскольку иттрий как более основной ион металла в этом диапазоне не

Таблица 2. Результаты определения скандия и иттрия в таблетке скандий-иттриевого производства ($C(\text{АП}) = 0,60$; $C(\text{ССК}) = 0,30$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,0$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 10,0$ мл; $\lambda = 520$ нм; $n = 3$; $P = 0,95$)

Me^{3+}	m навески образца, г	Найдено Me^{3+} в ОФ, мг/л	S_r	Найдено Me^{3+} в ВФ, мг/л	S_r
Sc^{3+}	0,2514	$656,1 \pm 15,7$	0,013	$2,29 \cdot 10^{-3}$	—
Y^{3+}		$9,71 \cdot 10^{-4}$	—	$3106,1 \pm 79,9$	0,014

«—» — статистическую обработку не проводили.

извлекается, становится возможным их эффективное разделение.

Результаты также были подтверждены атомно-эмиссионным анализом с применением спектрометра ДФС-458. В полученных спектрах органической фазы отсутствуют самые чувствительные линии иттрия, что свидетельствует о том, что иттрий переходит в органическую фазу только в следовых количествах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юминова А. А. Расслаивающиеся системы на основе антипирина для извлечения макро- и микроколичеств ионов металлов: дис. ... канд. хим. наук. — Казань, 2016. — 151 с.
2. Дегтев М. И., Рогожников С. И., Попова О. Н. Экстракция в расслаивающихся системах антипирина и его производных. Антипирин и диантипирилалканы как экстракционные реагенты. — Саарбрюкен: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. — 116 с.
3. Дегтев М. И., Попова О. Н., Юминова А. А. Расслаивающиеся системы без органического растворителя — эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов / Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 8. С. 1174 – 1183.
4. Дегтев М. И., Попова О. Н., Юминова А. А. Фазовые равновесия и константы распределения ионов металлов в системах диантипирилалкан — органическая кислота — вода / Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 7/8. С. 1239 – 1242.
5. Дегтев М. И., Юминова А. А., Аликина Е. Н. Расслаивающаяся система антипирин — сульфосалициловая кислота — вода для извлечения макроколичеств ионов индия (III) / Вода: химия и экология. 2014. № 1(66). С. 86 – 91.
6. Дегтев М. И., Юминова А. А., Амиджанов А. А., Максимов А. С. Расслаивающиеся системы антипирина, сульфосалициловой кислоты, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов металлов / Доклады Республики Таджикистан. 2014. Т. 57. № 4. С. 315 – 320.
7. Дегтев М. И., Юминова А. А., Максимов А. С. Способ концентрирования микроколичеств галлия, индия, железа (III), скандия и таллия (III) без применения органического растворителя / Вода: химия и экология. 2015. № 10(88). С. 75 – 81.
8. Зварова Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. Жидкостная экстракция в системе водный раствор соли — водный раствор полиэтиленгликоля / Доклады АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 107 – 110.
9. Краснопорова А. П., Ткаченко В. В., Юхно Г. Д. Нетрадиционные экстракционные системы / Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В. И. Вернадского. Серия «Биологическая химия». 2011. Т. 24(63). № 3. С. 132 – 137.
10. Альбертсон П. О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. — М.: Мир, 1974. — 381 с.
11. Амиджанов А. А., Дегтев М. И., Юминова А. А., Попова О. Н. Диантипирилалканы — эффективные реагенты в расслаивающихся системах с бензойной и салициловой кислотами / Изв. АН Республики Таджикистан. 2014. № 1(154). С. 76 – 83.
12. Перельман Я. М. Анализ лекарственных форм: практическое руководство. — Л.: Медгиз, 1961. — 616 с.

13. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты / Ученые записки Пермского гос. ун-та, 1974. № 324. — 280 с.
14. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии (изд. Четвертое, перераб. и дополненное). — М.: Химия, 1971. — 373 с.
15. Коршунов Б. Г., Резник А. М., Семенов С. А. Скандий. — М.: Металлургия, 1987. — 184 с.

REFERENCES

1. Yuminova A. A. Separating systems based on antipyrine for extraction of macro- and micro quantities of metal ions: diss. ... cand. chem. sciences. — Kazan, 2016. — 151 p. [in Russian].
2. Degtev M. I., Rogozhnikov S. I., Popova O. N. Extraction in exfoliating systems of antipyrine and its derivatives. Antipyrine and diantipyrylalkanes as extraction reagents. — Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. — 116 p. [in Russian].
3. Degtev M. I., Popova O. N., Yuminova A. A. Organic-solvent-free systems with phase separation as efficient and safe systems for extraction of metal ions / J. Appl. Chem. 2013. Vol. 86. N 8. P. 1152 – 1160.
4. Degtev M. I., Popova O. N., Yuminova A. A. Phase equilibria and distribution constants of metal ions in diantipyrylalkane — organic acid — hydrochloric acid — water systems / Rus. J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 88. N 8. P. 1419 – 1422.
5. Degtev M. I., Yuminova A. A., Alikina E. N. Separating system antipyrine — sulphosalicylic acid — water for extraction of indium (III) ions macroquantities / Voda Khimiya. Ékol. 2014. N 1(66). P. 86 – 91 [in Russian].
6. Degtev M. I., Yuminova A. A., Amindzhanov A. A., Maksimov A. S. Separating systems of antipyrine, sulfosalicylic acid, sodium sulfate and water for extraction of macroquantities of metal ions / Dokl. Resp. Tadjzhikistan. 2014. Vol. 57. N 4. P. 315 – 320 [in Russian].
7. Degtev M. I., Yuminova A. A., Maksimov A. S. The method of concentrating microquantities of gallium, indium, iron (III), scandium and thallium (III) without the usage of organic solvent / Voda Khimiya. Ékol. 2015. N 10(88). P. 75 – 81 [in Russian].
8. Zvarova T. I., Shkinev V. M., Spivakov B. Ya., Zolotov Yu. A. Liquid extraction in the system aqueous solution of salt — an aqueous solution of polyethylene glycol / Dokl. AN SSSR. 1983. Vol. 273. N 1. P. 107 – 110 [in Russian].
9. Krasnoperova A. P., Tkachenko V. V., Yuxhno G. D. Unconventional extraction systems / Uch. Zap. Tav. Univ. im. V. I. Vernadskogo. 2011. Vol. 24(63). N 3. P. 132 – 137 [in Russian].
10. Albertson P. O. Separation of cellular particles and macromolecules. — Moscow: Mir, 1974. — 381 p. [Russian translation].
11. Amindzhanov A. A., Degtev M. I., Yuminova A. A., Popova O. N. Diantipyrylalkanes — effective reagents in exfoliating systems with benzoic and salicylic acids / Izv. AN Resp. Tadjzhikistan. 2014. N 1(154). P. 76 – 83 [in Russian].
12. Perelman Ya. M. Analysis of dosage forms: practical guidance. — Leningrad: Medgiz, 1961. — 616 p. [in Russian].
13. Diantipyrylmetanes and its homologues as analytical reagents / Uch. Zap. Perm. Univ. 1974. N 324. — 280 p. [in Russian].
14. Lurye Yu. Yu. Handbook of Analytical Chemistry. 4th edition. — Moscow: Khimiya, 1971. — 373 p. [in Russian].
15. Korshunov B. G., Reznik A. M., Semenov S. A. Scandium. — Moscow: Metallurgiya, 1987. — 184 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-28-35

*Памяти профессора, доктора физ.-мат. наук
Евгения Кадыровича Наими — учителя, ученого, друга
In memory of Evgeny Kadyrovich Naimi professor,
Ph.D. in physics and mathematics, teacher, scientist, and friend*

ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА, ПОДВЕРГНУТЫХ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМОУДАРУ

© **Евгений Кадырович Наими**¹, **Светлана Сергеевна Базалевская**²,
Ольга Михайловна Кугаенко¹, **Валерий Сергеевич Петраков**¹

¹ Государственный технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), Москва, Россия;
e-mail: okugaenko@mail.ru

² ОАО «Фомос-Материалс», Москва, Россия; e-mail: bazalevskaya@newpiezo.com

Статья поступила 7 февраля 2018 г.

Методом внутреннего трения с использованием составного пьезоэлектрического вибратора (частоты — 10^5 Гц) исследовали влияние анизотропии кристаллов и дефектов структуры, образовавшихся при механической циклической деформации и термоударе, на акустические параметры: фазовую скорость, коэффициент затухания, добротность объемной акустической волны (ОАВ). В анизотропных пьезоэлектрических монокристаллах лантан-галлиевого танталата (ЛГТ, $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$) наблюдается анизотропия значений эффективного модуля Юнга (E), фазовой скорости ОАВ (V_ϕ), коэффициента затухания и добротности. Циклическая деформация образцов ЛГТ (нагрузка — 2,5 кН, количество циклов нагружения — до $5 \cdot 10^5$, частота циклирования нагрузки — 100 Гц) и термоудар (от 100 – 120 °С) не влияют на E и V_ϕ , которые составляют: для X-среза — 111 ГПа и 4250 м/с; для Z-среза — 181 ГПа и 5430 м/с соответственно. При этом коэффициент затухания продольной ОАВ после циклической деформации увеличивается в 1,5 – 2 раза в обоих типах образцов, что, следовательно, ведет к падению добротности в два раза. Термоудар практически не меняет коэффициент затухания и добротность в образцах X-среза. В Z-образцах он приводит к повышению в три раза коэффициента затухания и падению добротности. Поэтому чувствительные элементы пьезодатчиков давления на основе лантаната следует защищать от термоудара выше 150 °С, а общее количество механических циклов сжатия материала не должно превышать $5 \cdot 10^5$ циклов (частота — 100 – 150 Гц, нагрузка — не выше 2,5 кН).

Ключевые слова: лантанат; добротность; объемные акустические волны; термоудар; циклическая деформация.

STUDY OF ACOUSTIC PARAMETERS OF LANTHANUM-GALLIUM TANTALATE SINGLE CRYSTALS SUBJECTED TO CYCLIC DEFORMATION AND THERMAL SHOCK

© **Evgeny K. Naimi**¹, **Svetlana S. Bazalevskaya**²,
Olga M. Kugaenko¹, **Valeriy S. Petrakov**¹

¹ National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS), Moscow, Russia; e-mail: okugaenko@mail.ru

² Fomos-Materials Ltd, Moscow, Russia; e-mail: bazalevskaya@newpiezo.com

Submitted February 7, 2018.

The effect of crystal anisotropy and defects of the structure formed upon mechanical cyclic deformation and thermal shock on acoustic parameters such as phase velocity, attenuation coefficient, Q -factor of bulk acoustic wave (BAW) has been studied in lanthanum-gallium tantalate (LGT, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) anisotropic piezoelectric single crystals using inner friction (IF) method with multiple piezoelectric vibrator at a frequency of 10^5 Hz. The anisotropy of the effective elasticity modulus (E), BAW phase velocity (V_p), attenuation coefficient and Q -factor was observed in anisotropic LGT single crystals. It is shown that cyclic deformation of LGT samples under a load of 2.5 kN with the number of load cycles up to 5×10^5 with a cycling frequency of 100 MHz and thermal shock (100 – 120°C) have no effect on the values of the effective elasticity modulus and phase velocity of the longitudinal BAW, respectively: for X-cut — $E = 111$ GPa, $V_p = 4250$ m/sec; for Z-cut — $E = 181$ GPa, $V_p = 5430$ m/sec. The attenuation coefficient of the longitudinal BAW increased by 1.5 – 2 times after cyclic deformation for both X- and Z-cuts, which resulted in a two-fold decrease of the quality factor. Thermal shock has almost no effect on the attenuation coefficient and Q -factor for X-cut samples. For Z-cut samples thermal shock leads to a three-fold increase of the attenuation coefficient and decrease of the Q -factor. Sensitive elements of piezopressure sensors based on langatate should be protected from thermal shock at a temperature above 150°C, and the total number of the mechanical compression cycles of the material should not exceed 5×10^5 cycles at a frequency of 100 – 150 Hz with the loads not exceeding 2.5 kN.

Keywords: langatate; Q -factor; bulk acoustic wave; thermal shock; cyclic deformation.

Как известно, внутреннее трение (ВТ) — свойство материалов рассеивать энергию механических колебаний и переводить ее посредством различных механизмов в тепло. В твердых телах ВТ относится к числу неупругих (или релаксационных) свойств, которые не описываются теорией упругости. Данные по ВТ широко используют для изучения вызывающих его процессов, диффузии, точечных и линейных дефектов кристаллического строения, дислокационной структуры, границ зерен.

Потери энергии механических колебаний в любом материале можно разделить на фундаментальные, т.е. присущие идеальным кристаллам, и структурные, обусловленные дефектами кристаллической решетки. Если в твердом теле существуют несколько релаксационных процессов с разными значениями времени релаксации (например, вызванные диффузией различных внедренных атомов), то на зависимости ВТ от частоты колебаний образца появляется несколько максимумов, каждый из которых определяется своим релаксационным процессом. Эти максимумы образуют спектр ВТ, а метод исследования тонкого строения твердых тел по максимумам ВТ называется механической спектроскопией. С его помощью, например, были обнаружены и получили объяснение такие базовые эффекты рассеяния энергии, как релаксационный и гистерезисный.

Исследования анизотропии ВТ в реальных кристаллах [1, 2] показали, что она обусловлена особенностями распространения упругих волн в анизотропных средах, наличием дефектов кристаллической решетки и характером взаимодействия этих дефектов с полем упругой волны. Дислокационное ВТ анизотропно вследствие существования в кристаллах дискретного набора направлений и плоскостей скольжения дислокаций.

ВТ-метод применяют для исследования акустических параметров многокомпонентных монокристаллов тригональной сингонии лантан-галлиевых силикатов (ЛГС) и их изоморфов [3, 4]. Так, коэффициент электромеханической связи (КЭМС) пьезоэлектрических монокристаллов ЛГС ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) [5, 6] в три раза превышает КЭМС кварца, что позволяет изготавливать широкополосные фильтры с высокой температурной стабильностью и отсутствием фазовых переходов.

Семейство лангасита включает более 60 кристаллов-изоморфов, которые пьезоактивны до их температуры плавления (1470 °C) [7 – 9]. В процессе роста кристаллов ЛГС вдоль оси Z (кристаллографическое направление [0001]) формируется слоистая структура, представленная в виде координационных полиэдров (рис. 1) [10].

Кристаллы лантан-галлиевого танталата (ЛГТ, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, изоморф ЛГС), как и кристаллы ЛГС, относятся к тригональной сингонии к классу симметрии 32 (пространственная группа $R\bar{3}21$ с 23 атомами в элементарной ячейке).

Структура ЛГТ также формируется слоями (см. рис. 1), расположенными перпендикулярно оси Z . Анизотропия ярко выражена (параметр элементарной ячейки в направлении оси Z в 1,6 раза меньше, чем в перпендикулярном направлении). Вдоль Z попеременно располагаются слои, состоящие из тетра- и октаэдрических (с додекаэдрическими) позиций.

В структуре ЛГС лантан La^{3+} занимает додекаэдрические позиции, галлий Ga^{3+} — тетра- и октаэдрические позиции, кремний Si^{3+} частично замещает Ga^{3+} в тетраэдрической позиции. Отличие кристаллов ЛГТ от ЛГС состоит в том, что галлий Ga^{3+} в октаэдрической позиции частично замещается танталом Ta^{5+} .

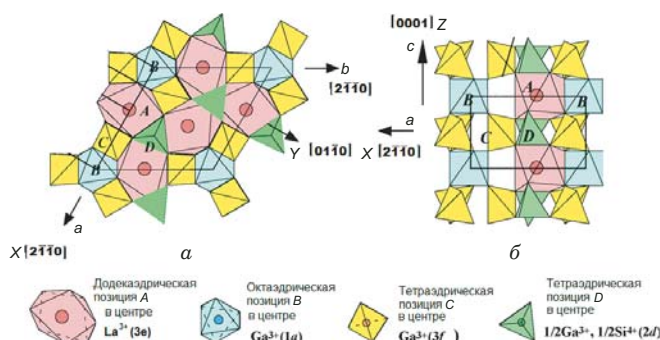


Рис. 1. Структура кристалла ЛГС: *a* и *b* — проекции элементарной ячейки в плоскостях *a* – *b* и *a* – *c*

Цель работы — определение ВТ в монокристаллах ЛГТ и исследование влияния циклической деформации и термоудара на основные акустические параметры и их анизотропию.

Метод составного пьезоэлектрического вибратора

Изучение рассеяния энергии механических колебаний на дефектах кристаллического строения позволяет исследовать структуру и процессы, протекающие в твердых телах при механических и тепловых обработках.

Для снятия спектра внутреннего трения ВТ принято измерять в широких диапазонах частот (от 1 до 10^7 Гц) и амплитуд (от 10^{-7} до 10^{-3}) деформации. При колебаниях малой амплитуды и низкой частоты изучают растворимость и параметры диффузии атомов, образующих твердые растворы внедрения, фазовые превращения, кинетику и энергетические характеристики распада пересыщенных твердых растворов и др. Колебания от 5 до 300 кГц используют для исследования движения границ ферромагнитных доменов, колебания ~ 30 МГц — для изучения в металлах рассеяния колебаний кристаллической решетки (фононов) электронами проводимости.

ВТ и параметры объемных акустических волн (ОАВ) определяли с использованием резонансного метода составного пьезоэлектрического вибратора (СПЭВ) (частотный диапазон — $\sim 10^5$ Гц, амплитуды периодической деформации — 10^{-6} – 10^{-4}). Отметим, что деформации вызывают в кристаллических телах движение дислокаций, приводящее к затуханию ультразвука. Одновременно с ВТ измеряли скорость распространения ультразвука, что позволяло определить модули упругости исследуемых материалов.

Вклад в ВТ различных источников определяется частотой возбуждаемых в образце колебаний. Другие механизмы, кроме дислокационных, такие как термоупругость и рассеяние на точечных центрах, проявляются в области частот

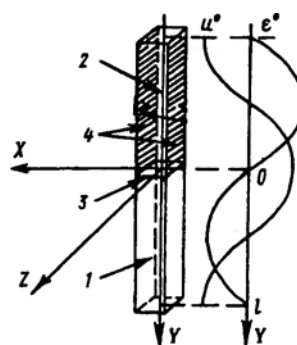


Рис. 2. СПЭВ и распределение амплитуд акустической волны (u^0) и соответствующих деформаций (ϵ^0) вдоль его длины [1]: 1 — образец; 2 — пьезокварц; 3 — склеивающий слой; 4 — электроды пьезокварца

$f > 1$ МГц, поэтому в нашем случае их можно не учитывать [1 – 4, 11].

СПЭВ (рис. 2) состоит из пьезокварца X-среза (X-срез — плоскость, перпендикулярная оси X, лежащей вдоль кристаллографического направления $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (см. рис. 1)), исследуемого образца и соединительного клея, обеспечивающего акустический контакт. Влиянием промежуточного слоя клея (в данном случае — БФ-6) на результаты измерений можно пренебречь.

Пьезокварц имеет вид прямоугольного стержня с квадратным сечением (длина — по оси Y, ширина — по оси X, толщина — по оси Z). На противоположные боковые поверхности кварца, перпендикулярные его электрической оси X, напыляют слой серебра. В монокристалле возбуждаются продольные колебания, поскольку поперечные размеры его много меньше длины (колебания по толщине не учитывали).

При приложении к электродам кварца знакопеременного электрического напряжения в нем возбуждаются механические колебания, которые через соединительный слой передаются образцу. Механические колебания создают в материале периодические деформации. Затухание колебаний (ВТ) зависит от их частоты и амплитуды, а также от структуры материала.

СПЭВ может быть представлен в виде эквивалентного электрического контура (рис. 3), который имеет две резонансные частоты — последовательного (f_p) и параллельного (f_a) резонансов. При последовательном резонансе полное сопротивление контура минимально и равно его активному сопротивлению R ; в этом случае амплитуда тока в цепи вибратора максимальна. При параллельном резонансе (антирезонансе) токи, текущие в разных ветвях контура, взаимно компенсируют друг друга. Общий ток в цепи вибратора оказывается близким к нулю.

Используя измеренные значения резонансных частот f_p и f_a , а также показания напряжений (V_p и V_a соответственно) с сопротивления R_1 , включенного последовательно с пьезокварцем, рассчитывали обратную добротность по формуле

$$Q^{-1} = 2 \frac{f_a - f_p}{f_p} \sqrt{\frac{V_a}{V_p}}. \quad (1)$$

Значение Q^{-1} — средневзвешенная сумма обратных добротностей кварца ($Q_{\text{кв}}^{-1}$) и исследуемого образца ($Q_{\text{обр}}^{-1}$). В соответствии с этим механическая добротность образца (Q -фактор)

$$Q_{\text{обр}} = \left[Q^{-1} + (Q^{-1} - Q_{\text{кв}}^{-1}) \frac{m_{\text{кв}}}{m_{\text{обр}}} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где $m_{\text{кв}}$ и $m_{\text{обр}}$ — измеренные массы кварца и образца.

Фазовую скорость распространения продольных акустических колебаний в стержне определяли по формуле

$$V_{\phi} = \sqrt{\frac{E_{\text{обр}}}{\rho_{\text{обр}}}} = 2l_{\text{обр}} f_{\text{обр}}, \quad (3)$$

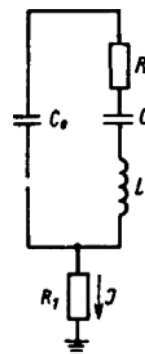
где $l_{\text{обр}}$, $f_{\text{обр}}$, $\rho_{\text{обр}}$, $E_{\text{обр}}$ — длина, резонансная частота, плотность и эффективный модуль Юнга образца в направлении его продольной оси (направлении возбуждения колебаний).

Величину $E_{\text{обр}}$ находили по формуле

$$E_{\text{обр}} = 4\rho_{\text{обр}} l_{\text{обр}}^2 \left[f_p + \frac{m_{\text{кв}}}{m_{\text{обр}}} (f_p - f_{\text{кв}}) \right]^2. \quad (4)$$

Свойства выращенных кристаллов зависят от атмосферы выращивания [12] и материалов, используемых для изготовления тигля [4] и способных выдержать температуру расплава 1470 °С. При исследовании влияния материала тигля на акустические параметры образцов X -среза монокристаллов лангсита, выращенных в иридиевом ($T_{\text{пл}} = 2447$ °С) и платиновом ($T_{\text{пл}} = 1772$ °С) тиглях, ВТ-методом [4] установили, что значения модуля Юнга ($E_{\text{обр}} = 115,3$ ГПа) и фазовой скорости ($V = 4479$ м/с) для них одинаковы. Образцы, полученные из кристалла, выращенного в иридиевом тигле, имели добротность в 4,5 раза выше, чем образцы, полученные из кристалла, выращенного в платиновом тигле. Коэффициент затухания в образцах из иридиевого тигля оказался меньше, чем у образцов из платинового, что, очевидно, связано с более высокой темпера-

Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема СПЭВ [1]: L , C , R — индуктивность, емкость, активное сопротивление эквивалентного контура; C_0 — емкость напыленных обкладок пьезокварца; R_1 — измерительное сопротивление



турной устойчивостью иридия и, соответственно, более чистым расплавом.

Исследовали полированные образцы монокристаллов ЛГТ, выращенных по методу Чохральского в иридиевом тигле на установке «Кристалл 3М». Качество кристаллов оценивали методом дифракции рентгеновских лучей с помощью дифрактометра Bruker D8, оснащенного сцинтилляционным детектором Bruker.

Исследуемые образцы в исходном состоянии свободны от двойников и других дефектов. Полуширина кривой качания не превышала 12 угловых секунд, что указывает на высокую степень совершенства структуры и качество обработки поверхности.

Для выявления различий в акустических свойствах кристаллов, обусловленных анизотропией в проявлении их пьезоэлектрической активности, анализировали прямоугольные образцы с квадратным сечением X - и Z -срезов (Z -срез — плоскость, перпендикулярная оси Z , лежащей вдоль кристаллографического направления [0001] (см. рис. 1)). В образце X -среза длина направлена по оси X , ширина — по оси Y , толщина — вдоль оси Z , в образце Z -среза соответственно — вдоль оси Z , по оси Y и вдоль оси X (см. рис. 2). В первом случае имеет место продольный пьезоэлектрический эффект, во втором — пьезоэлектрический эффект полностью отсутствует. Эффективный модуль Юнга образцов составлял: $E_{11} = S_{11}^{-1} = 11 \cdot 10^{10}$ Па — в направлении оси X , $E_{33} = S_{33}^{-1} = 18 \cdot 10^{10}$ Па — в направлении оси Z [13].

При резонансном способе возбуждения колебаний система кварц — образец должна иметь длину порядка одной длины волны (см. рис. 2). Применительно к составному вибратору, в котором возбуждаются чисто продольные колебания, это требование приводит к следующей формуле для расчета длины образца:

$$l_{\text{обр}} = \frac{1}{2f_{\text{обр}}} \sqrt{\frac{E_{\text{обр}}}{\rho_{\text{обр}}}}. \quad (5)$$

Таблица 1. Характеристики кварца и образцов для СПЭВ

Материал	Длина l , мм	Площадь S , мм	Масса m , 10^{-3} кг	Эффективный модуль Юнга E , 10^{10} Па	Частота f , кГц	Отклонение резонансной частоты образца от резонансной частоты кварца $\Delta f = f_{\text{обр}} - f_{\text{кв}}$, кГц
Кварц (Х-срез)	34,2	$3,6 \times 3,6$	1,16	6,94	74,790	—
ЛГТ (Х-срез)	28,1	$4,1 \times 4,1$	2,9	11,07	75,632	+0,973
ЛГТ (Z-срез)	36,2	$4,1 \times 4,1$	3,8	18,13	75,117	+0,458

Сечение образцов подбирали в соответствии с сечением кварца с точностью $\pm 0,5$ мм. Резонансную частоту, которая должна быть в пределах ± 1 кГц от собственной резонансной частоты ненагруженного кварца (без образца) $f_{\text{кв}} = 74,790$ кГц, рассчитывали по формуле

$$f_{\text{обр}} = f_p + m_{\text{кв}}/m_{\text{обр}}(f_p - f_{\text{кв}}). \quad (6)$$

Поверхность образцов механически шлифовали до шероховатости $R_a = 0,5$ мкм. Характеристики исследуемых образцов и пьезокварца приведены в табл. 1.

Внешние термомеханические воздействия на кристаллы ЛГТ

Исследование влияния внешнего (механического и термического) воздействия на свойства монокристаллов необходимо для оценки работоспособности изготавливаемых из ЛГТ изделий (например, датчиков температуры и давления, предназначенных для работы в условиях переменных высоких температур и давлений).

Термоудар. Термостойкость монокристаллов ЛГТ при термоударах исследовали следующим образом [14]. Образцы после нагревания в печи (температура до 1000°C) выдерживали в течение 20 мин, после чего охлаждали в воде комнатной температуры (25°C). Монокристаллы ЛГТ без разрушения выдерживают термоудары с перепадом температур от 120 до 150°C . Расчет показал, что возникающие термомеханические напряжения при закалке от 100 до 150°C в воду сравнимы с пределом прочности ЛГТ (300 МПа при 1300°C [15]) и достигают значений от 60 до 200 МПа.

При закалке от температур выше 200°C термомеханические напряжения превышают значения предела прочности кристаллов при хрупком разрушении и считаются недопустимыми. Возникающие при термоударе внутренние напряжения приводят в соответствии с пьезоэлектрическим эффектом к возникновению разности потенциалов в направлении сжатия на противоположных сторонах образца от 20 до 400 кВ/см. Столь высокие механические и электрические поля ведут к формированию микротрещин, росту плотности

дислокаций и разрушению кристаллов. Поэтому для исследования ВТ образцов в виде стрежней СПЭВ-методом выбрали закалку с перепадом температур не более 100°C , что обеспечивало режим термоустойчивости ЛГТ.

Циклическая деформация. Для исследования влияния циклической деформации на акустические параметры кристалла исходные образцы Х- и Z-срезов подвергали механическому воздействию (сжатию) вдоль их длины при комнатной температуре в режиме циклического знакопостоянного нагружения на высокочастотном пульсаторе с электромагнитным резонансным приводом Amsler 20 HFP 5100 фирмы Zwick/Roell (напряжение при статической нагрузке — $0,5 - 15$, при динамической — $0,1 - 10$ кН/см²). По изменению частоты в процессе циклических испытаний фиксировали момент разрушения образца. Предельные значения нагрузок не превышали предела упругости (300 МПа) [15].

Исследования усталостной прочности монокристаллов ЛГТ при воздействии циклических деформаций показывают, что при циклических нагружениях с частотой $100 - 150$ Гц при комнатной температуре образцы выдерживают без разрушения нагрузки с максимальной амплитудой $19,5$ кН/см² (200 МПа) при количестве циклов нагружения $3 \cdot 10^5$ [14].

Также установили, что при циклических нагрузках на противоположных сторонах Х-образцов электрические поля достигают 70 кВ/см. Это приводит к снижению порога развития трещин в кристаллах, перестройке дислокационной структуры, двойникованию и пластической деформации [14].

Влияние термомеханических воздействий на дислокационную структуру выявляли путем избирательного химического травления образцов в концентрированном растворе $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ в течение 24 ч при комнатной температуре.

На рис. 4 представлена микроструктура кристаллов в исходном состоянии и после термомеханических воздействий (плотность дислокаций в исходном состоянии составляла $(1 - 2) \times 10^4$ см⁻²).

Видно, что термоудар вызывает увеличение плотности дислокаций в микроструктуре на два



Рис. 4. Микроструктура монокристаллов ЛПТ в исходном состоянии (а), после термоудара ($\Delta T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) (б) и приложения циклических нагрузок (в)

три порядка по сравнению с исходным состоянием, появление двойников и образование трещин [14]. Избирательное травление показало, что плотность дислокаций после циклической деформации составляет более 10^8 см^{-2} .

Далее методом ВТ с использованием СПЭВ при частотах 10^5 Гц исследовали влияние дефектов структуры, образовавшихся при циклической деформации и термоударе, на акустические параметры и их анизотропию.

Расчет по экспериментальным данным параметров для исходных X- и Z-образцов показал, что в кристаллах ЛПТ, как и в ЛГС [3], наблюдается анизотропия значений эффективного модуля Юнга, фазовой скорости объемной акустической волны (ОАВ), коэффициента затухания и добротности, соответствующая анизотропии кристалла (см. рис. 1, табл. 2). Так, в ЛПТ эффективный модуль Юнга в направлении оси Z на 40 % больше, чем в направлении X. Фазовые скорости продольной ОАВ на образцах X и Z-срезов составляют соответственно 4250 и 5440 м/с. В образцах X-среза коэффициент затухания продольной ОАВ в 3,2 раза выше, чем в образцах Z-среза (Z не полярное направление в кристалле).

При работе пьезоэлектрического вибратора продольные колебания, возникающие в кварце, в образце из ЛПТ передаются вдоль его длины, параллельной электрической оси X. Вследствие прямого пьезоэлектрического эффекта в образцах X-среза имеют место дополнительные потери ОАВ за счет возбуждения пьезоэлектрического поля (возникает электрический заряд, с которым

взаимодействуют заряженные ионы в кристаллической структуре, что приводит к более высоким потерям в пьезоактивном направлении).

В табл. 3 приведены расчетные акустические параметры образцов ЛПТ X- и Z-срезов после циклической деформации и термоудара.

Видно, что циклическая деформация и термоудар в пределах погрешности измерений не меняют эффективный модуль Юнга и фазовую скорость ОАВ в отличие от коэффициента затухания и добротности. После циклической деформации в образце X-среза коэффициент затухания ОАВ увеличивается почти в два раза по сравнению с исходным состоянием, что связано с ростом плотности дислокаций (см. рис. 4). В образце Z-среза он повышается лишь в 1,5 раза. При этом наблюдается соответственное падение добротности. Такая анизотропия обусловлена тем, что в образцах X-среза, обладающих пьезоэлектрическим эффектом, часть энергии колебательного движения расходуется на возбуждение пьезоэлектрического поля, вследствие чего возрастают общие потери механической энергии.

После термического удара коэффициент затухания и механическая добротность в образцах X- и Z-срезов практически сопоставимы. Это говорит о том, что повышение плотности дислокаций в результате термоудара на два порядка (до 10^6 см^{-2}) не вносит дополнительных потерь в коэффициент затухания и, соответственно, не сказывается на добротности. Рост коэффициента затухания относительно его исходного значения, наблюдаемый в образце Z-среза, может быть свя-

Таблица 2. Акустические параметры выращенных (исходных) монокристаллов ЛГС [3] и ЛПТ

Образец		Эффективный модуль Юнга $E_{\text{обр}}$, 10^{10} Па	Фазовая скорость продольной ОАВ $V_{\text{ф}}$, м/с	Коэффициент затухания ОАВ β , с^{-1}	Механическая добротность (Q -фактор)
ЛПТ	X-срез	$11,1 \pm 0,3$	4250 ± 20	6,2	3900
	Z-срез	$18,1 \pm 0,4$	5440 ± 20	1,9	12 500
ЛГС	X-срез	$11,4 \pm 0,3$	4465 ± 20	3,45	60 000
	Z-срез	$19,7 \pm 0,5$	5875 ± 20	0,78	310 000

Таблица 3. Акустические параметры монокристаллов ЛГТ после циклической деформации и термоудара

Образец ЛГТ	Механическое воздействие	Эффективный модуль Юнга $E_{обр}$, 10^{10} Па	Фазовая скорость продольной ОАВ $V_{ф}$, м/с	Коэффициент затухания ОАВ β , c^{-1}	Механическая добротность (Q -фактор)
Х-срез	Циклические испытания	$11,1 \pm 0,3$	4250 ± 20	11,6	2000
	Термоудар	$11,1 \pm 0,3$	4250 ± 20	5,5	4400
Z-срез	Циклические испытания	$18,1 \pm 0,4$	5440 ± 20	2,8	8300
	Термоудар	$18,1 \pm 0,4$	5440 ± 20	5,7	4200

зан с энергетическими потерями на отрыв и движение дислокаций с малым вектором Бюргерса $a/3 <\bar{1}2\bar{1}0>$ в Z-плоскости (см. рис. 1).

Таким образом, проведенные исследования показали, что в монокристаллах ЛГТ, как и в ЛГС, наблюдается анизотропия значений эффективного модуля Юнга, фазовой скорости ОАВ, коэффициента затухания β и добротности, соответствующая анизотропии кристалла. Основным механизмом потерь колебательной энергии в образцах Х-среза (обладающих пьезоэффектом) — возбуждение пьезоэлектрического поля, в образцах Z-среза (не обладающих пьезоэффектом) — активация процессов отрыва дислокаций от центров закрепления.

После циклической деформации при комнатной температуре, приводящей к пластической деформации кристаллов ЛГТ, значительному изменению их микроструктуры и повышению плотности дислокаций (на четыре порядка выше исходной), коэффициент затухания продольной ОАВ увеличивается в 1,5 – 2 раза в образцах как Х-, так и Z-срезов, что ведет к падению добротности в два раза.

Термоудар от 100 °С практически не меняет коэффициент затухания и добротность в образцах Х-среза. В образцах Z-среза величина потерь возрастает в 3 раза, что, возможно, связано с высокой плотностью дислокаций в плоскости Z.

Циклическая деформация (нагрузка — 2,5 кН, количество циклов нагружения — до $5 \cdot 10^5$, частота циклирования нагрузки сжатия — 100 Гц) и термоудар ($\Delta T = 100$ °С) не влияют на величину эффективного модуля Юнга и фазовую скорость продольной ОАВ. Их значения составляют соответственно: для Х-среза — 111 ГПа и 4250 м/с; для Z-среза — 181 ГПа и 5430 м/с.

Зависимость ВТ многокомпонентных хрупких кристаллов семейства лангасита от циклических механических воздействий и термоудара предположительно связана с изменениями дислокационной структуры кристаллов, определяющей работоспособность создаваемых на их основе пьезоэлектрических элементов (датчиков давления, температуры, акустических фильтров и др.). Поэтому чувствительные элементы пьезодатчиков следует защищать от термоудара выше

150 °С, а общее количество механических циклов сжатия материала не должно превышать $5 \cdot 10^5$ с частотой 100 – 150 Гц при нагрузках не выше 2,5 кН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тяпунина Н. А., Наими Е. К., Зиненкова Г. М. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами. — М.: Изд-во МГУ, 1999. — 238 с.
2. Наими Е. К. Анизотропия дислокационного внутреннего трения в реальных кристаллах: автореферат дис. ... докт. физ.-мат. наук. — М., 1993. — 37 с.
3. Наими Е. К., Бузанов О. А., Федосеев С. А. Влияние кристаллографической ориентации образца на параметры объемных акустических волн в лангасите при частотах 10^{-5} Гц / Материалы электронной техники. 2005. № 2. С. 39 – 43.
4. Наими Е. К., Степанова В. А. Влияние материала контейнера на пьезоэлектрические и акустические характеристики кристаллов лангасита / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 12. С. 25 – 30.
5. Mill B. V., Pisarevsky Yu. V. Langasite-type materials: from discovery to present state / Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. 2000. P. 133 – 144.
6. Милль Б. В., Буташии А. В., Ходжабаган Г. Г. и др. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ / Доклады академии наук СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1385 – 1389.
7. Панич А. А., Мараховский М. А., Мотин Д. В. Кристаллические и керамические пьезоэлектрики / Инженерный вестник Дона. 2011. Т. 15. № 1. С. 53 – 64.
8. Пат. 2108418 РФ, С1, МКИ6 С 30 В 29/34,15/00. Способ выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката / Бузанов О. А.; заявитель и патентообладатель ТОО «ФОМОС» — № 97103750/25; заявл. 12.03.97; опубл. 10.04.1998. Бюл. № 10.
9. Пат. 2126063 РФ, С1, МКИ6 С 30 В 29/34,15/00. Способ получения шихты для выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката / Кознов Г. Г.; заявитель и патентообладатель «Рафиде Девелопментс Инкорпорейтед (GB)» — № 96118840/25; заявл. 23.09.96; опубл. 10.02.98. Бюл. № 4.
10. Araki N. et al. Origin of piezoelectricity for langasite $\text{A}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (A = La and Nd) under high pressure / Journal of the European Ceramic Society. 2007. N 27. P. 4099 – 4102.
11. Блантер М. С., Пигузов Ю. В., Ашмарин Г. М. и др. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях. — М.: Металлургия, 1991. — 248 с.
12. Бузанов О. А., Козлова Н. С., Забелина Е. В. и др. Влияние условий получения на оптические спектры пропускания и электрофизические свойства кристаллов группы лантан-галлиевого силиката / Материалы электронной техники. 2010. № 1. С. 14 – 19.
13. Пьезоэлектрические материалы и приборы. <http://www.newpiezo.com> (дата обращения: 13.02.2018).
14. Кугаенко О. М., Петраков В. С., Уварова С. С. и др. Пластическая деформация пьезоэлектрических кристаллов лантан-галлиевого танталата при циклических механических воздействиях / Деформация и разрушение материалов. 2012. № 2. С. 16 – 21.

15. **Аронова А. М., Бережкова Г. В., Буташи́н А. В. и др.** Прочность и пластичность монокристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Кристаллография. 1990. С. 933 – 938.

REFERENCES

1. **Tyapunina N. A., Naimi E. K., Zimenkova G. M.** The effect of ultrasound on crystals with defects. — Moscow: Izd. MGU, 1999. — 238 p. [in Russian].
2. **Naimi E. K.** Anisotropy of the dislocation internal friction in a real crystal: author's abstract of doctoral thesis. — Moscow, 1993. — 37 p. [in Russian].
3. **Naimi E. K., Buzanov O. A., Fedoseev S. A.** The Influence of the crystallographic orientation of the specimen on the parameters of bulk acoustic waves in langasite at frequencies 10^{-5} Hz / Mater. Elektron. Tekh. 2005. N 2. P. 39 – 43 [in Russian].
4. **Naimi E. K., Stepanov V. A.** The Effect of container material on the piezoelectric and acoustic characteristics of langasite crystals / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 12. P. 25 – 30 [in Russian].
5. **Mill B. V., Pisarevsky Yu. V.** Langasite-type materials: from discovery to present state / Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. 2000. P. 133 – 144.
6. **Mill B. V., Butashin A. V., Khojabagyan G. G., et al.** Modified rare-earth gallate with the structure of $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ / Dokl. AN SSSR. 1982. Vol. 264. N 6. P. 1385 – 1389 [in Russian].
7. **Panich A. A., Marakhovsky M. A., Motin D. V.** Crystal and ceramic piezoelectric materials / Inzh. Vestn. Dona. 2011. Vol. 15. N 1. P. 53 – 64 [in Russian].
8. RF Pat. 2108418, C1, $\text{I}\ddot{\text{E}}\text{I}6$ WITH 30 29/34,15/00. A method of growing single crystals of lanthanum-gallium silicate / Buzanov O. A.; applicant and owner Fomos Ltd — N 97103750/25; appl. 12.03.97; publ. 10.04.1998. Byull. N 10 [in Russian].
9. RF Pat. 2126063, C1, $\text{MKI}6$ WITH 30 29/34,15/00. Method for producing furnace charge for growing single crystals entangling silicate / Koznov G. G.; applicant and owner Rafida Developments Ink (GB). — N 96118840/25; appl. 23.09.96; publ. 10.02.98. Byull. N 4.
10. **Araki N. et al.** Origin of piezoelectricity for langasite $\text{A}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (A = La and Nd) under high pressure / Journal of the European Ceramic Society. 2007. N 27. P. 4099 – 4102.
11. **Blanter M. S., Piguzov Yu. V., Ashmarin G. M., et al.** The method of internal friction in metallurgical research. — Moscow: Metallurgiya, 1991. — 248 p. [in Russian].
12. **Buzanov O. A., Kozlova N. S., Zabelina E. V., et al.** The influence of preparation conditions on optic transmission spectra and electrophysical properties of crystals in the group of lanthanum-gallium silicate / Mater. Elektron. Tekh. 2010. N 1. P. 14 – 19 [in Russian].
13. Piezoelectric materials and devices. <http://www.newpiezo.com> (accessed 13.02.2018) [in Russian].
14. **Kugaenko O. M., Petrakov V. S., Uvarova S. S., et al.** Plastic Deformation of Piezoelectric Lanthanum-Gallium Tantalate Crystals during Cyclic Mechanical Actions / Deform. Razrush. Mater. 2012. N 2. P. 16 – 21 [in Russian].
15. **Aronova M. A., Berezhkova G. V., Butashin A. V., et al.** The strength and ductility of single crystals of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Kristallografiya. 1990. P. 933 – 938 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-36-41

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОКАТАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© **Илья Михайлович Мальцев**

Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия;
e-mail: maltcev@nntu.ru

Статья поступила 26 февраля 2018 г.

Один из способов воздействия электромагнитного поля и электрического тока на очаг деформации металлических материалов (порошковых, композиционных и компактных) — электропрокатка. Представлены результаты исследования структуры и свойств электропрокатанных материалов: компактных металлов (меди, алюминия и титана), порошковых материалов системы Fe – Cr – Ni, порошковых композиций с наполнителями из частиц нитрида бора, стекла и графита с металлической матрицей из никеля и нихрома. Показано, что электропрокатка с наложением на очаг формирования тока высокой плотности ($10^8 - 10^9$ А/м²) значительно улучшает механические свойства материалов в отличие от обычной холодной прокатки. Исследовали металлические материалы в виде лент на специальной установке электропрокатки. Метод основан на пропускании тока высокой плотности через деформируемый материал между валами-электродами при температурах, не превышающих температуру начала рекристаллизации. Оценивали вклад воздействия тока высокой плотности и электрофизических параметров (теплоемкости, плотности, удельного электрического сопротивления, магнитной восприимчивости) на повышение механических свойств материалов при электропрокатке. Установили, что ток высокой плотности вызывает повышение прочности материалов, расширяет технологические возможности прокатки. Новые экспериментальные и теоретические данные проведенных исследований могут быть использованы при разработке технологии получения ленточных металлических материалов.

Ключевые слова: электропрокатка; механические свойства металлических материалов; ток высокой плотности.

STUDY OF THE MATERIALS SUBJECTED TO ELECTRIC ROLLING

© **Илья М. Мальцев**

Alekseev State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: maltcev@nntu.ru

Submitted February 26, 2018.

Electric rolling (ER) is one of the ways in which the electromagnetic field and electric current can affect the deformation zone of metallic materials (powder, composite and compact). The results of studying the structure and properties of ER materials: compact metals (copper, aluminum and titanium), powder materials of the system Fe – Cr – Ni, powder compositions containing the particles of boron nitride, glass and graphite (fillers) with a metal matrix of nickel and nichrome are presented. The capabilities of ER with imposition of high density current $10^8 - 10^9$ A/m² on the hot spot resulting in a significant improvement of the mechanical properties of the studied materials compared to conventional cold rolling are shown. Metallic materials made in the form of tapes were studied on a special installation for electric rolling. The method is based on imposing high-density current through a deformable material between the roll-electrodes at a temperature not exceeding the temperature of the recrystallization onset and assessing the contribution of the impact of high-density current and electrophysical parameters (heat capacity, density, electrical resistivity, and magnetic susceptibility) to an increase in the mechanical properties of materials upon electric rolling. The high density current is shown to increase in the strength of materials and expand the technological capabilities of rolling. New experimental and theoretical data of the study can be used in the developing the technology for producing metallic tape materials.

Keywords: electrical rolling; mechanical properties of metallic materials; high density current.

Один из способов воздействия электромагнитного поля и электрического тока на очаг деформации металлических материалов (порошковых,

композиционных и компактных) — электропрокатка. Особый интерес представляет метод электропрокатки, при котором реализуется так на-

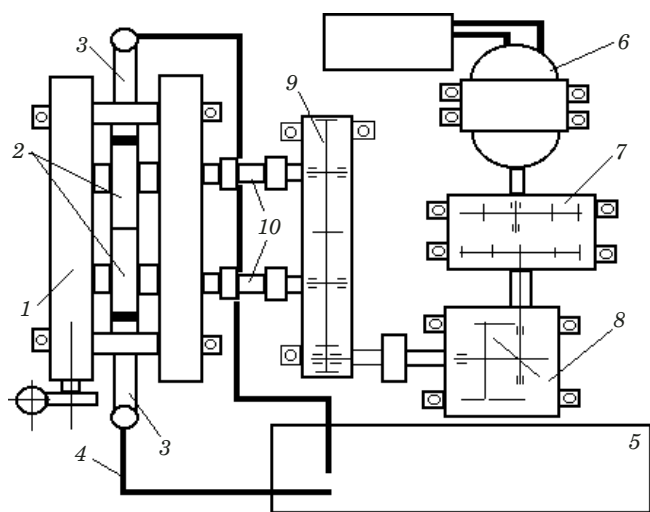


Рис. 1. Схема УЭИС (вид сверху): 1 — рабочая клетка прокатного стана; 2 — валки-электроды; 3 — контактные устройства; 4 — токопроводы; 5 — энергоблок; 6 — электродвигатель постоянного тока; 7 — понижающий червячный редуктор; 8 — четырехступенчатая коробка передач; 9 — раздаточная шестеренная коробка; 10 — карданные штанги

зываемый эффект электропластичности [1], возникающий при протекании тока высокой плотности ($10^8 - 10^9$ А/м²) через очаг деформации [2 – 6]. В этом случае прочностные свойства металлических материалов повышаются при незначительном снижении показателей пластичности.

Цель работы — исследование структуры и свойств металлических материалов после электропрокатки с применением тока высокой плотности.

Как известно, электроспекание в валках [7, 8] осуществляют с помощью пропускания от валка к валку регулируемого постоянного или переменного электрического тока. Использовали способ электропрокатки порошка, при котором применяется импульсный электрический ток.

Установка для электроимпульсного спекания (УЭИС) (рис. 1) позволяла одновременно со спеканием проводящего порошка при прокатке формировать материал валками-электродами. При этом высокая скорость нагрева давала возможность поднять амплитуду напряжения импульса тока между валками-электродами и уплотняемым порошком. С помощью УЭИС анализировали скоростные, временные, температурные и электрофизические факторы электропрокатки металлических и композиционных порошков.

Исследовали спекание электропроката неограниченной длины (толщина — 0,4 – 1,8, ширина — 10 мм). Скорость нагрева менялась от 10 до 800 град/с, скорость прокатки — от 0,31 до 2,6 рад/с. Максимальная мощность при спекании составляла 40 кВт.

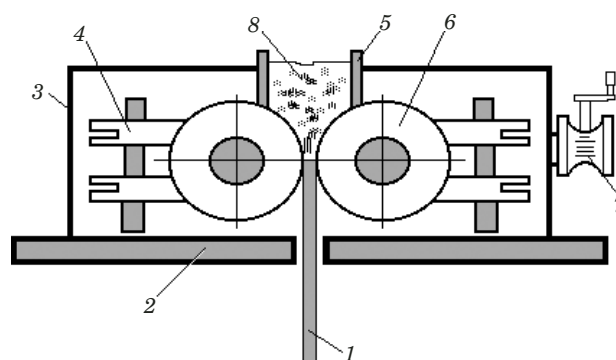


Рис. 2. Схема рабочей прокатной клетки УЭИС: 1 — спеченная лента; 2 — станина; 3 — герметичный металлический кожух; 4 — электрические контакты; 5 — бункер для порошка; 6 — валки-электроды; 7 — червячно-нажимное устройство регулирования зазора между валками; 8 — порошок

В рабочей клетке УЭИС (рис. 2) использовали горизонтальные валки-электроды диаметром 0,1 (или 0,2) м из закаленной стали ХВГ или 35ХГСА, а также бункер для гравитационной подачи порошка. Установленная на станине клетка содержала также нажимные червячно-винтовые устройства, размещенные напротив каждой из шеек одного из валков-электродов, для регулирования толщины ленты.

Специальные прокладки электроизолировали клетку от валков и контактных устройств. Контактное устройство состояло из скользящей пластины из материала МГ-2 или псевдосплава Мо – Си, прикрепленной к токопроводу из бескислородной меди, который устанавливали с пружиной в неподвижном корпусе. Каждое контактное устройство передавало ток до 10 кА. Эффективная плотность тока в водоохлаждаемых токопроводах, выполненных в виде труб из сплава АМГ-6, достигала 160 А/мм².

Энергоблок УЭИС (рис. 3) включал систему управления и автоматизации (СУА), а также устройство синхронизации (УС). В СУА с помощью тиристоров V1 и V2, включенных в первичную цепь силового трансформатора Tr, между валками-электродами создавалось рабочее напряжение определенной длительности, амплитуды и скважности.

Блок управления тиристорами — генератор импульсов, синхронизированных соответствующим устройством с моментами перехода через нуль фазных токов сети. Изменяя параметры импульсного тока, можно управлять мощностью, создаваемой в зоне уплотнения прокатываемого порошка, а следовательно, нагревом при больших скоростях. Напряжение вторичной цепи энергоблока варьировалось от 3,15 до 20,9 В, длительность импульса — от 0,02 до 0,26, длитель-

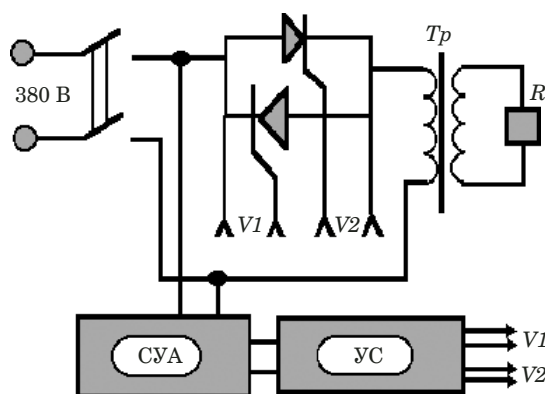


Рис. 3. Энергоблок УЭИС

ность паузы — от 0,02 до 0,4 с. Максимальный эффективный ток составлял 3,82 кА. Плотность тока, пропускаемого между валками-электродами, — 10^8 А/м².

Процесс электропрокатки металлических порошковых материалов включал следующие стадии: 1) поступление порошка в зону уплотнения вращающихся валков-электродов; 2) электровоздействие на деформируемый порошок; 3) выход готовой ленты и быстрое охлаждение на воздухе.

При одинаковых степенях деформации проводили как электро-, так и обычную холодную прокатку в валках-электродах. Технологические параметры прокатки соответствовали принятым методикам [2, 9 – 10]. Плотность тока выдерживали неизменной — $1,1 \cdot 10^8$ А/м². На готовых образцах измеряли пористость, плотность, твердость, временное сопротивление при растяжении, относительное удлинение, анализировали

макро- и микроструктуру, осуществляли рентгеновский анализ и резистометрию.

Исследовали порошковые системы Fe – Cr – Ni марок Х30Н18, Х18Н9, Х30, Н30 [3], композиционные металлические смеси с наполнителями, плакированные порошки «Нибон-200» и «НППГ-80», компактные металлы (Cu, Ti и Al). Выбор материалов определялся тем, что в порошковых системах Fe – Cr – Ni магнитные свойства меняются от ферромагнитных до парамагнитных. В компактных металлах — от диамагнитных до парамагнитных. При этом снижается электрическая проводимость по ряду Cu → Al → Ti. В композиционных материалах введение диэлектрической фазы (например, порошка стекла) в широком интервале варьирует удельное электрическое сопротивление.

На рис. 4 показаны зависимости предела прочности при растяжении и удельного электро-сопротивления порошковых лент, полученных холодной и электропрокаткой (ЭИС), от температуры отжига в вакууме. Видно, что ЭИС создает более прочные межчастичные контакты (прочность ЭИС-лент выше обычных). Это подтверждается и большим значением электрической проводимости.

Вклад изотермического нагрева в формирование свойств ЭИС-лент оценивали, используя относительные показатели:

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{\text{э}} - \sigma_{\text{х}}}{\sigma_{\text{х}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

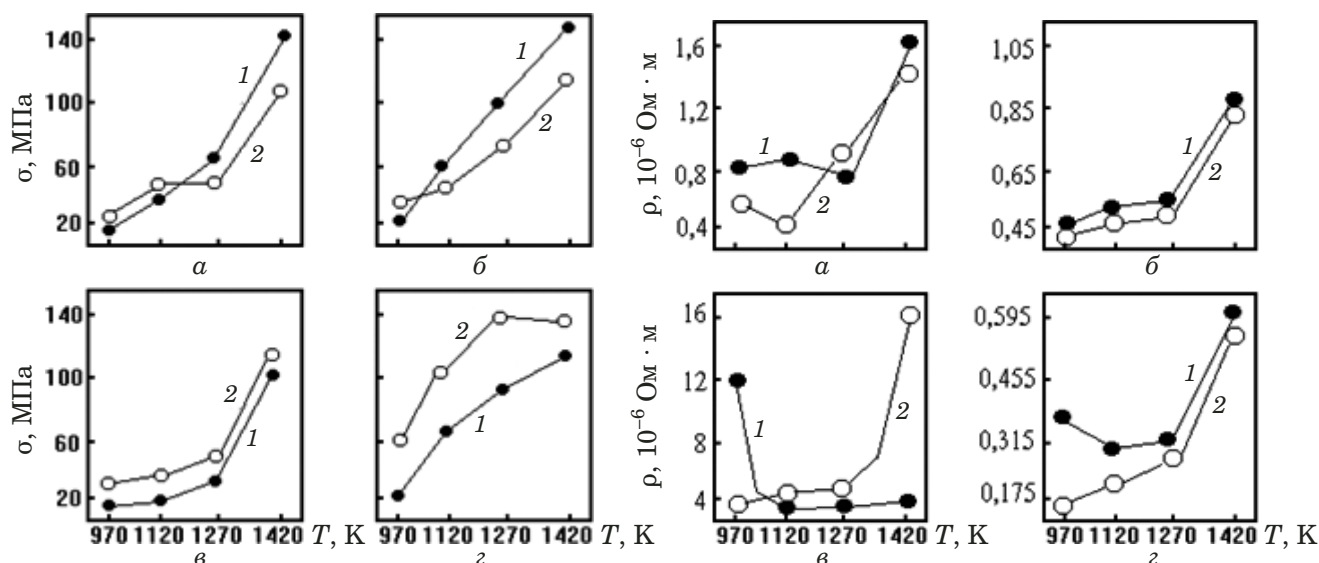


Рис. 4. Зависимости предела прочности при растяжении (σ) и удельного электро-сопротивления (ρ) порошковых материалов системы Fe – Cr – Ni марок Х30Н18 (а), Х18Н9 (б), Х30 (в), Н30 (г) от температуры изотермического отжига: 1 — холодный прокат; 2 — ЭИС-прокатка

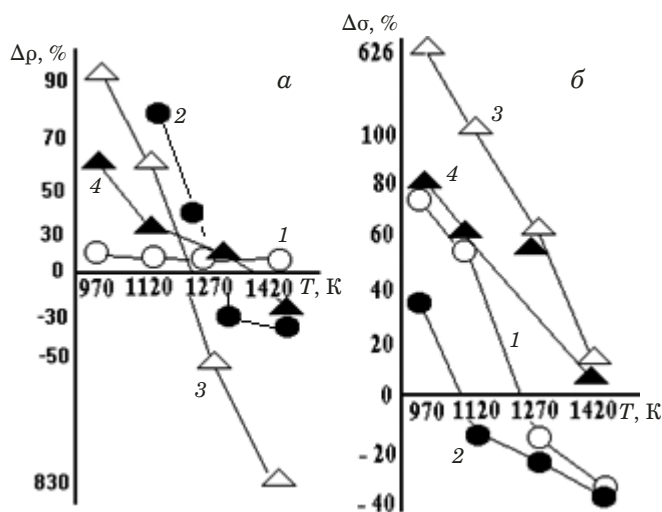


Рис. 5. Зависимости $\Delta\rho$ (а) и $\Delta\sigma$ (б) от температуры изотермического отжига материалов порошковой системы Fe – Cr – Ni марок X30H18 (1), X18H9 (2), X30 (3) и H30 (4)

$$\Delta\rho = \frac{\rho_{\text{э}} - \rho_{\text{х}}}{\rho_{\text{х}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{э}}$, $\rho_{\text{э}}$ и $\sigma_{\text{х}}$, $\rho_{\text{х}}$ — предел прочности при растяжении и удельное электросопротивление ЭИС-проката и обычных образцов после нагрева.

На рис. 5 показана зависимость относительных показателей от температуры изотермического отжига.

Видно, что прохождение электрического тока высокой плотности через очаг формирования повышает физико-механические показатели материалов. Кривые $\Delta\sigma$ сдвигаются в сторону увеличения магнитной восприимчивости (от парамагнитной аустенитной структуры до ферромагнитной ферритной). Вместе с тем влияние магнитного поля на формирование межчастичных соединений сохраняется в материалах и после отжига. Изменение знака $\Delta\rho$ и $\Delta\sigma$ на отрицательные значения свидетельствует, что при температурах свыше 1100 К (при которых процессы спекания

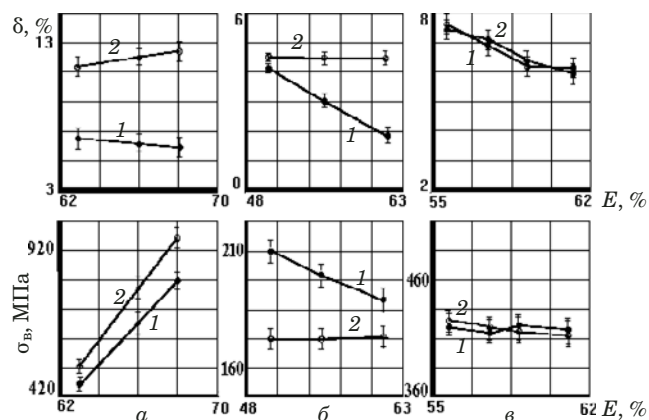


Рис. 6. Влияние степени деформации E на δ и $\sigma_{\text{в}}$ холодно-деформированных (1) и электропрокатанных (2) прутков ВТ1-0 (а), А6 (б), М1 (в)

развиваются наиболее интенсивно) свойства ЭИС-материалов (и контактов) меняются.

Показатель джоулевой составляющей электрического тока F рассчитывали по формуле

$$F = \rho / (C_m G), \quad (3)$$

где ρ , C_m , G — удельные электрическое сопротивление, теплоемкость и плотность материала.

Показатель F отражает способность металла-проводника к нагреву при прохождении электрического тока. Для порошковых ЭИС-образцов марок X30, H30, X30H18 и X18H9 получили следующие значения F , Ом · м³ · град/Н: $1,98 \cdot 10^{-8}$; $7,73 \cdot 10^{-8}$; $8,33 \cdot 10^{-8}$; $1,81 \cdot 10^{-7}$ соответственно.

При исследовании влияния электрофизических свойств порошковых материалов, особенностей формирования композиционных смесей с неметаллическими наполнителями на процесс ЭИС и показатели получаемого проката [3, 5] использовали смеси порошка X20H80-2М с техническим стеклом и нитридом бора, а также плакированные никелем смеси «НПГ-80» и «Нибон-20» (табл. 1). Видно, что прочностные характери-

Таблица 1. Физико-механические параметры и расчетные значения F композиционных материалов с диэлектрической фазой (числитель — обычная прокатка, знаменатель — ЭИС, в скобках — погрешность)

Состав, марка порошка	Толщина ленты, мм ($\pm 3,5\%$)	Плотность, г/см ³ ($\pm 2,5\%$)	Временное сопротивление ленты при растяжении, МПа ($\pm 5,6\%$)	Удельное электро-сопротивление, Ом · мм ² /м	Показатель F , Ом · м ³ · град/Н
Стекло 10 % + X20H80-2М 90 %	0,68/0,63	4,20/5,38	Менее 1/3,8	596/26	$1,46 \cdot 10^{-6}$
Стекло 15 % + X20H80-2М 85 %	0,61/0,60	4,29/4,37	Менее 1/22,0	1000/52	$7,76 \cdot 10^{-6}$
Стекло 20 % + X20H80-2М 80 %	0,60/0,65	3,42/4,08	Менее 1/8,0	1000/16	$4,51 \cdot 10^{-6}$
Нитрид бора 2 % + X20H80-2М 98 %	0,38/0,36	6,36/6,43	8,5/18,2	0,14/0,09	$4,07 \cdot 10^{-7}$
«НПГ-80»	0,57/0,57	3,59/3,67	10/15	2,6/1,1	$7,14 \cdot 10^{-7}$
«Нибон-20»	0,45/0,45	3,40/3,75	4,0/4,4	18/6	$5,71 \cdot 10^{-7}$

ки достигают наибольшего значения, когда F максимально.

Иную закономерность в изменении показателей ЭИС-материалов демонстрируют смеси, у которых с повышением содержания наполнителя снижается F . В этом случае наблюдается наименьший нагрев в межчастичных контактах и самом материале. Так, «Нибон-20» имеет невысокое значение F и вследствие этого незначительное изменение временного сопротивления при растяжении при электропрокатке (см. табл. 1).

Далее электропрокатывали компактные прутки металлов технической чистоты: М1 (медь), А6 (алюминий), ВТ1-0 (титан) (табл. 2). Прокатку осуществляли с током высокой плотности в очаге деформации [1, 6].

На рис. 6 показано влияние степени деформации (E) на временное сопротивление при растяжении (σ_B) и относительное удлинение (δ) холодно-деформированных и электропрокатанных металлических прутков [6]. Видно, что электропрокатка с током высокой плотности повышает прочностные свойства и незначительно, в сравнении с холодной прокаткой, снижает относительное удлинение (пластичность).

Вклад электрофизических свойств в изменение механических параметров при электропрокатке металлов оценивали по показателю F (табл. 3). Установили, что увеличение F вызывает повышение относительного удлинения металла и рост магнитной восприимчивости (от диамагнитной у меди до парамагнитной у титана).

Таблица 2. Температура и время охлаждения образцов после прокатки с разной степенью деформации (числитель — ЭИС; знаменатель — обычная прокатка)

Металл	Степень деформации, %	Температура нагрева, К	Время охлаждения до комнатной температуры (297 К), с
М1 (медь)	78	310/310	15/15
	61	310/310	15/15
А6 (алюминий)	61	327/308	50/40
	49	301/297	55/35
ВТ1-0 (титан)	68	323/311	71/51
	63	319/314	72/53

Таблица 3. Значения показателя F и $\Delta\delta$ и коэффициента корреляции между ними

Металл	F , Ом · м ³ · град/Н	$\Delta\delta$, %	Коэффициент корреляции
М1 (медь)	$0,0408 \cdot 10^{-14}$	0	0,712482
А6 (алюминий)	$0,108 \cdot 10^{-14}$	60	
ВТ1-0 (титан)	$2,240 \cdot 10^{-14}$	80	

Величину $\Delta\delta$ рассчитывали по относительно-му показателю (аналогично (1) и (2)), используя экспериментальные данные. Отметим, что предельная удельная энергия деформации металлов при электропрокатке также повышается [6].

Таким образом, при электропрокатке металлических порошковых, композиционных и компактных материалов электрофизические характеристики обрабатываемого материала определяют свойства готового проката. Изменение прочностных и пластических свойств материалов зависит от величины показателя джоулевой составляющей электрического тока F . Его увеличение вызывает рост временного сопротивления при растяжении, относительного удлинения и предельной удельной энергии деформации. Показатель F можно использовать в качестве критерия при выборе эффективных режимов электрофизической обработки и химического состава материалов. Магнитная восприимчивость электропрокатанных материалов оказывает влияние на результат технологического процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов Ю. В., Троицкий, Ю. С., Авраамов Ю. В. и др. Физические основы электроимпульсной и электропластической обработки и новые материалы — М.: МГИУ, 2001. — 844 с.
2. Мальцев И. М. Влияние электромагнитного поля, скин- и пинч-эффектов при электропрокатке с импульсными токами высокой плотности порошковых металлических материалов / Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 3. С. 5 – 9.
3. Мальцев И. М. Материаловедение порошкового электропроката / Труды НГТУ им. Р. Е. Алексеева. 2015. № 3(110). С. 255 – 267.
4. Мальцев И. М. Особенности строения температурного поля в межчастичном пространстве при электропрокатке металлических порошков / Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 3. С. 24 – 28.
5. Мальцев И. М. Свойства порошкового электропроката / Заготовительные производства в машиностроении. 2011. № 9. С. 30 – 38.
6. Мальцев И. М. Электропластическая прокатка металлов с током высокой плотности / Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2008. № 3. С. 34 – 38.
7. Мальцев И. М., Петриков В. Г. Установка для электроимпульсного спекания проводящих порошков при прокатке / Порошковая металлургия. 1993. № 3. С. 103 – 104.
8. Олевский Е. А., Александрова Е. В., Ильина А. М. и др. Электроконсолидация порошковых материалов. II. Консолидированные материалы и моделирование процессов консолидации / Физика и химия обработки материалов. 2013. № 4. С. 45 – 68.
9. Мальцев И. М. Исследование скоростной электротермической обработки металлов током высокой плотности / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. № 11. Т. 71. С. 35 – 38.
10. Long P., Wen H., Bangping G. Non-uniform carbon segregation induced by electric current pulse under residual stresses / Journal of Materials Processing Technology. 2015. Vol. 226. P. 247 – 254.

REFERENCES

1. **Baranov Yu. V., Troitsky O. A., Avraamov Yu. S., et al.** Physical principles of electropulse and electroplastic treatments and new materials. — Moscow: MGIU, 2001. — 844 p. [in Russian].
2. **Mal'tsev I. M.** Influence of the electromagnetic field, skin and pinch effects in electrical rolling with pulse currents of high density of sintered metallic materials / *Izv. Vuzov. Poroshk. Metallurg. Funkts. Pokr.* 2008. N 3. P. 5 – 9 [in Russian].
3. **Mal'tsev I. M.** Material science of sintered electrical rolling / *Tr. NGTU im. R. E. Alekseeva.* 2015. N 3(110). P. 255 – 267 [in Russian].
4. **Mal'tsev I. M.** Features of structure of the temperature field in interparticle space during electrical rolling of metal powders / *Zagotovit. Proizv. Mashinostr.* 2012. N 3. P. 24 – 28 [in Russian].
5. **Mal'tsev I. M.** Properties of sintered electrical rolling / *Zagotovit. Proizv. Mashinostr.* 2011. N 9. P. 30 – 38 [in Russian].
6. **Mal'tsev I. M.** Electroplastic rolling of metals with high-density current / *Izv. Vuzov. Poroshk. Metallurg. Funkts. Pokr.* 2008. N 3. P. 34 – 38 [in Russian].
7. **Mal'tsev I. M., Petrikov V. G.** The installation for electropulse sintering of conducting powders during rolling / *Poroshk. Metallurg.* 1993. N 3. P. 103 – 104 [in Russian].
8. **Olevsky E. A., Alexandrova E. V., Ilina A. M., et al.** Electro-consolidation of sintered materials. II. Consolidated materials and modeling of consolidation processes / *Fiz. Khim. Obrab. Mater.* 2013. N 4. P. 45 – 68 [in Russian].
9. **Mal'tsev I. M.** Research of high-speed electrothermal processing of metals by high density current / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2005. Vol. 71. N 11. P. 35 – 38 [in Russian].
10. **Long P., Wen H., Bangping G.** Non-uniform carbon segregation induced by electric current pulse under residual stresses / *Journal of Materials Processing Technology.* 2015. Vol. 226. P. 247 – 254.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-42-45

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПОКРЫТИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© Сергей Васильевич Новиков¹, Андрей Владимирович Смирнов²,
Маргарита Геннадьевна Исаенкова³, Наталья Сергеевна Ермакова³

¹ РИЦ «Техносфера», Москва, Россия; e-mail: svnovikov59@mail.ru

² Московский политехнический университет, Москва, Россия; e-mail: smirnoff-andrey2009@yandex.ru

³ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия; e-mail: isamarg@mail.ru

Статья поступила 23 января 2018 г.

Представлены качественная и количественная оценки температурных полей и уровня остаточных термических напряжений (ОТН) в стальной подложке и твердосплавном покрытии, полученном по электроимпульсной технологии (ЭИТ). Оценку проводили с использованием метода конечных элементов (МКЭ) и универсального программного обеспечения для моделирования прикладных задач COMSOL Multiphysics. Результаты моделирования показали, что чем выше скорость механического нагружения, тем на меньшую глубину прогревается подложка, а остаточные термические напряжения локализуются в зоне термического влияния около поверхности взаимодействия. При этом тонкий слой стали не может вызвать больших напряжений в основном объеме сплава. Напряжения в слое достигают предела текучести, и он деформируется без существенных растягивающих напряжений в твердом сплаве. Получен критерий, позволяющий выявить область параметров нанесения, при которых влияние стальной подложки на формирование остаточных термических макронапряжений в основном объеме твердосплавного покрытия минимально. Разработано электроимпульсное оборудование для нанесения твердосплавных покрытий. Экспериментальную оценку макронапряжений в зоне контакта твердосплавного покрытия со сталью проводили с использованием стандартного рентгеновского $\sin^2\psi$ -метода. Установили, что радиальные и осевые напряжения — сжимающие (максимальные по абсолютной величине напряжения фиксировали в радиальном направлении во внешних слоях покрытия), при этом осевые напряжения релаксируют вблизи свободной поверхности. Радиальные напряжения во внешних слоях покрытия достигали –210, осевые — –110, напряжения в слоях покрытия, контактирующих со сталью, — –160 ... –170 МПа. Высокий уровень напряжений объясняется тем, что покрытие формировалось под внешним давлением. Вместе с тем сжимающие напряжения благоприятны для твердого сплава, поскольку он характеризуется высокими значениями предела прочности на сжатие.

Ключевые слова: пайка; инструмент; остаточные напряжения; электроимпульсная технология; покрытие; твердый сплав; моделирование.

STUDY OF RESIDUAL THERMAL STRESSES IN HARD-ALLOY COATINGS OBTAINED BY ELECTROPULSE TECHNOLOGY

© Sergey V. Novikov¹, Andrey V. Smirnov²,
Margarita G. Isayenkova³, Natalya S. Ermakova³

¹ RIC “TECHNOSPHERA”, Moscow, Russia; e-mail: svnovikov59@mail.ru

² Moscow Polytechnical University, Moscow, Russia; e-mail: smirnoff-andrey2009@yandex.ru

³ National Research Nuclear University “MEPHI”, Moscow, Russia; e-mail: isamarg@mail.ru

Submitted January 23, 2018.

Qualitative and quantitative estimates of the temperature fields and level of the residual thermal stresses (RTS) in a steel substrate and hard-alloy coating obtained by electropulse technology (EPT) are presented. The estimation was carried out using the finite element method (FEM) and universal COMSOL Multiphysics® software to simulate applied problems. The results of the simulation showed that the higher the rate of mechanical loading, the smaller the depth of heat penetration into the substrate, the residual thermal stresses being localized in the zone of thermal influence near the interaction surface. At the same time, a thin layer of steel cannot cause considerable stresses in the bulk of the hard alloy. The stresses in the steel layer reach the yield point and the layer deforms without formation of large tensile stresses in the hard alloy. A criterion has been obtained that makes it possible to reveal the range of coating application parameters in which the impact of the steel substrate on the formation of residual thermal macro-stresses in the bulk of the hard-alloy coating is minimum. Electropulse

equipment has been developed for application of the hard alloy coatings. Standard x-ray $\sin^2\psi$ -method (rotation method) is used for experimental evaluation of the macrostresses in the zone of the steel contact with the coating. Studies have shown that both radial and axial stresses are compressive; the maximum absolute values of the stress are observed in the radial direction in the outer layers of the coating, while the axial stresses relax near the free surface. Radial stresses in the outer layers of the coating reach a value of -210 MPa, and axial -110 MPa. The stresses in the coating layers contacting with steel are also characterized by rather high values, of the order of $-160 \dots -170$ MPa. A high level of stress is attributed to the fact that the coating is formed under external pressure. At the same time the compressive stresses are favorable for a hard alloy, since it exhibits high values of the ultimate compression strength.

Keywords: soldering; tool; residual stresses; electropulse technology; coating; hard alloy; modeling.

Опыт эксплуатации инструмента в различных областях техники и результаты исследований показывают, что остаточные напряжения существенно влияют на его надежность, долговечность, технологичность и металлоемкость. Особенно это проявляется, когда инструмент изготовлен из материалов с разными коэффициентами термического расширения (например, из твердого сплава и стали) и, как правило, по технологии пайки. При этом возникновение в процессе пайки остаточных термических растягивающих напряжений (ОТН) приводит к появлению в твердосплавных пластинах дефектов, вызывающих разрушение материала как при производстве, так и в процессе эксплуатации инструмента (потери режущего инструмента из-за поломок пластин составляют 50 %, в том числе 10 – 15 % при его изготовлении [1]).

Альтернативой пайке при изготовлении составного твердосплавного инструмента может стать электроимпульсная технология (ЭИТ) нанесения покрытий из порошков твердых сплавов [2, 3]. Очевидно, что использование ЭИТ требует изучения процесса формирования ОТН в твердосплавном покрытии.

Поскольку физические процессы, протекающие при ЭИТ, нестационарны, характеризуются малой длительностью, мощными электромагнитными полями и др., эффективный метод их исследования — математическое моделирование и вычислительный эксперимент.

Цель работы — исследование ОТН в твердосплавных покрытиях, полученных по ЭИТ, с помощью моделирования температурных полей и измерения ОТН рентгеновским методом.

Процессы спекания изделий из порошков моделировали с помощью метода конечных элементов (МКЭ). Качественную и количественную оценки распределения температурных полей в спекаемом порошке и пресс-форме, а также анализ напряженно-деформированного состояния системы порошок — пресс-форма проводили с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics.

Для реализации ЭИТ и экспериментального исследования процесса формирования твердосплавных покрытий из порошков использовали

электроимпульсную установку [2, 3] (рис. 1). Она включала генератор импульсов тока (ГИТ), состоящий из электронного коммутатора 3, зарядного устройства 1 для заряда батареи конденсаторов 2, повышающего (до 7 кВ) трансформатора мощностью 2 кВт, и устройство для подведения механической и электрической энергии к зоне формирования покрытия. Энергия конденсаторной батареи 2 при 5 кВ составляла 50 кДж. ГИТ управлялся блоком управления 4, который служил для контроля механической и электрической блокировок, зарядки и разрядки батареи, регистрации параметров импульсов тока. Система регистрации импульсов тока 5 включала катушку Роговского, которая обеспечивала простоту применения системы для большинства базовых измерительных схем и отвечала всем требованиям как по диапазону, так и по точности измерения. Устройство для подведения электрической и механической энергии состояло из пневматического пресса, создающего усилие на уплотняемый порошок, и рабочего места, в котором осуществлялся процесс электроимпульсного нанесения покрытия.

Для нанесения покрытия использовали порошок твердого сплава ВК-10 (состав, %: 90 — WC, 10 — Co); в качестве подложки — сталь ХВГ и сталь 45.

При нанесении твердосплавных покрытий по ЭИТ происходит следующее. Короткий и мощный импульс тока, проходя через молибденовый электрод-пуансон, порошок твердого сплава и стальную подложку, интенсивно разогревает (до температуры плавления кобальта) за счет джоулева тепла только порошок, так как его удельное электрическое сопротивление намного выше, чем у электрода-пуансона и подложки [4]. При разогреве резко снижается сопротивление порошка пластическому деформированию, и под действием внешнего механического давления он уплотняется со скоростью деформации, допустимой используемой системой нагружения. Одновременно с этим происходит отвод тепла в электрод-пуансон, подложку, пресс-форму, т.е. они нагреваются за счет теплопроводности.

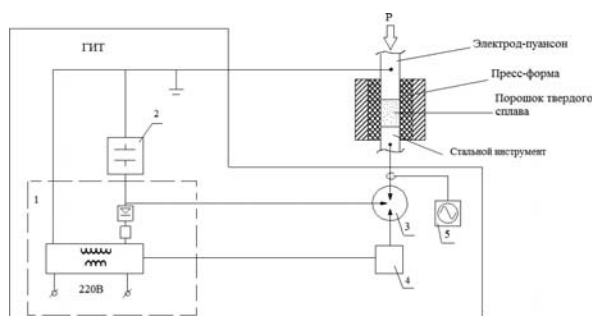


Рис. 1. Принципиальная схема электроимпульсной установки

Время ввода электрической энергии в порошок ($t_0 < 10^{-3}$ с) определяется параметрами импульса тока, представляющего собой затухающий колебательный процесс с амплитудой тока $J \sim 100$ кА, время формирования покрытия за счет уплотнения порошка ($t_1 \sim 10^{-3} - 0,2$ с) — скоростью механической системы нагружения, время охлаждения порошкового материала ($t_2 \sim 2,5$ с) — теплопроводностью покрытия, подложки, электрода-пуансона, пресс-формы.

Видно, что выполняется следующее соотношение между временными интервалами [4]: $t_0 < t_1 \ll t_2$. Это дает возможность рассмотреть процессы нагрева и охлаждения по отдельности, т.е. для оценки распределения температур в системе электрод-пуансон — порошковое покрытие — подложка — пресс-форма достаточно решить задачу охлаждения данной системы, задавая как начальное температурное условие мгновенный нагрев порошка до температуры формирования покрытия 1350°C [2].

Распределение температуры после электроимпульсного нагрева моделировали с помощью программы COMSOL Multiphysics следующим образом: в качестве начальных температурных условий задавали температуру спекаемого порошка, равную температуре формирования покрытия (1350°C), далее моделировали охлаждение системы в воздушной среде посредством сво-

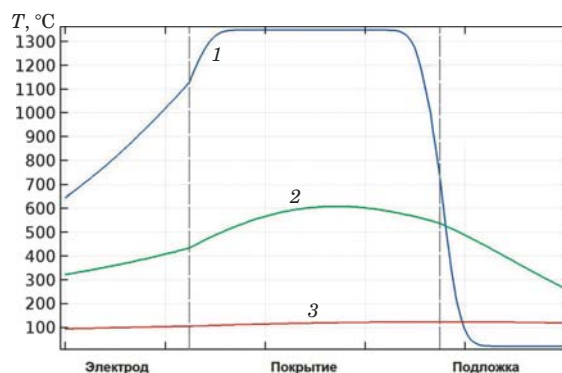


Рис. 3. Результаты моделирования распределения температуры вдоль центральной оси системы электрод-пуансон — порошковое покрытие — подложка — пресс-форма после нагрева до 1350°C через 0,004 (1), 0,4 (2) и 4 с (3)

бодной конвекции (геометрия цилиндрическая, толщина покрытия — 5 мм). Результаты приведены на рис. 2, 3.

Поскольку стальная подложка, молибденовый пуансон и керамическая пресс-форма предварительно не нагреваются и имеют температуру окружающей среды, в них от порошкового покрытия образуются значительные потоки теплоты различной интенсивности, которая определяется теплопроводностью материалов: максимальный тепловой поток направлен в сторону молибденового пуансона, второй по интенсивности — в сторону стальной подложки, минимальный — в радиальном направлении (от центра порошковой засыпки к пресс-форме).

На основе данных моделирования получили критерий, позволяющий выявить область параметров нанесения, при которых влияние стальной подложки на формирование ОТН в основном объеме твердосплавного покрытия минимально:

$$H \gg \sqrt{\chi t_{\phi}},$$

где H — толщина покрытия; χ — теплопроводность стальной подложки; t_{ϕ} — время формирования покрытия.

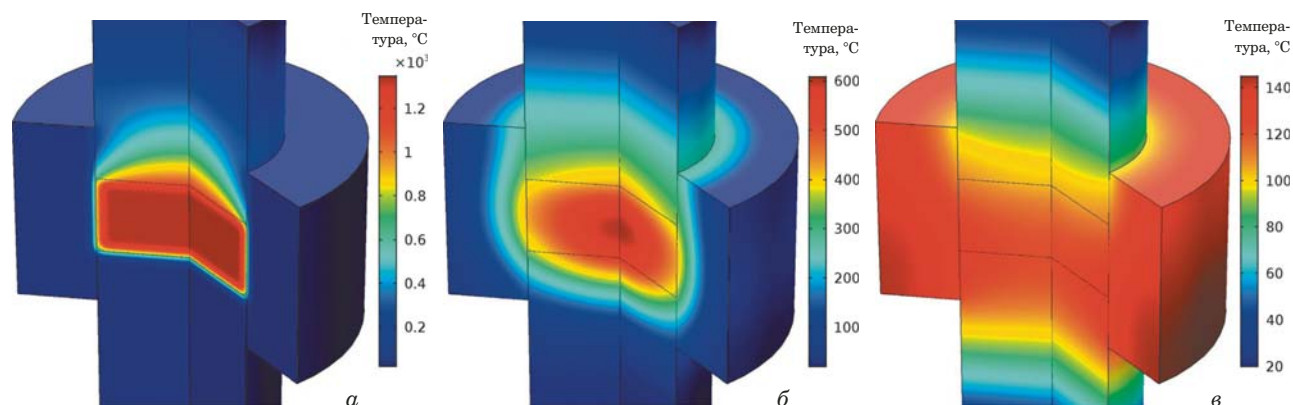


Рис. 2. Распределение температуры в системе электрод-пуансон — порошковое покрытие — подложка — пресс-форма после нагрева до 1350°C через 0,004 (а), 0,4 (б) и 4 с (в)

Необходимо учесть, что при высоких скоростях нагружения порошка возможно формирование волны уплотнения с крутым фронтом. Большой градиент скорости течения на фронте приведет к более интенсивному вытеснению кобальта (по отношению к зернам карбида вольфрама) и образованию в неоднородной структуре твердосплавного покрытия обедненных кобальтом зон. Кроме того, покрытие формируется под механическим давлением, что приведет к появлению в нем напряжений сжатия.

При экспериментальной оценке макронапряжений в зоне контакта твердосплавного покрытия ВК-10 со сталью использовали стандартный рентгеновский $\sin^2\psi$ -метод [5], заключающийся в регистрации профиля рентгеновского отражения (121) для различных углов поворота (ψ) образца относительно первичного и дифрагированного пучков. Напряжения измеряли для сечения цилиндрической заготовки, проходящего через ее диаметр и ось. Профиль рентгеновской линии аппроксимировали функцией псевдо-Фойгта, затем рассчитывали угловое положение линии [6].

По угловым положениям рентгеновского отражения (121) покрытия WC для различных углов поворота ψ определяли межплоскостные расстояния $d_{121}(\psi)$, по углу наклона зависимости $(d_{\psi} - d_{\perp})/d_{\perp} = f(\sin^2\psi)$ — величину макронапряжений в направлении, перпендикулярном оси поворота образца. При расчете применяли следующие упругие константы для ВК-10: модуль Юнга $E = 708$ ГПа, коэффициент Пуассона $\mu = 0,2$.

Исследования ОТН в покрытии показали, что радиальное и осевое напряжения оказались сжимающими. Максимальные по абсолютной величине напряжения зафиксированы в радиальном направлении во внешних слоях покрытия, при этом осевые напряжения несколько релаксируют вблизи свободной поверхности. Радиальные напряжения во внешних слоях покрытия достигают -210 , осевые — -110 МПа. В слоях покрытия, контактирующих со сталью, макронапряжения значительны как в осевом, так и радиальном направлениях и составляют $-160 \dots -170$ МПа. Такой уровень напряжений объясняется тем, что твердосплавное покрытие формируется под внешним давлением. Однако сжимающие напряжения благоприятны для твердого сплава, так как он характеризуется высокими значениями предела прочности на сжатие.

Таким образом, проведенные исследования выявили, что скорость охлаждения системы электрод-пуансон — порошковое покрытие — подложка — пресс-форма после нагрева высока. Поэтому выравнивание температурных градиентов по объему порошкового покрытия и подлож-

ки происходит быстро. Вместе с тем чем выше скорость механического нагружения при формировании покрытия, тем на меньшую глубину прогревается подложка. В этом случае ОТН локализованы в зоне термического влияния около поверхности взаимодействия.

При охлаждении соединения твердосплавного покрытия со стальной подложкой изменение линейных размеров наблюдается только в нагретых частях изделия. Если слой стали, нагретый при электроимпульсном нанесении, достаточно тонок, то его сжатию будут препятствовать холодные слои стали, и сжатие тонкого слоя не вызовет значительных напряжений в твердом сплаве, так как последний имеет гораздо большее сечение, а напряжения обратно пропорциональны сечениям. Кроме того, в тонком слое стали напряжения достигают предела текучести.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ключко Н. А. Основы технологии пайки и термообработки твердосплавного инструмента. — М: Металлургия, 1981. — 200 с.
2. Новиков С., Перетягин П., Торресильяс Р. Научные основы электроимпульсной технологии нанесения твердосплавных покрытий из порошковых материалов на режущий и пресовый инструмент / Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 5. С. 23 – 29.
3. Новиков С., Перетягин П., Должикова Е., Торресильяс Р. Формирование структуры твердосплавных покрытий из порошков при пропускании мощного импульса электрического тока / Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 10. С. 21 – 27.
4. Горбачев Л. П., Григорьев Е. Г., Новиков С. В. Математическое моделирование процесса электроимпульсного нанесения твердосплавных покрытий. — М.: МИФИ, 1989. — 24 с.
5. Исаenkova М. Г., Перлович Ю. А., Скрытний В. И., Яльцев В. Н. Рентгенографическое определение макронапряжений. — М.: МИФИ, 2007. — 48 с.
6. Perlovich Yu., Bunge H., Isaenkova M., Fesenko V. The distribution of elastic deformation in textured materials as revealed by peak position pole figures / Mater. Sci. Forum. 1998. Vol. 273 – 275. P. 655 – 666.

REFERENCES

1. Klochko N. A. The fundamentals of the technology of soldering and heat treatment of carbide tools. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 200 p. [in Russian].
2. Novikov S., Peretyagin P., Torresillas R. Scientific fundamentals of the electric-pulse technology of applying carbide coatings made of powder materials to the cutting and pressing tools / Uprochn. Tekhnol. Pokryt. 2015. N 5. P. 23 – 29.
3. Novikov S., Peretyagin P., Dolzhikova E., Torrecillas R. Formation of Structure in Hard-Alloy Coatings from Powders Under Passage of a Powerful Pulse of Electric Current / Metal Sci. Heat Treatment. 2016. Vol. 57. N 9 – 10. P. 596 – 602.
4. Gorbachev L. P., Grigoriev E. G., Novikov S. V. Mathematical modeling of the process of electric-pulse application of carbide coatings. — Moscow: MEPhI, 1989. — 24 p. [in Russian].
5. Isaenkova M., Perlovich Yu., Skrytnyy V., Yaltsev V. X-ray determination of macrostresses. — Moscow: MEPhI, 2007. — 48 p. [in Russian].
6. Perlovich Yu., Bunge H., Isaenkova M., Fesenko V. The distribution of elastic deformation in textured materials as revealed by peak position pole figures / Mater. Sci. Forum. 1998. Vol. 273 – 275. P. 655 – 666.

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

Начинаем публикацию статей, посвященных исследованиям процессов, механизмов, закономерностей и критериев разрушения. В продолжение ранее опубликованных материалов ведущие специалисты страны в области материаловедения, диагностики материалов, механических испытаний и инженерных расчетов будут представлять обобщенные и новые знания по указанным проблемам. Приглашаем читателей к участию в обсуждении теоретически значимых и практически важных вопросов научно-методического характера в данной области. Открываем подборку статьями Н. А. Махутова и Н. В. Туманова.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-46-51

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ*

© **Николай Андреевич Махутов**

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

Статья поступила 8 августа 2018 г.

По материалам публикаций в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» и основных монографических изданий представлены результаты проведения в XX – XXI вв. комплексных исследований многофакторных процессов, механизмов и критериев разрушения при вариации состояния дефектов типа трещин, условий нагружения и механических свойств конструкционных материалов. Трещиностойкость материалов и конструкций стала одной из ключевых проблем материаловедения, проектирования, изготовления и эксплуатации конструкций. Научной основой анализа трещиностойкости является механика разрушения, включающая оценку напряженно-деформированных и предельных состояний в вершине трещин. В качестве определяющих критериев этих состояний приняты коэффициенты интенсивности напряжений (линейная механика разрушения) и коэффициенты интенсивности деформаций (нелинейная механика разрушения). Приведены основные расчетные зависимости для построения диаграмм разрушения, связывающих рост трещин с условиями статического, циклического, длительного, динамического нагружения. Параметры расчетных зависимостей увязаны с особенностями процессов разрушения на нано-, микро-, мезо- и макроуровнях. Предложены направления дальнейших исследований трещиностойкости с освещением их результатов в журнале.

Ключевые слова: механика разрушения; прочность; живучесть; безопасность; трещина; трещиностойкость; рост трещин; разрушение; коэффициенты интенсивности напряжений и деформаций.

COMPLEX STUDY OF THE FRACTURE PROCESSES IN MATERIALS AND STRUCTURES

© **Nikolay A. Makhutov**

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

Submitted August 8, 2018.

The results of comprehensive studies of multifactor processes, mechanisms and criteria for fracture at a variation of the crack-like defect state, loading conditions and mechanical properties of structural materials carried out in the 20th – 21st centuries are presented on the basis of monographic publications and articles published in the journal “Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov.” Crack resistance of materials and structures has become a key problem of the material science, technology,

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

design, manufacture and service of structures. Fracture mechanics including estimation of the stress-strain and limiting states in a cracks tip formed a scientific basis of the crack resistance analysis. Stress intensity factors (linear fracture mechanics) and strain intensity factors (nonlinear fracture mechanics) are accepted as the basic criteria of those states. The basic computational relations for construction of the fracture diagrams which link the cracks growth with conditions of a static, cyclic, long-term, dynamic loading are presented. Parameters of computational relations are put into correspondence with the features of fracture processes on nano-, micro-, meso- and macrolevels. Prospects of the research and guidelines of further studying crack resistance are discussed.

Keywords: fracture mechanics; strength; survivability; safety; crack; crack resistance; growth of cracks; fracture; stress and strain intensity factors.

На страницах журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» с 60-х годов прошлого столетия продолжается обсуждение комплексных проблем механики циклического разрушения, материаловедения и структурного анализа металлов, физико-механических основ процессов повреждения и роста трещин на нано-, микро-, мезо- и макроуровнях. Это касается формирования математических и физических моделей процессов возникновения и развития трещин и трещиностойкости материалов. Такое обсуждение базируется на анализе результатов обширных отечественных и зарубежных экспериментальных и теоретических исследований фундаментальных закономерностей упругого и упругопластического деформирования в зонах возникновения и развития трещин циклического нагружения и кинетики накопления повреждений, ведущих к образованию исходных трещин в зонах максимальной поврежденности и их развитию в процессе статического и динамического нагружения.

Все эти вопросы нашли свое отражение в целом ряде заказных, обзорных и инициативных публикаций специалистов и членов редакционной коллегии журнала, начиная с 50 – 60-х годов XX в.: И. А. Биргера, А. М. Большакова, Л. Р. Ботвиной, Г. С. Васильченко, А. З. Воробьева, М. М. Гаденина, М. Н. Георгиева, А. Ф. Гетмана, В. М. Горицкого, М. А. Дауниса, Б. А. Дроздовского, А. Б. Злочевского, В. С. Ивановой, А. Г. Казанцева, В. П. Когаева, А. Я. Красовского, И. В. Кудрявцева, В. В. Ларионова, А. М. Лепихина, В. М. Маркочева, Ю. Г. Матвиенко, В. М. Матюнина, Н. А. Махутова, Е. М. Морозова, В. В. Москвичева, М. Д. Новопашина, И. А. Разумовского, С. И. Ратнер, А. Н. Романова, С. В. Серенсена, Л. А. Сосновского, М. Н. Степнова, В. Ф. Терентьева, Я. Б. Фридмана, А. А. Шанявского, Р. М. Шнейдеровича, Д. М. Шура.

Научной основой анализа стали результаты классических работ XIX – XX вв. по много- и малоцикловой усталости материалов (И. Баушингер, И. А. Биргер, В. Вейбулл, А. Велер, В. С. Иванова, Л. Коффин, Е. Лангер, С. Мэнсон,

А. Надаи, Г. Нейбер, И. А. Одинг, Г. С. Писаренко, С. В. Серенсен, В. Т. Трощенко), по линейной и нелинейной механике однократного (А. Гриффитс, Д. Дагдей, Д. Ирвин, Е. М. Морозов, Н. И. Мухелишвили, В. В. Новожилов, Е. Орован, В. В. Панасюк, В. З. Партон, Д. Райс, Д. Си, Г. П. Черепанов) и циклического (М. Клесниль, П. Пэрис, П. Ромвари, Ф. Эрдоган, С. Я. Ярема) разрушения. Обобщенные результаты выполненных комплексных исследований представлены в [1 – 15].

Исходные положения по анализу процессов разрушения. Актуальность экспериментальных исследований развития трещин в условиях многоцикловой усталости была продемонстрирована в 50 – 60-е годы XX в. работами В. Фрейденалля, С. В. Серенсена, Г. С. Писаренко, А. Ф. Селихова применительно к плоским образцам и панелям из авиационных сплавов. В них изучался циклический рост усталостных трещин l в зависимости от размеров начальных трещин l_0 , амплитуды номинальных циклических напряжений σ_{na} и числа циклов нагружения N с оценкой критической длины трещины l_c . По результатам экспериментов строились кривые роста трещин

$$l = F_l(l_0, N, \sigma_{na}) \leq l_c \quad (1)$$

и усталости

$$\sigma_{na} = F_\sigma\{N, l_0\}_c. \quad (2)$$

Выражения (1), (2) описывали конкретную кинетику роста трещин для данных материала, размеров объекта испытаний и начальной трещины, способа и режимов нагружения. Для практической реализации выражений (1) и (2) в оценках параметров живучести l , l_c по (1) и циклической прочности σ_{na} по (2) требовалось проведение большого числа опытов.

Основы механики однократного разрушения. Принципиально новым этапом в 60 – 70-е годы XX в. в анализе процессов циклического разрушения стало [1 – 3, 8 – 11] использование теоретических и экспериментальных основ линейной механики разрушения, ставшей класси-

ческой, позволившей с единых позиций описывать напряженное (σ_r) и деформированное (e_r) состояния в вершине трещин при однократном нагружении:

$$\{\sigma_r, e_r\} = F_K \{K_I / \sqrt{\pi r}, \theta\}, \quad (3)$$

где K_I — коэффициент интенсивности напряжений для модели (I) трещины нормального отрыва; r, θ — полярные координаты для анализируемой точки у вершины трещины.

Многочисленные аналитические, численные и экспериментальные решения краевых задач для большого числа практически важных случаев нагружения тел с трещинами позволили связать основные выражения (1) – (3) в формулу

$$K_I = \sigma_n \sqrt{\pi l_0} f_K \{K_I, K_{II}, K_{III}\} = \tau_n \sqrt{\pi l_0} f \{K_{II}, K_{III}\}, \quad (4)$$

где f — поправочные безразмерные функции, описывающие влияние способов (моделей I, II, III) нагружения; σ_n, τ_n — номинальные нормальные и касательные напряжения.

Условие статической трещиностойкости имело вид

$$\{K_I, K_{II}, K_{III}\} \leq \{K_{Ic}, K_{IIc}, K_{IIIc}\}, \quad (5)$$

где $K_{Ic}, K_{IIc}, K_{IIIc}$ — критические коэффициенты интенсивности напряжений соответственно для моделей нормального отрыва (I), продольного (II) и поперечного (III) сдвигов.

Величины $K_{Ic}, K_{IIc}, K_{IIIc}$ рассматривались как константы материала, получаемые по данным стандартных испытаний образцов с трещинами.

Механика циклического разрушения. На основе выражений (3) – (5) и обобщения многочисленных экспериментов П. Пэрисом и Ф. Эрдоганом была предложена универсальная степенная зависимость для скорости устойчивого роста трещин dl/dN при циклическом нагружении с размахом ΔK_I коэффициента интенсивности напряжений по мере роста трещины l (от ее начальной величины l_0) и увеличения размаха номинальных напряжений $\Delta \sigma_n$ и, следовательно, ΔK_I по (4):

$$dl/dN = C(\Delta K_I)^n, \quad (6)$$

где C, n — характеристики материала, определяемые экспериментально (в том числе по национальным и международным стандартам). Для металлических конструкционных материалов по данным экспериментов $2 \leq n \leq 4$. Характеристики C и n в (6) зависят от асимметрии цикла нагружения.

Степенное выражение (6) с учетом (4) по данным многочисленных экспериментов оказалось

справедливым для всех как отдельных (I, II, III), так и смешанных моделей трещин.

Для описания более общих закономерностей роста трещин циклического нагружения С. Я. Ярема предложил в развитие (6) уточняющее четырехпараметрическое выражение [1, 3]

$$\frac{dl}{dN} = \left(\frac{dl}{dN} \right)_0 \left(\frac{K_{\max} - K_{th}}{K_{jc} - K_{\max}} \right)^q, \quad (7)$$

где $K_{\max}$ — максимальное значение коэффициента интенсивности напряжений в цикле; K_{th} — пороговое значение коэффициента интенсивности напряжений, при котором не наблюдается рост трещин (неразвивающиеся трещины); K_{jc} — критическое значение коэффициента интенсивности напряжений, при котором происходит долом образца; $(dl/dN)_0$ — скорость роста трещины при $K_{\max} = K_0 = (K_{th} + K_{jc})/2$; q — показатель интенсивности роста трещин. Постоянные материала $(dl/dN)_0, K_{th}, K_{jc}$ и q определяются в эксперименте и зависят от асимметрии цикла нагружения.

Интегрирование выражений типа (6), (7) позволило расчетно-экспериментальным путем построить [1, 3, 6 – 8, 14, 15] кинетические кривые роста трещин $l(N)$ для заданных ΔK и $K_{\max}$, а с использованием (5) определить критический размер трещины l_c . Этот подход практически реализовал исходную значимость выражений (1), (2), когда $\sigma_{na} = \Delta \sigma_n/2$.

Механизмы разрушения. Для анализа стадии образования трещин и зон предразрушения r_{II} в вершине статических и циклических трещин была привлечена [3, 10, 11] теория дислокаций, порождавших нелинейные эффекты упругопластического деформирования в точках с координатами r, θ в выражении (3). Достижение критических состояний по (3) и (6) в этих зонах связывалось с предельной плотностью дислокаций, определяющей достижение максимальных разрушающих деформаций $e_r = e_c$ при $r = r_{II}$. В классических исследованиях Т. Якобори была принята степенная зависимость локальных пластических деформаций и плотности дислокаций, что в конечном счете обосновывало справедливость степенной зависимости (6) для скорости роста трещин.

В нашей стране и за рубежом в ведущих научных центрах были поставлены обширные и глубокие исследования по нано- и микромеханике разрушения, позволившие на двух начальных уровнях (нано и микро) связать скорость роста трещин dl/dN с параметрами кристаллической решетки и микроструктуры и объяснить причину бороздок (поцикловых актов продвижения трещин) в зоне их устойчивого развития по выраже-

нию (6), а также объяснить эффект неразвивающихся трещин при снижении σ_n и K_I до определенного уровня K_{th} .

Эти вопросы освещены в статье Н. В. Туманова, опубликованной ниже.

Исследования процессов деформирования и разрушения на мезоуровне были развиты в работах школы академика В. Е. Панина.

В отечественной и зарубежной литературе в последние годы XX в. появился теоретический и экспериментальный материал, позволивший уточнить и дополнить общую научную базу по процессам возникновения и развития трещин циклического нагружения.

В первую очередь это коснулось физических и физико-механических основ сопротивления трещинообразованию на базе атомного строения монокристаллических структур с дефектами атомных решеток. При этом параметры трещин l_0 и l_c увязывались с величинами межатомных расстояний d_a ($l_0 \geq 5 - 10d_a$), локальные напряжения в зонах трещин σ_r при $r \leq 0,3l_0$ принимались на уровне теоретической прочности σ_c , величина σ_c — на уровне 0,1 – 0,2 от модуля продольной упругости E . Сам процесс развития трещин связывался с таким увеличением расстояния d_a между атомами, при котором резко снижалось межатомное взаимодействие. Эти модели легли в основу классической наномеханики разрушения с введением в нее до 100 – 1000 взаимодействующих атомов. Здесь важную роль сыграли фундаментальные академические исследования А. Д. Третьякова, Н. Ф. Морозова, Р. В. Гольдштейна для нанодискретных структур.

Поскольку современные конструкционные материалы преимущественно на металлической и композиционной основах являются сложными микроструктурными образованиями, начали развиваться более сложные микромеханические модели образования и развития трещин (К. Миллер, Л. Г. Плювентаж, В. С. Иванова, О. Н. Романов, Л. Р. Ботвина, В. Ф. Терентьев, А. Н. Романов, А. А. Шанявский). В этом случае начальные дефекты l_0 в материалах связывались с размерами зерна d_3 (или их фрагментов), а критические напряжения σ_c в вершине трещины — с сопротивлением отрыву S_K . Это позволяло [2, 3, 10, 11] оценивать статическую K_{Ic} и циклическую трещиностойкость материалов K_{fc} на микроуровне по выражениям (3) – (6). Для мезозон в механике разрушения принимались величины, сопоставимые с размером $r_{II} \geq (10 - 20)d_3$. Критические напряжения σ_c в этих зонах могли находиться в пределах $\sigma_b \leq \sigma_c \leq S_K$, а пластические деформации сопровождалась ротационными (сдвиговыми) механизмами.

Входящие в выражения (1) – (7) обобщенные закономерности разрушения (на основе рассмотренных выше выдающихся достижений в области нано-, микро-, мезомеханики деформирования и разрушения) стали использоваться в практических инженерных расчетах прочности, долговечности, живучести и трещиностойкости. Однако в отечественной и мировой нормативно-технической базе главными были и остаются расчеты в рамках макромеханики с использованием стандартных характеристик механических свойств (модуля упругости E , пределов текучести σ_T и прочности σ_B , относительного сужения при разрыве в шейке ψ_K), а в поверочных расчетах применяются указанные выше закономерности нано-, микро-, мезомеханики.

С учетом результатов большого числа исследований [1 – 15] по анализу конструкторских, технологических и эксплуатационных факторов, проведенных в ИМАШ РАН (С. В. Серенсен, Н. А. Махутов, Н. И. Пригоровский, А. Н. Романов), НИКИЭТ (В. М. Филатов, Е. Ю. Ривкин, Ю. Г. Драгунов, С. Е. Европин), ЦНИИ КМ (Г. П. Карзов, И. В. Горынин, Б. З. Марголин), ЦАГИ (Г. И. Нестеренко), ЦНИИТМАШ (А. Г. Казанцев), основные и уточненные поверочные расчеты было предложено осуществлять на основе решения ряда отдельных фундаментальных задач для соответствующих предельных состояний. В развитие указанных исследований начали использоваться [6, 7] единые деформационные критерии для механики статического, длительного, динамического, циклического разрушения, в частности:

унифицированные аналитические методы решения упругопластических краевых задач о концентрации напряжений в зонах изменения конструктивных форм и в зонах трещин;

деформационные критерии разрушения;

единая взаимоувязанная система запасов прочности, ресурса и живучести.

На этой основе для всех рассмотренных видов и механизмов разрушения определяющие характеристики (σ_a , K_{Ic} , ΔK_I , C , m , K_{fc} , K_{th} , q) уравнений (3) – (7) становятся расчетными. С их использованием исходными в основных и поверочных расчетах становятся: решения упругих краевых задач, степенные уравнения состояния (в истинных координатах), характеристики механических свойств при различных видах нагружения.

Результаты выполненных и новых исследований по изложенным выше комплексам проблем нано-, микро-, мезомеханики деформирования и разрушения будут предметом последующих специальных публикаций в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов».

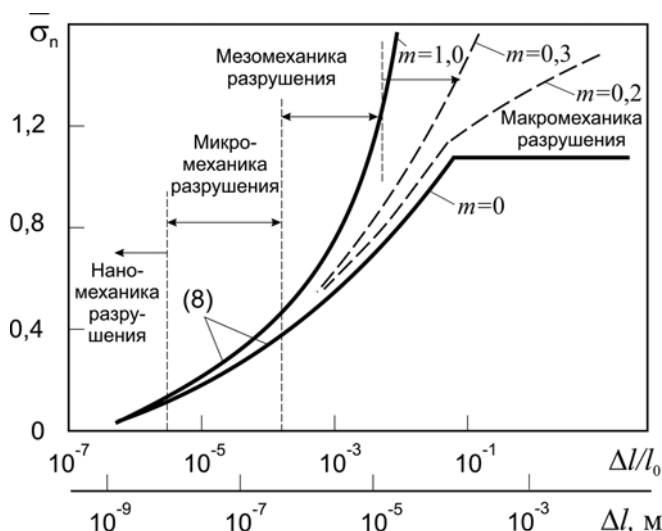


Рис. 1. Расчетные диаграммы статического нагружения

В общей постановке выражение для скорости роста трещин для полуцикла нагружения $k = 2N$ было получено в виде [6, 7]

$$\frac{dl}{dN} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{2(1+\mu)}{3} \frac{\bar{K}_{Ie}^{(k)}}{\bar{e}f} \right]^2 \times \frac{f^2\left(\frac{r}{l}\right)}{1 - \frac{1}{2\pi l_0} \left[\frac{2(1+\mu)}{3} \left(\frac{K_{Ie}^k}{\bar{e}j} \right)^2 \right]}, \quad (8)$$

где μ — коэффициент Пуассона ($0,3 \leq \mu \leq 0,5$); $\bar{K}_{Ie}$ — относительный коэффициент интенсивности деформаций;

$$\bar{e}_j = \frac{1}{e_T} \ln \frac{1}{1 - \psi_k} —$$

относительная истинная разрушающая деформация; $f(r/l)$ — поправочная функция к (3) для уточнения распределения деформаций в вершине трещины; l_0 — начальная длина трещины.

Коэффициент интенсивности деформаций $\bar{K}_{Ie}$ связан с относительным коэффициентом интенсивности напряжений по выражению $\bar{K}_I = \frac{\sigma_n}{\sigma_T} \sqrt{\pi l} f_{K_I}$ (4) и зависит от относительного

уровня напряжений $\bar{\sigma}_n = \sigma_n/\sigma_T$ и показателя упрочнения материала m в области упруго-пластических деформаций ($\bar{\sigma}_n = \bar{e}_n^m$; $\bar{\sigma}_n = e_n/e_T$):

$$\bar{K}_{Ie} = \bar{\sigma}_n^{(1-m)/m(1+m)} \bar{K}_I^{P_{ke}}. \quad (9)$$

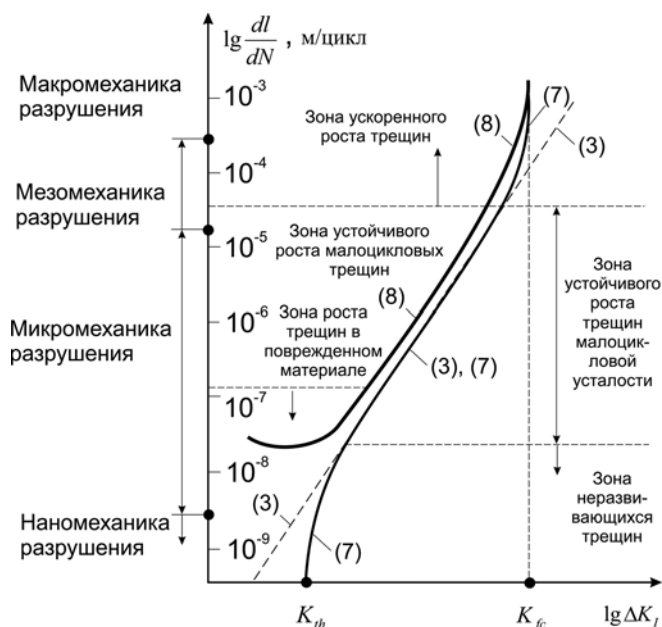


Рис. 2. Схема диаграмм развития трещин при циклическом нагружении

Здесь

$$P_{ke} = \frac{2 - 0,5(1-m)(1 - \bar{\sigma}_n)}{1 + m}$$

показатель связи $\bar{K}_I$ и $\bar{K}_{Ie}$; σ_T, e_T — напряжения и деформации предела текучести.

В упругой области $m = 1$, $P_{ke} = 1$, $\bar{K}_{Ie} = \bar{K}_I$ и выражение (8) сводится к (6) при $n = 2$. При упругопластических деформациях величина n рассчитывается, она возрастает с увеличением $\bar{\sigma}_n$ ($2 \leq n \leq 2P_{ke}$), $\bar{\sigma}_n \rightarrow \bar{\sigma}_v$ ($\bar{\sigma}_v$ — предел прочности).

При $N = 1$ (однократное статическое нагружение) выражение (8) позволяет получить диаграмму разрушения, связывающую l и $\bar{\sigma}_n$. При $0,8 \leq \bar{\sigma}_n \leq \bar{\sigma}_v$ по (8) можно построить диаграмму малоциклового разрушения, а при $0,5 \leq \bar{\sigma}_n \leq 0,8$ по (8), (7), (3) — диаграмму устойчивого роста трещин. При $0,3 \leq \bar{\sigma}_n \leq 0,5$ по (7) можно получить малоразвивающиеся или неразвивающиеся трещины.

Если начальные малые трещины l_0 циклического нагружения возникают в зонах предварительного повреждения, то по выражению (8) получают существенно более высокие скорости трещин, чем по (3) и (7). Это обстоятельство подтверждается экспериментами при циклическом нагружении образцов с концентраторами напряжений.

Изложенные выше особенности, механизмы и закономерности возникновения и развития трещин при статическом и циклическом нагружении позволяют построить расчетные диаграммы статического и циклического разрушения.

На рис. 1 показаны рассчитанные по (4) диаграммы статического разрушения, связывающие относительные номинальные напряжения $\bar{\sigma}_n = \sigma_n / \sigma_T$ и относительный рост усталостных трещин $\Delta l / l_0$ при $l_0 = 5$ мм при варьировании показателя упрочнения m .

На рис. 2 представлена схема диаграммы циклического нагружения, связывающая скорость роста трещин dl/dN с размахом коэффициента интенсивности напряжений при учете выражений (3), (7), (8).

Диаграммы разрушения (см. рис. 1 и 2) являются систематизированным представлением об обобщенных закономерностях, механизмах, критериях и параметрах сложных многоуровневых процессов разрушения в широком спектре механических свойств конструкционных материалов и условий нагружения.

Последующие публикации в журнале результатов исследований многофакторных процессов разрушения будут способствовать развитию сложных моделей разрушения, методических особенностей испытаний и их использованию при разработках конструкционных материалов, технологий и методов обоснования трещиностойкости объектов техносферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Механика катастроф. Определение характеристик трещиностойкости конструкционных материалов. — М.: МИБ СТС, 1995. Т. 1. — 360 с., 2001. Т. 2. — 254 с.
2. Прочность материалов и конструкций. В 3-х т. / Под общей ред. В. Т. Трошенко. — Киев: Институт проблем прочности им. Г. С. Писаренко НАН Украины, 2008 – 2010.
3. Механика разрушения и прочность материалов: Справочное пособие / Под ред. В. В. Панасюка. В 4-х т. — Киев: Наукова думка, 1988. — 488 с.
4. Серенсен С. В. Избранные труды. В 3-х т. — Киев: Наукова думка, 1985.
5. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. — М.: МГОФ «Знание». Т. 1 – 54, 1998 – 2018 гг.
6. Махутов Н. А. Прочность и безопасность: фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
7. Махутов Н. А. Безопасность и риски: системные исследования и разработки. — Новосибирск: Наука, 2017. — 724 с.
8. Морозов Е. М., Муиземнек А. Ю., Шадский А. С. Механика разрушения. — М.: Ленанд, 2016. — 459 с.
9. Матвиенко Ю. Г. Модели и критерии механики разрушения. — М.: Физматлит, 2006. — 328 с.
10. Ботвина Л. Р. Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности. — М.: Наука, 2008. — 334 с.
11. Шанявский А. А. Безопасное усталостное разрушение элементов авиаконструкций. — Уфа: Уфим. полигр. комб., 2003. — 802 с.
12. Махутов Н. А., Гаденин М. М. Техническая диагностика остаточного ресурса и безопасности. Сер. Диагностика безопасности. — М.: Издательский дом «Спектр», 2011. — 187 с.
13. Разумовский И. А. Интерференционно-оптические методы механики деформируемого твердого тела. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. — 240 с.
14. Махутов Н. А., Бурак М. И., Гаденин М. М. и др. Механика малоциклового разрушения. — М.: Наука, 1986. — 264 с.
15. Лепихин А. М., Махутов Н. А., Москвичев В. В., Черняев А. П. Вероятностный риск-анализ конструкций технических систем. — Новосибирск: Наука, 2003. — 174 с.

REFERENCES

1. Mechanics of disasters. Determination of crack resistance characteristics of structural materials. — Moscow: MIB STS, 1995. Vol. 1. — 360 p.; 2001. Vol. 2. — 254 p. [in Russian].
2. Strength of materials and structures. In 3 volumes / Edited by V. T. Troschenko. — Kiev: Institut problem prochnosti im. G. S. Pisarenko NAN Ukrainy, 2008 – 2010 [in Russian].
3. Fracture mechanics and strength of materials: the Handbook / Edited by V. V. Panasuk. In 4 volumes. — Kiev: Naukova dumka, 1988. — 488 p. [in Russian].
4. Serensen S. V. The selected transactions. In 3 volumes. — Kiev: Naukova dumka, 1985.
5. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Engineering, technological and technogenic sphere safety. — Moscow: MGOF "Znanie". Vol. 1 – 54, 1998 – 2018 [in Russian].
6. Makhutov N. A. Strength and safety: fundamental and applied researches. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
7. Makhutov N. A. Safety and risks: system researches and developments. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 724 p. [in Russian].
8. Morozov E. M., Muizemnek A. Yu., Shadsky A. S. Fracture mechanics. — Moscow: Lenizdat, 2016. — 459 p. [in Russian].
9. Matvienko Yu. G. Models and criteria of a fracture mechanics. — Moscow: Fizmatlit, 2006. — 328 p. [in Russian].
10. Botvina L. R. Fracture: kinetics, mechanisms, common regularities. — Moscow: Nauka, 2008. — 334 p. [in Russian].
11. Shanyavsky A. A. Safety fatigue fracture of elements of aviation structures parts. — Ufa: Ufim. poligr. komb., 2003. — 802 p. [in Russian].
12. 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.
13. Razumovsky I. A. Interference-optical methods of mechanics of a deformable rigid solid. — Moscow: MGTU im. N. E. Bauman, 2007. — 240 p. [in Russian].
14. Makhutov N. A., Burak M. I., Gadenin M. M., et al. Mechanics of low cycle fracture. — Moscow: Nauka, 1986. — 264 p. [in Russian].
15. Lepikhin A. M., Makhutov N. A., Moskvichev V. V., Chernyaev A. P. Probability risk-analysis of structures of engineering systems. — Novosibirsk: Nauka, 2003. — 174 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-52-69

УСТОЙЧИВЫЙ РОСТ УСТАЛОСТНЫХ ТРЕЩИН: МИКРОМЕХАНИЗМ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© Николай Ваганович Туманов

Центральный институт авиационного моторостроения (ЦИАМ), Москва, Россия; e-mail: tumanov@rtc.ciam.ru

Статья поступила 11 июля 2018 г.

Выявлен универсальный высокоэнергоемкий микромеханизм периодического расслаивания-разрыва (МППР), который действует на фронте усталостной трещины в металлических материалах, обеспечивая ее устойчивый рост, формируя Т-образную вершину и бороздчатый микрорельеф поверхности разрушения. МППР детерминирован критической (предшествующей разрушению) фрагментированной структурой, формирующейся в расположенной на пути распространения трещины области, в которой материал подвергается многократной возрастающей (по мере приближения фронта трещины) пластической деформации. На эту универсальную структуру предразрушения выходят на последнем этапе своей эволюции деформационные структуры перед фронтом усталостной трещины на стадии ее устойчивого роста в металлических материалах с различным исходным структурным состоянием, что приводит к универсальности МППР и усталостных бороздок. Последние являются следами продвижения в каждом цикле нагружения фронта трещины с Т-образной вершиной, которая образуется в процессе хрупкого поперечного микрорасслаивания вдоль перенапряженных границ критической фрагментированной структуры. На основе конечно-элементного моделирования напряженно-деформированного состояния перед фронтом трещин с Т-образной вершиной установлено, что величина и местоположение максимума нормированных напряжений, действующих перед фронтом трещины (в ее плоскости по нормали к фронту), близки или совпадают для трещин различной конфигурации при разных типах растягивающей нагрузки при условии, что расслоение в Т-образной вершине трещины существенно (на три-четыре порядка) меньше ее длины. С учетом МППР и асимптотических соотношений, характеризующих напряженное состояние перед фронтом трещин с Т-образной вершиной, разработаны физически обоснованная математическая модель и методы прогнозирования устойчивого роста усталостных трещин в натурных деталях при простых и сложных циклах нагружения.

Ключевые слова: усталостная трещина; усталостные бороздки; механизм периодического расслаивания-разрыва; прогнозирование устойчивого роста усталостной трещины.

STEADY FATIGUE CRACK GROWTH: MICROMECHANISM AND MATHEMATICAL MODELING

© Nikolay V. Tumanov

Central Institute of Aviation Motors (CIAM), Moscow, Russia; e-mail: tumanov@rtc.ciam.ru

Submitted July 11, 2018.

A universal energy-intensive micromechanism of periodic splitting-rupture (PSR) is revealed which proceeds at the front of the fatigue cracks in metallic materials, providing their steady growth, forming T-shaped crack tip and striated microrelief of the fracture surface. The PSR micromechanism is caused by a critical (prior to fracture) fragmented structure formed in the area of the crack front where the material is subjected to multiple and increasing plastic deformation. This universal prefracture structure is a final stage of the evolution of the deformational structures emerged in front of the fatigue crack at the stage of stable crack growth in metallic materials with different initial structural states. This is responsible for universality of PSR micromechanism and fatigue striations. Fatigue striations are the traces of extending crack front with T-shaped tip formed during brittle transverse microsplitting along the overstressed boundaries of critical fragmented structure. Based on 3D finite element modeling of the stress-strain state in front of the cracks with T-shaped tip, it is established that the value and the location of maximum of normalized in-plane stresses (acting in front of crack tip in the plane of crack along the normal to its front) are close or coincide for the cracks of different configuration and different types of tensile load under condition that splitting in the T-shaped crack tip is considerably less than the crack length. Taking into account the PSR micromechanism and asymptotic stress distribution in front of T-shaped crack tip the physically based mathematical model for steady

fatigue crack growth is developed along with the techniques for prediction of steady fatigue crack growth in full-scale components under simple and complex loading cycles.

Keywords: fatigue crack; fatigue striations; mechanism of periodic splitting-rupture; prediction of steady fatigue crack growth.

Устойчивый рост усталостной трещины в металлических материалах происходит на второй стадии ее развития, соответствующей второму участку кинетической диаграммы «скорость роста трещины — размах коэффициента интенсивности напряжений (КИН)». Фрактографическим признаком устойчивого роста является бороздчатый микрорельеф поверхности разрушения (фрактуреллеф), при этом в диапазоне скоростей роста трещины от 0,1 до 2 мкм/цикл шаг бороздок определяет микроскорость устойчивого роста (продвижение микрофронта трещины в каждом цикле нагружения) [1], а осредненные значения шага бороздок характеризуют кинетику макрофронта трещины. Наличие измеримой характеристики скорости устойчивого роста усталостной трещины в натурных деталях в рабочих условиях позволяет не только решать задачи фрактодиагностики (диагностики разрушения), но и обеспечивает возможность разработки методов надежного прогнозирования циклической долговечности высоконапряженных деталей, для которых малоцикловая усталость (МЦУ) является основным повреждающим фактором, а период устойчивого роста трещин МЦУ составляет значительную часть общей циклической наработки до наступления предельного состояния. Исследование устойчивого роста усталостных трещин представляет также фундаментальный теоретический интерес в силу универсальности его закономерностей.

Для вычисления скорости роста усталостных трещин предложены многочисленные зависимости. Уже в 1980 году был опубликован обзор [2], в котором приведены 64 формулы для расчета скорости роста трещины, из них 35 — с использованием КИН. В настоящее время наиболее распространенным соотношением является степенное эмпирическое уравнение Пэриса [3], устанавливающее связь между скоростью роста трещины и размахом КИН. Параметры уравнения Пэриса (коэффициент и показатель степени) определяются на основании испытания образцов на циклическую трещиностойкость. Однако результаты применения этого уравнения для описания устойчивого роста усталостных трещин в натурных деталях могут значительно расходиться с экспериментальными данными. В качестве примера на рис. 1, а, б показаны изломы по двум трещинам МЦУ, которые развивались в процессе циклических испытаний при одном и том же ре-

жиме нагружения в идентичных местах (в области болтовых отверстий) двух одинаковых дисков (из жаропрочного никелевого сплава) авиационного газотурбинного двигателя (АГТД). Для этих трещин на рис. 1, в приведены фрактографически реконструированные (на основании измерения шага усталостных бороздок вдоль указанного на рис. 1, а, б направления) экспериментальные кинетические зависимости (число циклов N — длина трещины l на стадии устойчивого роста) и две расчетные зависимости $N(l)$. При расчетах использовали уравнения Пэриса, параметры которых были определены в двух разных организациях по результатам испытания образ-

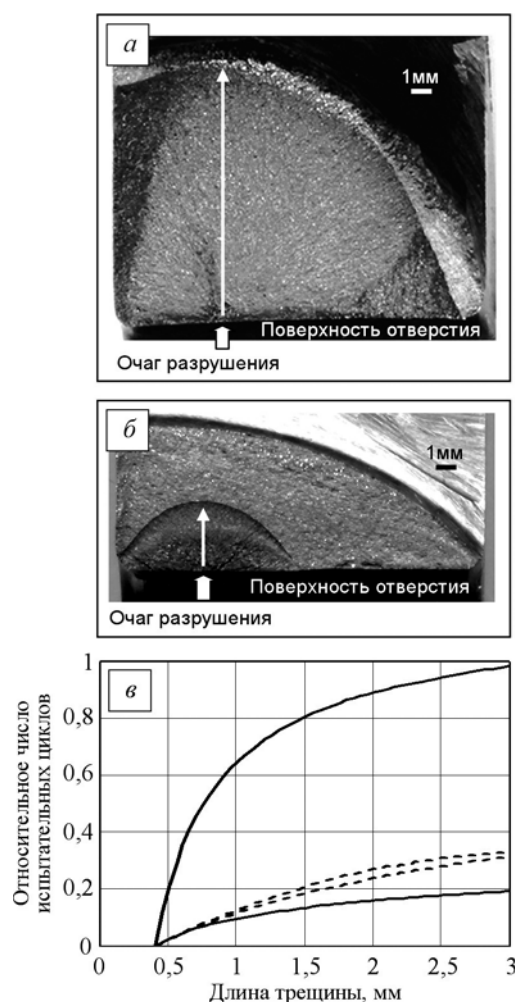


Рис. 1. Изломы по двум трещинам МЦУ в идентичных зонах двух одинаковых дисков АГТД, испытанных при одних и тех же условиях (а, б), а также расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (пунктирные линии) кинетические зависимости для этих трещин (в)

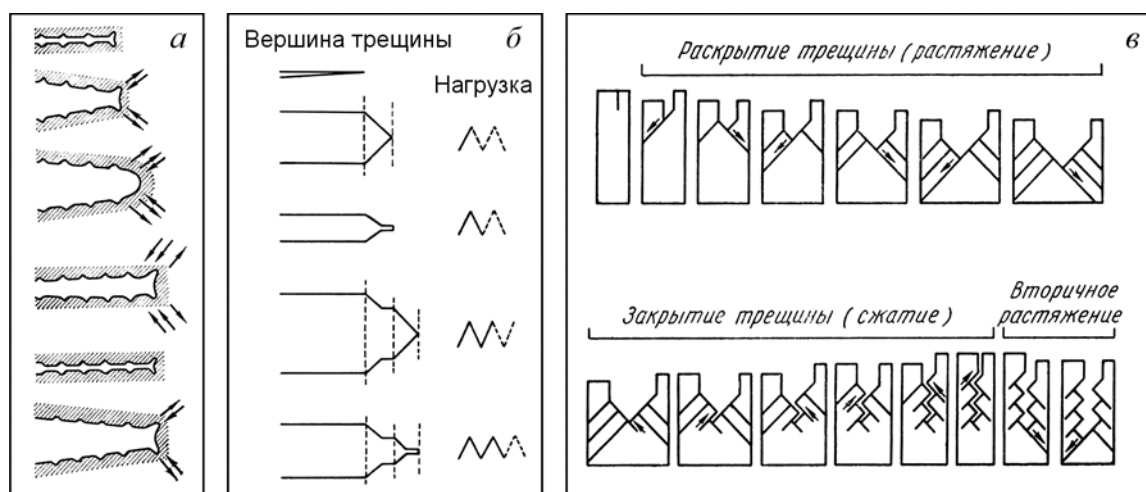


Рис. 2. Механизмы образования усталостных бороздок, предложенные в работах [8] (а), [9] (б) и [11] (в)

цов из материала дисков при той же температуре, что и в области развития трещин в дисках. Как видно на рис. 1, в, расчетные значения периода роста трещины отличаются от экспериментальных данных в одном случае в 1,5 раза, в другом — более чем в три раза, а между собой результаты расчетов различаются в пять раз. При этом экспериментальные зависимости $N(l)$ для обеих трещин близки между собой, что свидетельствует о закономерном характере устойчивого роста усталостных трещин и возможности его надежного прогнозирования на основе понимания этих закономерностей. Следует отметить, что общий период роста первой трещины (см. рис. 1, а) составляет около 90 % циклической наработки диска, причем 3/4 этого периода происходил устойчивый рост — до длины трещины 3 мм, составляющей 1/4 ее общей длины [4].

В рамках механики усталостного разрушения зависимость скорости роста трещины от линейно-упругого параметра (КИН) обычно объясняют пренебрежимо малым влиянием пластической деформации на кинетику усталостных трещин вследствие малого размера пластической зоны в вершине этих трещин по сравнению с их длиной. Недостаток такой интерпретации очевиден, поскольку разрушение локализуется непосредственно у фронта усталостной трещины, в глубине пластической зоны. На стадии устойчивого роста характерный масштаб развития разрушения в каждом цикле нагружения, равный шагу усталостных бороздок, во много раз меньше размера пластической зоны. Результаты проведенных в настоящей работе исследований свидетельствуют в пользу иной точки зрения на роль пластической деформации в процессе устойчивого роста усталостных трещин: именно предшествующая разрушению многократная интенсивная пластическая деформация материала перед фронтом

трещины обеспечивает связь скорости роста трещины с КИН, производя в этом материале глубокие структурные изменения, которые определяют его свойства, форму вершины трещины и микромеханизм ее развития.

В работе рассмотрен микромеханизм устойчивого роста усталостной трещины, действующий непосредственно у ее фронта. Процессы, происходящие в этом «черном ящике» с точки зрения механики [5], реконструированы с использованием физических методов исследования и разработанных В. В. Рыбиным с соавторами представлений о предельных деформациях и разрушении металлов [6, 7]. Предложена физически обоснованная математическая модель, позволяющая прогнозировать устойчивый рост усталостных трещин в натурных деталях без испытания образцов на циклическую трещиностойкость. При моделировании использовался микромеханический подход, т.е. применялись методы механики сплошной среды с учетом влияния деформационной микроструктуры, локализованной у фронта трещины. Структурный (физический) подход необходим для понимания микромеханизма устойчивого роста, континуальный (механический) — для установления связи этого микромеханизма с приложенной нагрузкой и разработки методов прогнозирования устойчивого роста.

Микромеханизм устойчивого роста усталостной трещины и образования усталостных бороздок

Образование усталостных бороздок в большинстве моделей связывается с процессами скольжения (сдвига) в вершине трещины (см., например, [8 – 17]). Наибольшее распространение получила модель Лэйерда – Смита [8] (sliding off mechanism), в соответствии с которой это

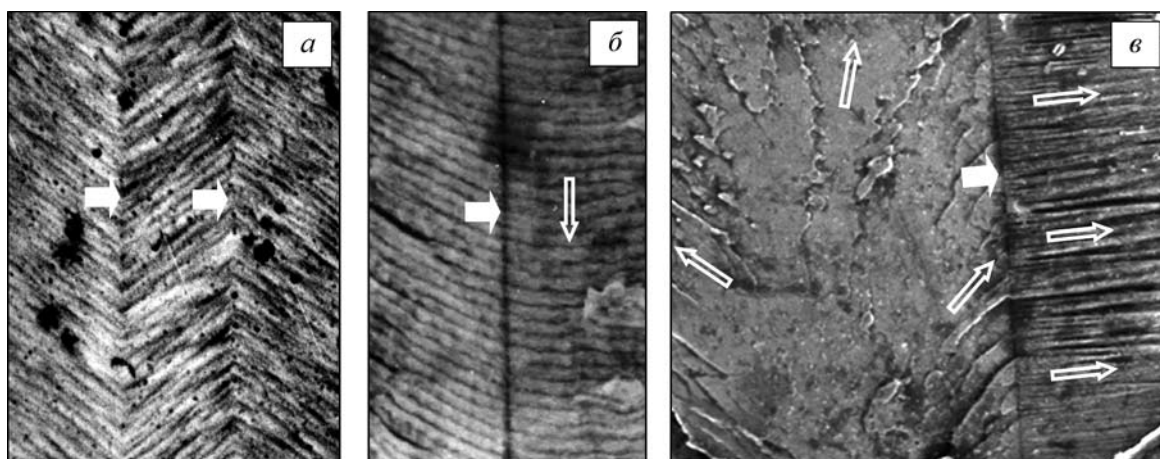


Рис. 3. Полосы скольжения на поверхности шлифа (а), усталостные бороздки (б) и сколы (в) на поверхности излома (жаропрочный никелевый сплав): сплошными стрелками указаны границы двойника, контурными — направления роста трещины

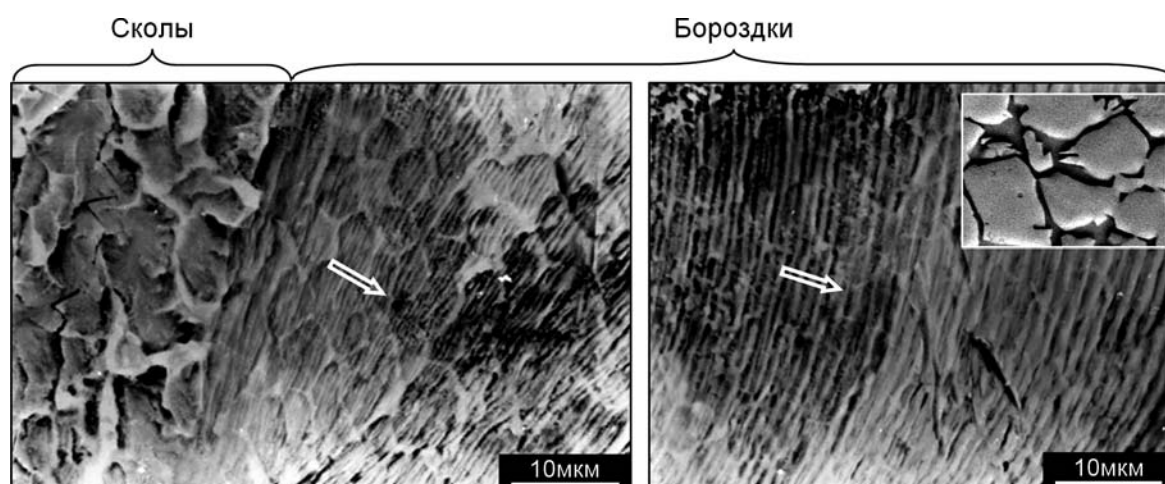


Рис. 4. Изменение факторельефа (сколы → бороздки) в жаропрочном титановом сплаве с глобулярной микроструктурой (показана справа сверху): стрелки — направления роста трещины

скольжение происходит одновременно вдоль двух направлений под углом $\sim 45^\circ$ к плоскости трещины (duplex slip), приводя к «пластическому затуплению» (plastic blunting) ее вершины (рис. 2, а). Модель Пеллу [9] описывает аналогичный процесс, но вершина трещины при разгрузке остается заостренной (рис. 2, б). В модели Ноймана [11] вершина трещины при разгрузке также остается заостренной, а скольжение в указанных направлениях происходит поочередно (рис. 2, в). При этом усталостные бороздки воспринимаются как микрополоски на поверхности разрушения (см., например, [18–23]). Такой подход отражен и в этимологии их названия на английском (striations), французском (stries) и немецком (Lamellen) языках: stria (англ.) — полоска; strie (фр.) — полоска; Lamelle (нем.) — полоска, пластинка.

Для того чтобы проверить достоверность этих моделей, достаточно сравнить морфологию полос скольжения (рис. 3, а) и бороздок (рис. 3, б) вблизи границ двойника: полосы скольжения обладают зеркальной симметрией относительно указанных границ (вследствие зеркальной симметрии кристаллической решетки), в то время как бороздки пересекают их, не изменяя своего направления. Следовательно, механизм образования усталостных бороздок не связан со скольжением.

Важную информацию для понимания механизма устойчивого роста и образования усталостных бороздок дает сравнительный анализ бороздок и сколов. Как видно на рис. 3, в, морфология сколов, в отличие от бороздок, резко изменяется при переходе через границу двойника. На рис. 4 хорошо видно постепенное исчезновение с поверхности усталостного излома границ α -зерен титанового сплава с глобулярной микроструктурой.

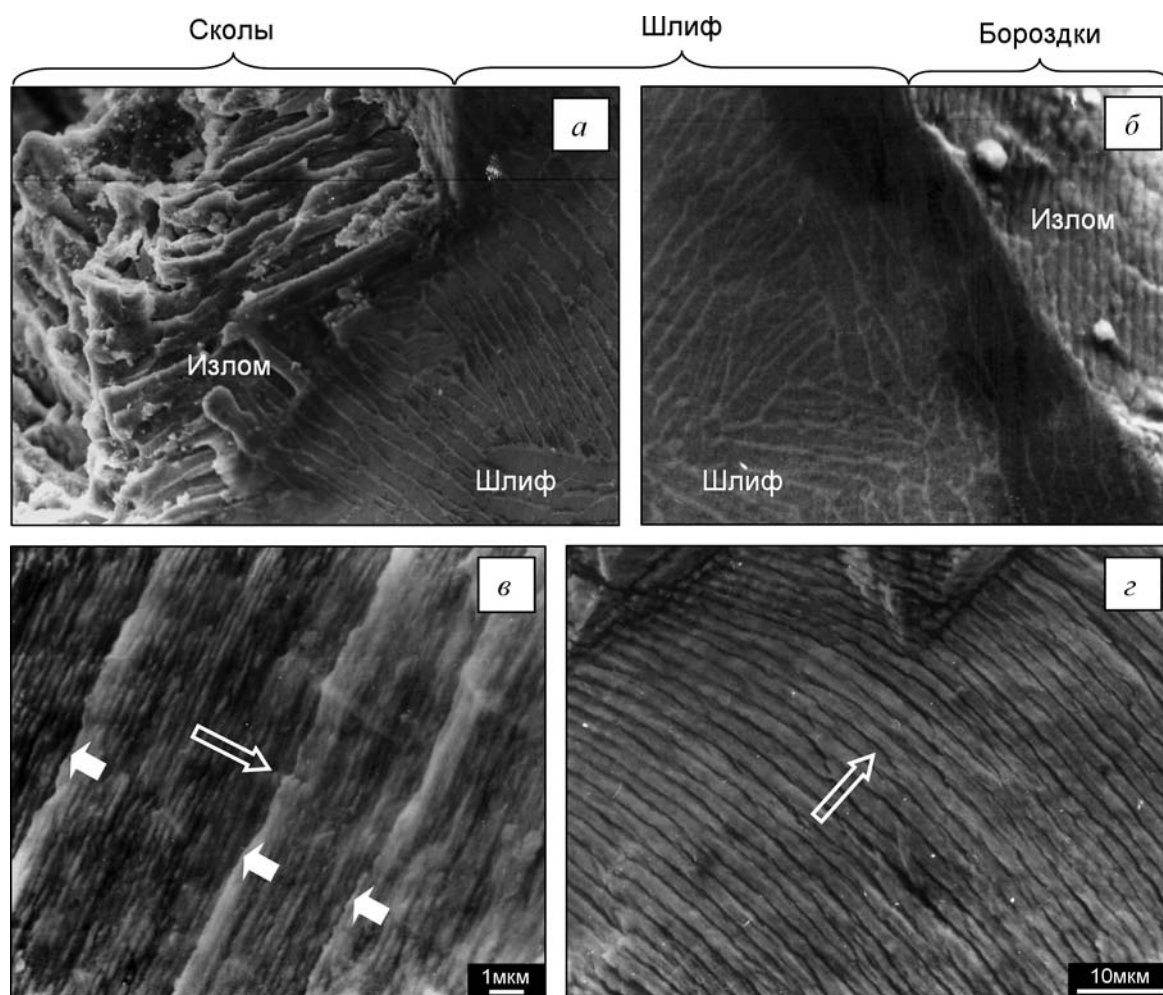


Рис. 5. Связь микроstructures с факторельефом (жаропрочный титановый сплав с пластинчатой микроstructures): контурные стрелки — направления роста трещины; сплошные стрелки — границы α -пластин

рой при переходе от сколов к бороздкам и увеличении их шага (микроstructures приведена в том же масштабе, что и факторельеф). Аналогичная картина наблюдается в титановом сплаве с пластинчатой микроstructures. Так, на рис. 5 показаны факторельеф и микроstructures у поверхности излома на косом шлифе (под острым углом к поверхности излома): как видно, сколы реагируют на границы фаз (а), а бороздки почти не реагируют (б), при малом шаге — реагируют слабо (в), а с увеличением шага — перестают их замечать (г).

«Потеря памяти» об исходном состоянии является особенностью автоструктур — устойчивых локализованных образований, которые формируются в процессе самоорганизации в нелинейных неравновесных средах [24, 25]. Известно, что при достаточной степени деформации все металлические материалы с любой исходной структурой можно перевести в сильно фрагментированное состояние [26], при этом прочность материала приблизится к теоретической [27]. Характерные для такого состояния нано- или субмикроскопические

сталлические структуры были обнаружены перед фронтом усталостных трещин или под поверхностью усталостных изломов при исследовании методами просвечивающей электронной микроскопии тонких срезов (фолы) материала под усталостными бороздками или у вершины усталостной трещины (см., например, [28 – 31]). Можно предположить, что устойчивый рост усталостных трещин в металлических материалах детерминирован критической (предшествующей разрушению) фрагментированной структурой, образующейся в расположенной на пути распространения трещины области, в которой материал подвергается многократной возрастающей (по мере приближения фронта трещины) пластической деформации в благоприятных для фрагментации условиях больших градиентов полей напряжений и деформаций. На эту универсальную структуру разрушения («структуру-аттрактор» [32]) выходят на последнем этапе своей эволюции деформационные структуры перед фронтом усталостной трещины на стадии ее устойчивого роста в металлических материалах с различным исход-

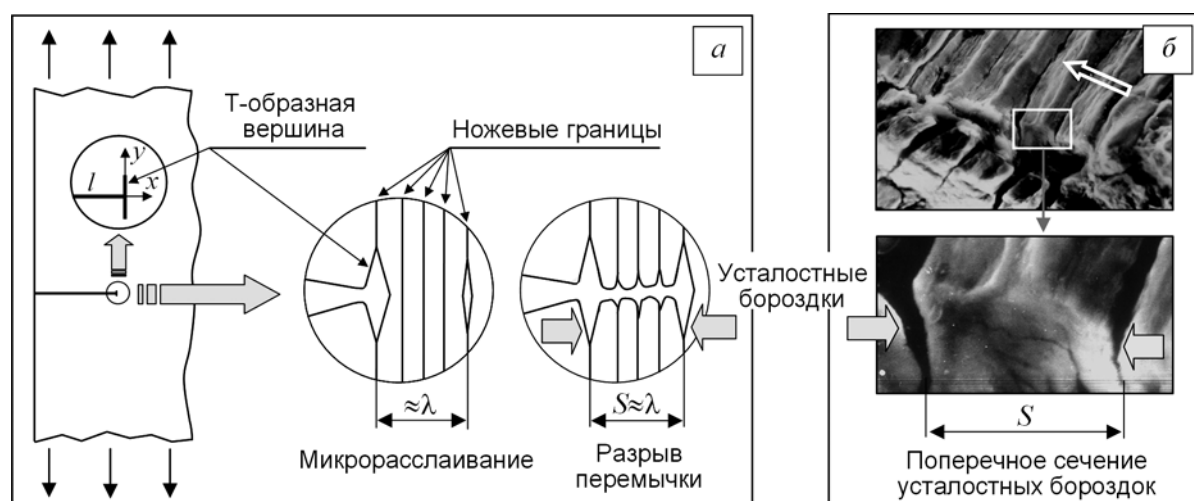


Рис. 6. Микромеханизм устойчивого роста усталостных трещин и образования усталостных бороздок: *а* — схема продвижения трещины с Т-образной вершиной; *б* — борозчатый факторельеф, расколовшийся поперек бороздок (контурная стрелка на поверхности разрушения — направление роста трещины)

ным структурным состоянием, что приводит к универсальности микромеханизма устойчивого роста и борозчатого факторельефа.

Критическую фрагментированную структуру по масштабному уровню можно разделить на однородную мелкомасштабную структуру и крупномасштабную структуру, которую формируют протяженные границы сильной разориентации, расположенные вдоль направления максимальной главной деформации [6, 7]. Эти крупномасштабные «ножевые границы» (НГ) [6] пересекают границы зерен и фаз и являются источниками внутренних напряжений, что приводит к хрупкому расслаиванию материала вдоль НГ [6]. При волочении проволоки такие границы образуют пучок тончайших нитей (и прочность материала в продольном направлении многократно возрастает) [33, 34], в процессе прокатки — пакет тончайших пластин [35]. Если на стадии устойчивого роста усталостной трещины НГ разделяют материал перед фронтом трещины на параллельные ему тончайшие слои, то у трещины в результате хрупкого микрорасслаивания вдоль НГ формируется Т-образная вершина, следами которой на обеих парных поверхностях разрушения являются микрорасслоения — усталостные бороздки (рис. 6, *а*). При этом микромеханизм устойчивого роста, аналогичный механизму Гордона – Кука для композиционных материалов [36] и механизму расслаивания при однократном нагружении [6], реализуется следующим образом (см. рис. 6, *а*). В каждом цикле перед Т-образной вершиной появляется новое хрупкое поперечное микрорасслоение вдоль НГ вблизи местоположения λ максимума растягивающих напряжений от внешней нагрузки σ_x^{ext} , действующих перед фронтом трещины в ее плоскости. Затем про-

исходит разрыв перемычки между микрорасслоением и вершиной, что вызывает подрастание трещины на величину $\sim \lambda$, формирование новой Т-образной вершины и образование новых усталостных бороздок, отделенных от предыдущих разрушенной перемычкой (рис. 6, *б*). Следовательно, расстояние между соседними усталостными бороздками (шаг бороздок) $S \approx \lambda$. При разрыве перемычки по механизму роста и слияния микрорасслоений появляются вторичные бороздки.

Предложенная модель механизма периодического расслаивания-разрыва (МППР) [37] позволяет объяснить все известные закономерности устойчивого роста усталостных трещин. Высокая энергоемкость процесса разрушения на стадии устойчивого роста является следствием поперечного микрорасслаивания, происходящего в каждом цикле нагружения в вершине трещины вдоль ножевых границ. Последние пересекают границы исходной структуры, что приводит к «структурной нечувствительности» устойчивого роста — по отношению к разнообразным исходным структурам, но не к универсальной критической фрагментированной структуре, обуславливающей МППР. Ориентация поверхности разрушения на стадии устойчивого роста по нормали к направлению растягивающей нагрузки связана с тем, что в каждом цикле вдоль указанного направления развивается микрорасслаивание перед фронтом трещины с Т-образной вершиной, после чего разрыв перемычки между расслоением и фронтом формирует поверхность разрушения в перпендикулярном направлении (см. рис. 6, *а*).

Следы действия МППР (поперечные микрорасслоения и разорванные перемычки между



Рис. 7. Поперечные срезы усталостных бороздок [38] (стрелки — направление роста трещины)

ними) хорошо видны на естественных поперечных срезах (сколах) бороздчатого факторельефа, образующихся при вскрытии хрупких микротрещин на его поверхности, расположенных вдоль направления роста трещины (см. рис. 6, б, на котором показаны бороздки МЦУ в жаропрочном титановом сплаве). На приведенных в статье [38] поперечных срезах усталостных бороздок в образце из алюминиевого сплава 2017-Т4 также видны аналогичные следы (рис. 7), искаженные в результате пластической деформации при изготовлении среза (шлифовании поверхности образца) и из-за наличия на поверхности разрушения остатков пластика, предохранявшего эту поверхность при шлифовании.

Таким образом, усталостные бороздки являются следами Т-образных вершин трещины, которые формируются и разрушаются в процессе ее развития в каждом цикле нагружения. Последняя из этих вершин, расположенная на фронте трещины, разрушается при ее вскрытии. Если не вскрывая трещину, изготовить ее слепок, то Т-образная вершина может быть визуализирована. На рис. 8, а показана модель такого слепка, а

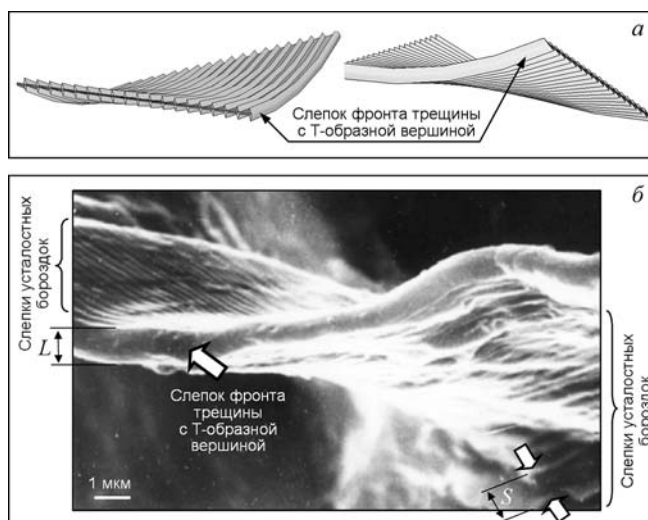


Рис. 8. Слепок усталостной трещины с Т-образной вершиной и бороздками: а — модель; б — электронная микрофотография [14]

на рис. 8, б — сам слепок, полученный в результате вакуумной инфильтрации жидкого пластика в полость усталостной трещины в образце из алюминиевого сплава 2024-Т3 и удаления химическим растворителем материала образца после затвердевания пластика [14, 39]. Видны слепки фронта трещины с Т-образной вершиной и усталостных бороздок (параллельные фронту выступы). Расстояние S между выступами (шаг бороздок), измеренное на рис. 8, б у правого края нижней поверхности слепка трещины, составляет около 1 мкм, что близко к ширине L слепка Т-образной вершины (на остальной поверхности слепка трещины такое измерение невозможно, поскольку она расположена параллельно или под острым углом к направлению электронного луча).

Итак, поперечные микрорасслоения на поверхности усталостного разрушения, которые часто интерпретируются как расположенные вдоль бороздок вторичные трещины (см., например, [21, 23, 40, 41]), на самом деле и есть усталостные бороздки — следы микрорасслаивания, формирующего в каждом цикле Т-образную вершину трещины (в точном соответствии со значением слова «бороздка» — длинное мелкое углубление [42]). Микрополоски, воспринимаемые как бороздки, являются разрушенными перемычками между микрорасслоением и Т-образной вершиной. При разрушении перемычек под действием механизма расслаивания образуются более мелкие бороздки с меньшим шагом. Повторение этого механизма на нескольких масштабных уровнях приводит к масштабно-инвариантному (фрактальному) бороздчатому факторельефу (рис. 9).

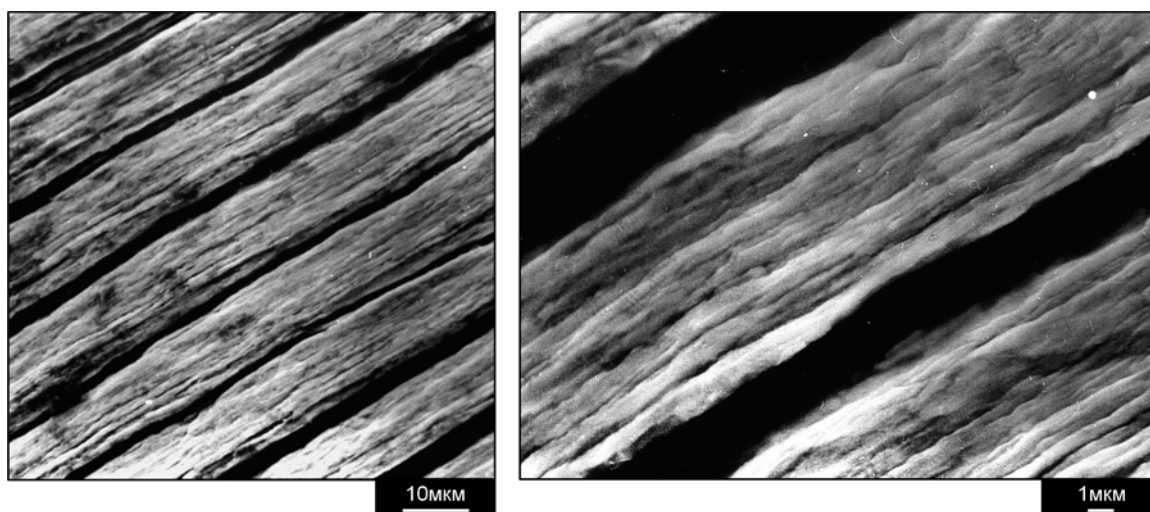


Рис. 9. Фрактальный бороздчатый факторельеф в диапазоне двух порядков при развитии трещины МЦУ в жаропрочном титановом сплаве: средний шаг первичных бороздок (характеризующий подрастание микрофронта трещины за цикл нагружения) составляет 15 мкм, вторичных — 1 мкм, третичных — 0,2 – 0,3 мкм

Морфологическое разнообразие бороздчатого факторельефа обусловлено реализацией различных вариантов МПРР. При развитии трещины по схеме на рис. 6, а и 10, а образуются перпендикулярные поверхности излома бороздки и разорванные перемычки с плоской вершиной («хрупкие бороздки»). Изменение ориентации микрорасслоения в вершине трещины и (или) появление сдвиговой компоненты при разрушении перемычки между вершиной трещины и микрорасслоением перед ней приводят к формированию наклонных бороздок и разорванных перемычек (рис. 10, б) («вязкие бороздки»). Вследствие изменения локального напряженно-деформированного состояния вдоль микрофронта трещины указанные варианты МПРР могут различаться на разных его участках, вызывая изменение формы бороздки вдоль ее длины. В качестве примера на рис. 10, в показан бороздчатый факторельеф на парных поверхностях разрушения по трещине МЦУ в жаропрочном титановом сплаве: в центре объединенной микрофрактограммы рельеф сформировался по схеме, показанной на рис. 10, а, на краях — по схеме на рис. 10, б. На рис. 10, г приведена поверхность разрушения по трещине МЦУ в жаропрочном никелевом сплаве: здесь рельеф сформировался по схеме на рис. 10, а на краях микрофрактограммы, а по схеме на рис. 10, б — в ее центральной области.

Широко распространенное восприятие бороздчатого факторельефа как регулярных микрополосок объясняется, по-видимому, тем, что поверхность разрушения представляется в электронно-микроскопическом изображении в виде плоской проекции. Адекватная трехмерная ин-

терпретация усталостных бороздок возможна на основе физической модели устойчивого роста усталостных трещин. Такой интерпретации препятствует также характерное для феноменологического подхода представление о предшествующих разрушению процессах как о непрерывном накоплении повреждений, связанном с последовательной деградацией структуры и свойств материала, в то время как перед фронтом усталостной трещины на стадии устойчивого роста образуются высокоупорядоченная деформационная микроструктура и стоперы в виде поперечных микрорасслоений вдоль ее перенапряженных границ, ограничивающие распространение трещины в каждом цикле нагружения. Таким образом, МПРР представляет собой естественный механизм задержки развития усталостной трещины, обеспечивающий живучесть высоконапряженных деталей при циклическом нагружении.

Скорость устойчивого роста усталостной трещины

В соответствии с описанной в предыдущем разделе физической моделью МПРР скорость устойчивого роста усталостной трещины (подрастание трещины за цикл нагружения, равное шагу усталостных бороздок S) определяется расстоянием от Т-образной вершины трещины до микрорасслоения перед ней. Микрорасслоение образуется вблизи координаты λ максимума растягивающих напряжений от внешней нагрузки σ_x^{ext} , действующих в плоскости трещины (см. рис. 6, а). Следовательно, для расчета скорости устойчивого роста достаточно определить величину λ . С этой целью рассматривали трещины двух типов — с Т-образной вершиной, образован-

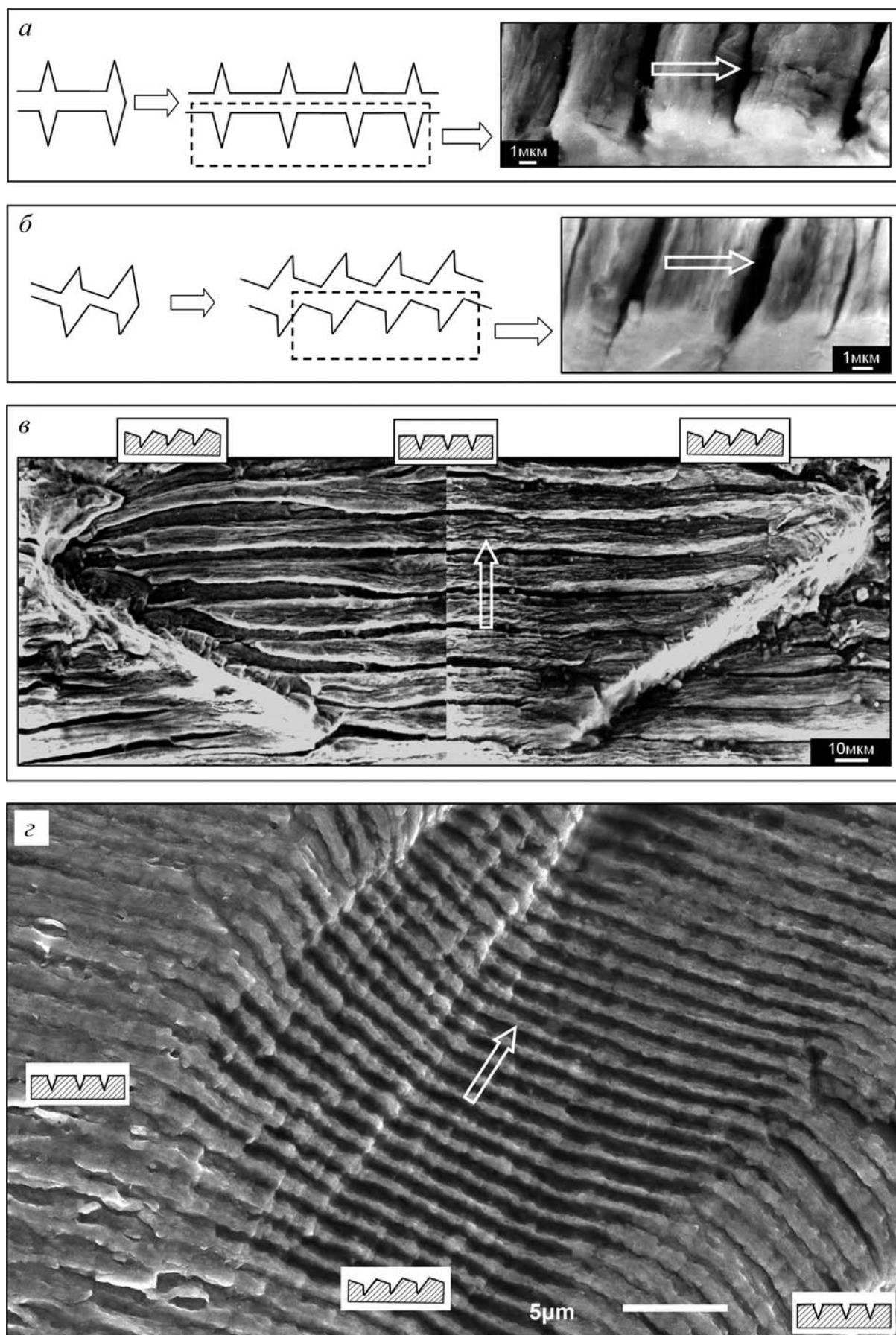


Рис. 10. Различные типы усталостных бороздок (стрелки на поверхности разрушения — направления роста трещины): *a*, *b* — схемы образования и поперечные сечения бороздок; *v*, *z* — бороздки при развитии трещины МЦУ в титановом (парные поверхности разрушения) (*v*) и никелевом (*z*) жаропрочных сплавах

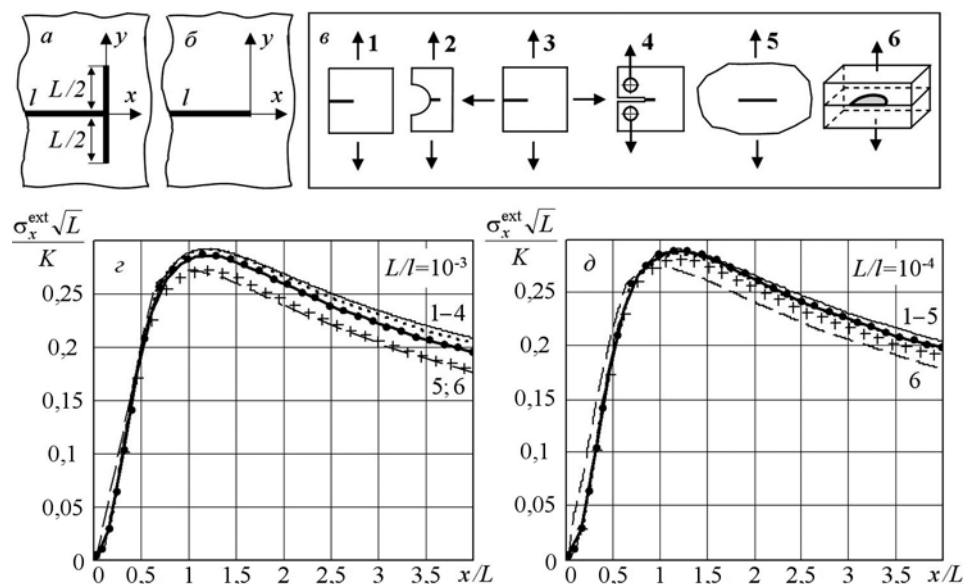


Рис. 11. Модели вершины трещин (а, б), модели трещин и нагрузок (в), распределения нормированных напряжений σ_x , действующих перед фронтом трещин с Т-образной вершиной в плоскости $y = 0$ (для полукруглой трещины — в точке максимальной глубины) при $L/l = 10^{-3}$ (г) и $L/l = 10^{-4}$ (д)

ной симметричным микрорасслоением длиной L (рис. 11, а), и идеальные трещины (математические разрезы) (рис. 11, б). Начало координат находится в вершине трещины: ось x расположена в плоскости трещины по нормали к ее фронту, ось y направлена перпендикулярно этой плоскости. Микрорасслоение в вершине трещины расположено вдоль оси y . Исследовали краевые (длиной l), сквозную (длиной $2l$) и поверхностную (полукруглую радиусом l) трещины обоих описанных выше типов, расположенные в линейно-упругих телах разной конфигурации в условиях одноосного, двухосного или внецентренного растяжения: при одноосном и внецентренном растяжении нагрузка прикладывалась вдоль оси y , при двухосном — вдоль осей x и y (рис. 11, в) [43]. Поскольку фактор рельефа практически не влияет на локальное напряженно-деформированное состояние у фронта трещины и величину КИН [44], моделировали трещины с плоскими берегами, «сглаживающими» бороздчатый фактор рельефа. Напряженно-деформированное состояние перед фронтом трещин рассчитывали методом конечных элементов, значения КИН для идеальных трещин вычисляли прямым методом напряжений [45].

На рис. 11, г, д показаны зависимости безразмерных напряжений σ_x^{ext} , действующих перед фронтом трещин с Т-образной вершиной в плоскости $y = 0$, от безразмерной координаты x/L : напряжения нормированы на величину $K / \sqrt{L}$, где K — КИН для соответствующей идеальной трещины. При $L/l = 10^{-4} - 10^{-3}$ указанные зависимости для всех исследованных типов нагрузок и

трещин вблизи их фронта близки или совпадают. (Аналогичная асимптотическая зависимость для краевой трещины с Т-образной вершиной в полубесконечном линейно-упругом теле при однородном одноосном растяжении приведена в статье [46].) Как видно,

$$\sigma_{x \max}^{\text{ext}} = (0,27 - 0,29)K / \sqrt{L}, \quad (1)$$

$$\lambda = (1,05 - 1,2)L. \quad (2)$$

Исключив из (1) и (2) величину L , получим соотношение

$$\sigma_{x \max}^{\text{ext}} = K / (A \sqrt{\lambda}) \quad (3)$$

($A = 3,2 - 3,6$), связывающее характеристики напряженного состояния перед микрорасслоением в вершине трещины (максимальное значение напряжений σ_x^{ext} , координату λ этого максимума) со значением КИН для идеальной трещины той же конфигурации в том же теле и при такой же нагрузке.

С учетом соотношения (3) сформулируем математическую модель устойчивого роста усталостных трещин, включающую описанные выше модели трещин с Т-образной вершиной, модель материала перед фронтом трещин и условие зарождения микрорасслоения перед Т-образной вершиной. В качестве модели материала рассмотрим упругооднородную и упругоизотропную среду, анизотропную по прочности в результате действия растягивающих внутренних (структурных) напряжений σ_x^{int} у ножевых границ критической фрагментированной структуры. Такая

анизотропия моделируется снижением предела прочности в направлении оси x до величины $(\sigma_{th} - \sigma_x^{\text{int}})$, где σ_{th} — теоретическая прочность материала на отрыв. Предположим, что возрастание нагрузки в полуцикле нагружения происходит квазистатически (что характерно для трещин МЦУ) и поперечное микрорасслоение зарождается в плоскости $y = 0$ под действием напряжений σ_x^{ext} в месте их максимума (т.е. $\lambda = S$) при условии

$$\sigma_{x \max}^{\text{ext}} = \sigma_{th} - \sigma_x^{\text{int}}. \quad (4)$$

Из (3) и (4) при $\lambda = S$ и $\sigma_{th} = 0,1E$ (E — модуль Юнга) получим

$$S = B(\alpha/\beta)^2(\Delta K/E)^2, \quad (5)$$

где $\alpha = K_*/\Delta K$; $\beta = 1 - \sigma_x^{\text{int}}/\sigma_{th}$; K_* — значение КИН при зарождении микрорасслоения; ΔK — размах КИН в цикле нагружения; $B = 8 - 10$ (с точностью до целых значений). При этом $S = \lambda \approx L$, что совпадает с соотношением между величинами шага бороздок S и микрорасслоения L на слепке трещины с Т-образной вершиной (см. рис. 8, б).

Экспериментальное определение параметра α/β для трещин МЦУ проводили при исследовании их устойчивого роста в процессе циклических испытаний дисков компрессора и турбины АГТД из жаропрочных сплавов на основе титана и никеля (период возрастания нагрузки в цикле нагружения $\Delta t \approx 10$ с) [47]. В нескольких точках вдоль пути распространения трещины измеряли шаг бороздок S и рассчитывали величину ΔK ; (при этом методом конечных элементов моделировали фронты реальной трещины), после чего в двойных логарифмических координатах строили линейную регрессионную зависимость S от $\Delta K/E$ и вычисляли ее коэффициенты. В результате было показано, что $\alpha/\beta \approx 1$. Тогда

$$S = B(\Delta K/E)^2. \quad (6)$$

Вывод кинетического уравнения (6) с использованием соотношения (3) раскрывает физический смысл КИН при описании устойчивого роста усталостной трещины: рассчитанное для модельной идеальной трещины значение КИН характеризует величину и местоположение максимума растягивающих напряжений, которые действуют перед микрорасслоением в вершине реальной усталостной трещины в ее плоскости и определяют скорость устойчивого роста.

Кинетическая зависимость (6), включающая КИН, шаг бороздок S и характеристику прочности межатомных связей $\sigma_{th} = 0,1$, связывает простым соотношением величины разной приро-

ды — математическую (ΔK) и физические (S и E) — и объединяет процессы, происходящие в макро-, мезо- и микроскопическом масштабах. Это объединение обусловлено тем, что на мезомасштабный уровень, где действует МПРР, с макроуровня переносится возможность моделирования материала в виде однородного континуума (в результате предельной фрагментации материала перед фронтом трещины и инвариантности МПРР относительно исходного структурного состояния материала), а с микроуровня — применимость критерия микроразрушения (вследствие коррелированных разрывов межатомных связей вдоль границ критической фрагментированной структуры в процессе хрупкого микрорасслаивания перед фронтом трещины, определяющего величину S).

Таким образом, возможность «перекинуть мост через разделение континуальный/атомистический» [48] при моделировании устойчивого роста трещин МЦУ обеспечивается: 1) универсальной критической фрагментированной структурой, которая образуется в процессе интенсивной пластической деформации перед фронтом усталостной трещины; 2) детерминированным этой структурой высокоэнергоемким микромеханизмом устойчивого роста трещины (МПРР); 3) асимптотическими соотношениями, характеризующими напряженное состояние перед фронтом трещин с Т-образной вершиной.

Изложенные выше представления позволяют рассматривать с единых позиций механизм устойчивого роста усталостных трещин и механизм разрушения расслоением при однократном нагружении, когда магистральная трещина развивается в процессе роста и объединения поперечных расслоений, образующихся вдоль границ критической фрагментированной структуры [6, 49]. Особенность МПРР заключается в том, что этот процесс происходит не хаотически, а строго упорядоченно во времени и пространстве вследствие циклического характера нагружения и концентрации растягивающих напряжений от внешней нагрузки σ_x^{ext} перед микрорасслоением в вершине усталостной трещины. В результате в каждом цикле нагружения новое микрорасслоение образуется вблизи местоположения $\sigma_{x \max}^{\text{ext}}$ перед вершиной трещины и объединяется с микрорасслоением в вершине после разрыва перемычки между ними. Такое последовательное и обусловленное внешней нагрузкой развитие разрушения формирует регулярный бороздчатый фракторельеф и обеспечивает связь между подрастанием трещины и размахом КИН.

МПРР действует и на фронте трещин многоциклового усталости (МнЦУ), причем шаг бороздок также характеризует скорость роста трещи-

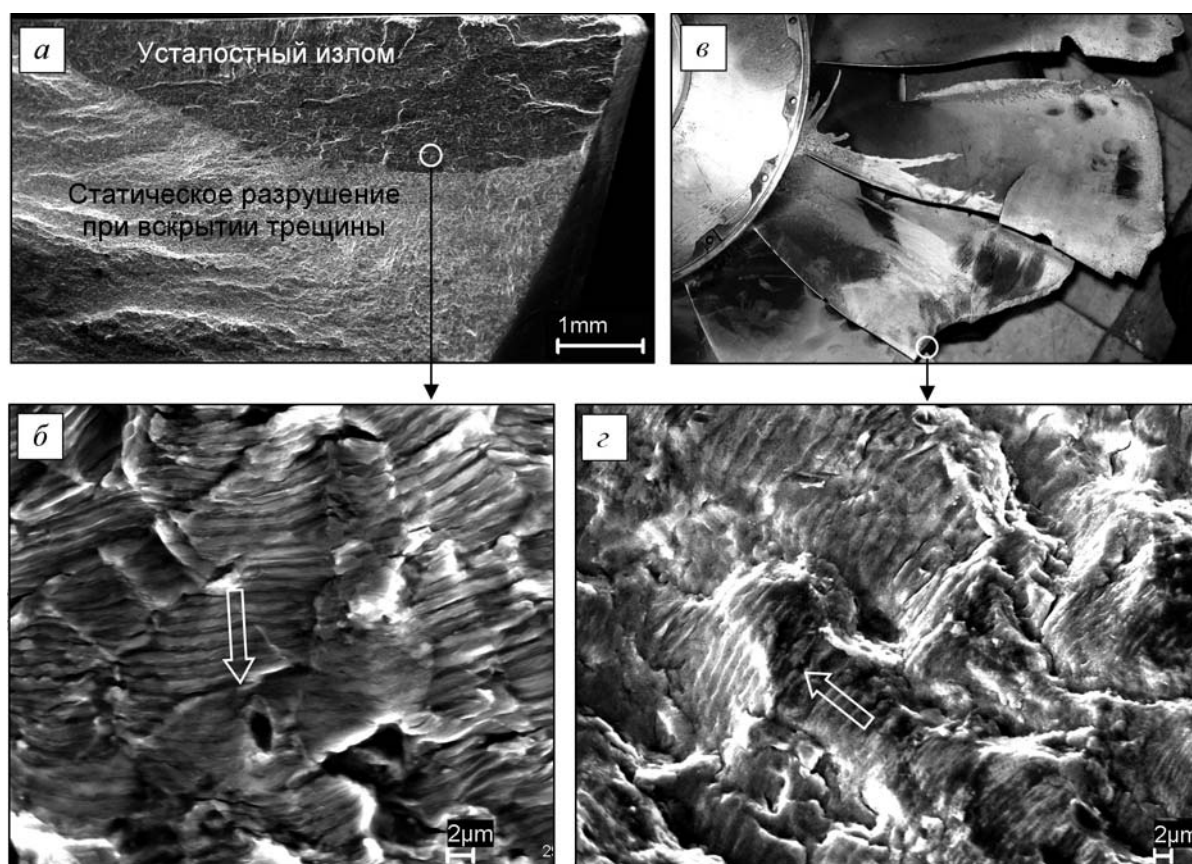


Рис. 12. Усталостные бороздки при развитии трещины МЦУ в диске (а, б) и трещины МнЦУ в рабочей лопатке (в, г) АГТД (контурные стрелки — направления роста трещин)

ны. Универсальность МПРР проиллюстрирована на рис. 12, где показаны усталостные бороздки при развитии трещин МЦУ и МнЦУ в диске и в рабочей лопатке АГТД (из титановых сплавов). Периоды циклов нагружения в диске и лопатке различаются в пять миллионов раз — 2,6 ч в диске (средняя продолжительность полета) и около 2 мс в лопатке (автоколебания с частотой 530 Гц). При этом бороздки в диске и лопатке на рис. 12, б, г имеют близкий шаг (1–2 мкм), но в диске (б) шаг бороздок практически постоянный вследствие стабильности повторно-статического нагружения диска, а в лопатке (г) — переменный из-за изменения амплитуды ее колебаний.

Формула (6) получена для трещин МЦУ при квазистатическом изменении нагрузки в цикле нагружения. Для трещин МнЦУ квадратичная зависимость сохраняется, но коэффициент B снижается с уменьшением периода возрастания нагрузки Δt (при синусоидальной нагрузке $\Delta t = T/2 = 1/(2f)$, где T и f — ее период и частота) [31, 50]. В процессе экспериментального определения зависимости B от Δt , помимо приведенных выше данных для дисков АГТД, использовали результаты исследований кинетики трещин МнЦУ в лопатках АГТД (из титановых сплавов ВТ3-1 и ВТ8М) по методике, аналогичной той,

которую применяли при калибровке зависимости (5) для трещин МЦУ. Интенсивные колебания лопаток с трещиной возбуждали на вибростенде, при этом измеряли амплитуду и частоту колебаний, длину трещины. После вскрытия трещины реконструировали форму ее фронтов, измеряли шаги бороздок S и вычисляли соответствующие им величины ΔK при конечно-элементном моделировании реконструированных фронтов трещины. Средние значения безразмерного шага бороздок, нормированного на величину $(\Delta K/E)^2$, составили 2,35 (лопатка из сплава ВТ3-1: $f = 270$ Гц; $\Delta t = 1,85 \cdot 10^{-3}$ с) и 2,1 (лопатка из сплава ВТ8М: $f = 350$ Гц; $\Delta t = 1,43 \cdot 10^{-3}$ с). Использовали также результаты работы [51], в которой на основании испытаний компактных образцов из сплавов на основе железа, никеля, титана и алюминия при $f = 10$ Гц ($\Delta t = 5 \cdot 10^{-2}$ с) получена универсальная зависимость $S = 5,4(\Delta K/E)^{2,1}$. На рис. 13 показаны экспериментальные точки и линейная (в полулогарифмических координатах) регрессионная зависимость

$$B = 2[(4 + \lg(\Delta t/\Delta t_0))] \quad (7)$$

при изменении Δt в диапазоне от 10^{-3} до 10 с ($\Delta t_0 = 1$ с).

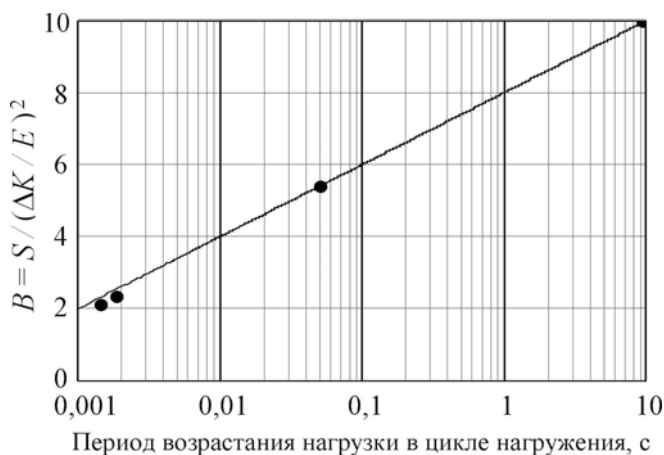


Рис. 13. Зависимость коэффициента B в уравнении (6) от периода возрастания нагрузки в цикле нагружения

В процессе устойчивого роста усталостных трещин при сложных циклах нагружения (СЦН), типичных для МЦУ дисков АГТД маневренной авиации (рис. 14, а), в каждом СЦН образуется блок бороздок и скорость роста трещины (ее подрастание за СЦН) определяется шириной (шагом) блока S_6 (рис. 14, б). Пусть СЦН содержит L типов простых циклов (подциклов) и n_j подциклов каждого типа: индекс $j = 1$ соответствует основным подциклам (с максимальным размахом напряжений $\Delta\sigma_1$), индекс $j = 2$ — внутренним подциклам со следующим по величине размахом напряжений $\Delta\sigma_2$ и т.д. В сложных циклах на рис. 14, а значения $L = 3$, $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ и $n_3 = 3$. Фрактурельеф на рис. 14, б соответствует СЦН с $L = 2$, $n_1 = 1$ и $n_2 = 4$: в каждом сложном цикле образуется блок бороздок, шаг S_6 которого состоит из пяти шагов бороздок, характеризующих подрастание трещины в каждом подцикле СЦН — в основном (1-м) подцикле и в четырех последующих внутренних подциклах (со 2-го по 5-й). Тогда

$$S_6 = \sum_{j=1}^L n_j S_j, \quad (8)$$

где S_j — шаг бороздок в j -м подцикле. При вычислении S_j с использованием кинетического уравнения (6) соотношение (8) можно представить в виде

$$S_6 = BA_L(l) [\Delta K_1(l)/E]^2, \quad (9)$$

где

$$A_k(l) = \sum_{j=1}^k n_j \left[\frac{\Delta K_j(l)}{\Delta K_1(l)} \right]^2 \quad (k = 1, 2, \dots, L); \quad (10)$$

$\Delta K_j(l)$ — зависимость ΔK от длины трещины l (в направлении измерения шага бороздок), соответ-

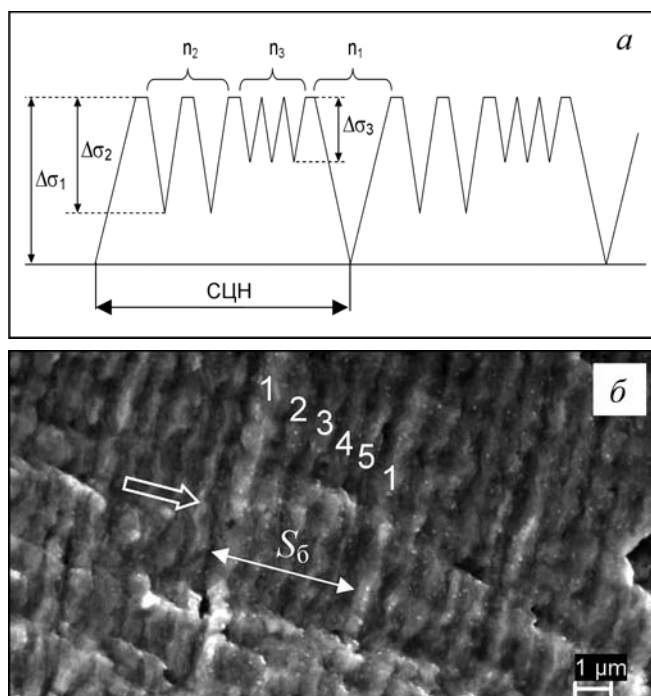


Рис. 14. Схема СЦН диска АГТД (а) и блоки усталостных бороздок при развитии трещины МЦУ в диске из жаропрочного никелевого сплава в условиях СЦН (б); контурная стрелка — направление роста трещины

ствующая подциклам j -го типа. При $n_1 = 1$ (например, при сложных полетных циклах) $A_1 = 1$. В этом случае, как следует из соотношений (6), (9) и (10), функция $A_k(l)$ определяет, во сколько раз возрастает скорость устойчивого роста при СЦН (по сравнению с ее величиной при простом цикле нагружения с $\Delta K = \Delta K_1$) под действием внутренних подциклов до k -го типа включительно (при $k = L$ — под действием всех внутренних подциклов).

Конфигурация усталостной трещины при устойчивом росте

В соответствии с моделью МПРП усталостная трещина на стадии устойчивого роста развивается по нормали к направлению максимальных (в цикле нагружения) первых главных напряжений перед ее фронтом, так как вдоль этого направления располагаются микрорасслоения, разрыв перемычки между которыми формирует поверхность разрушения в перпендикулярном направлении. В результате ориентация вновь образующейся поверхности разрушения совпадает с ориентацией первой главной площадки перед фронтом трещины при максимальной нагрузке, т.е. имеет место локальный обобщенный нормальный разрыв [44, 52 – 54].

Поскольку во внутренних слоях материала градиенты полей напряжений и деформаций

вдоль фронта трещины малы по сравнению с градиентами поперек фронта, в малой его окрестности (на расстоянии от фронта, которое существенно меньше радиуса его кривизны, а также линейных размеров тела и трещины) в любой перпендикулярной фронту плоскости, удаленной от поверхности, реализуются условия плоской деформации [53]. Трещина в указанной плоскости представляется математическим разрезом длиной l , ее фронт — точкой 0 (вершиной трещины) (рис. 15). Определим ориентацию проходящей через вершину трещины первой главной площадки в предположении, что циклическая нагрузка изменяется квазистатически. Если напряженное состояние в рассматриваемой области при максимальной нагрузке в цикле характеризуется коэффициентами интенсивности напряжений K_I и K_{II} , то нормальные напряжения σ_α определяются суперпозицией упругих решений [55]

$$\sigma_\alpha^I = \frac{K_I}{4\sqrt{2\pi r}} \left(3 \cos \frac{\alpha}{2} + \cos \frac{3\alpha}{2} \right),$$

$$\sigma_\alpha^{II} = -\frac{3K_{II}}{4\sqrt{2\pi r}} \left(\sin \frac{\alpha}{2} + 3 \sin \frac{3\alpha}{2} \right).$$

С учетом соотношений

$$3 \cos \frac{\alpha}{2} + \cos \frac{3\alpha}{2} = 4 \cos^3 \frac{\alpha}{2},$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} + 3 \sin \frac{3\alpha}{2} = 2 \sin \alpha \cos \frac{\alpha}{2}$$

получим

$$\sigma_\alpha = \sigma_\alpha^I + \sigma_\alpha^{II} = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\alpha}{2} \times \left(K_I \cos^2 \frac{\alpha}{2} - \frac{3}{2} K_{II} \sin \alpha \right). \quad (11)$$

Угол α , задающий ориентацию первой главной площадки, которая проходит через вершину трещины, находится из условий максимума функции (11):

$$\frac{d\sigma_\alpha}{d\alpha} = 0, \quad (12)$$

$$\frac{d^2\sigma_\alpha}{d\alpha^2} < 0. \quad (13)$$

После ее дифференцирования и тригонометрических преобразований получим

$$\frac{d\sigma_\alpha}{d\alpha} = -\frac{3}{4\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\alpha}{2} [K_I \sin \alpha + K_{II} (3 \cos \alpha - 1)]. \quad (14)$$

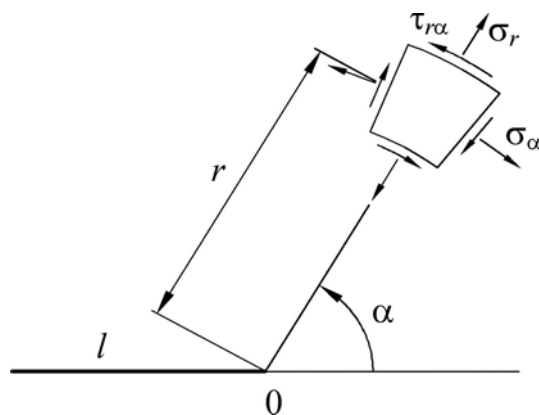


Рис. 15. Локальная полярная система координат в вершине трещины и компоненты напряжений

Условие (12) выполняется, если

$$\cos \frac{\alpha}{2} = 0, \quad (15)$$

$$K_I \sin \alpha + K_{II} (3 \cos \alpha - 1) = 0. \quad (16)$$

Корни уравнения (15) $\alpha = \pm\pi$ соответствуют берегам трещины и не имеют физического смысла. Уравнение (16) после подстановки $\sin \alpha = \sqrt{1 - \cos^2 \alpha}$ приводится к квадратному относительно $\cos \alpha$:

$$(K_I^2 + 9K_{II}^2) \cos^2 \alpha - 6K_{II}^2 \cos \alpha - K_I^2 + K_{II}^2 = 0.$$

Решением этого уравнения являются значения угла

$$\alpha = \pm \arccos \left(\frac{3K_{II}^2 \pm K_I \sqrt{K_I^2 + 8K_{II}^2}}{K_I^2 + 9K_{II}^2} \right). \quad (17)$$

При выборе значений угла α , имеющих физический смысл и удовлетворяющих условию (13), рассмотрим два предельных случая — нормальный отрыв ($K_{II} = 0$) и поперечный сдвиг ($K_I = 0$). Условие (13) после дифференцирования функции (14) и тригонометрических преобразований принимает следующий вид (при $K_{II} = 0$ и $K_I = 0$ соответственно):

$$\frac{3K_I}{8\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\alpha}{2} (1 - 3 \cos \alpha) < 0, \quad (18)$$

$$\frac{3K_{II}}{8\sqrt{2\pi r}} \sin \frac{\alpha}{2} (5 + 9 \cos \alpha) < 0. \quad (19)$$

Значения угла α (17) при $K_{II} = 0$: $\alpha = \pm \arccos(\pm 1)$, откуда $\alpha_1 = 0$, $\alpha_{2,3} = \pm\pi$; при $K_I = 0$: $\alpha_{4,5} = \pm \arccos(1/3) = \pm 70,5^\circ$. Только $\alpha_1 = 0$ и $\alpha_5 = -70,5^\circ$ имеют физический смысл и удовлетворяют условиям (18) и (19) соответственно. Первое из этих значений отвечает знаку

«+» в числителе аргумента функции «arccos» в соотношении (17), второе — знаку «-» перед этой функцией. Тогда окончательно получим

$$\alpha = -\arccos\left(\frac{3K_{II}^2 + K_I\sqrt{K_I^2 + 8K_{II}^2}}{K_I^2 + 9K_{II}^2}\right). \quad (20)$$

Угол α (20) вычисляется в каждой рассматриваемой i -й точке фронта трещины. С учетом кинетического уравнения (6) локальное приращение Δl_i трещины в этой точке за N циклов, в течение которых можно пренебречь изменением величины ΔK^2 , определяется как

$$\Delta l_i \approx NB[\Delta K_i/E]^2, \quad (21)$$

где ΔK_i — размах КИН в i -й точке фронта. Поскольку $\Delta K = K_{\max}(1 - R)$, где $R = K_{\min}/K_{\max}$ — коэффициент асимметрии, примерно одинаковый для всех удаленных от поверхности точек фронта ($K_{\max}$ и $K_{\min}$ — максимальное и минимальное значения КИН в цикле нагружения), из (21) следует, что

$$\Delta l_i \approx \Delta l_j \left(\frac{K_{i\max}}{K_{j\max}} \right)^2. \quad (22)$$

Задаваясь небольшим приращением Δl_j длины трещины в j -й точке фронта, принятой за исходную, и вычислив в этой точке в исходном положении фронта значение $K_{j\max}$, можно по формуле (22) определить приращение Δl_i длины трещины в любой i -й точке фронта, вычисляя в ней значение $K_{i\max}$ (тоже в исходном положении фронта). Исходную точку следует располагать в области середины фронта, где погрешность вычисления КИН минимальна.

Значения α_i (20) и Δl_i (22) определяют направление и модуль вектора, начало которого располагается в i -й точке фронта. Фронт трещины описывается непрерывной функцией, соединяющей концы таких векторов. Значения α_i и Δl_i вычисляются для каждого фронта при их пошаговом моделировании.

Период и границы устойчивого роста усталостной трещины

При простых циклах нагружения (ПЦН), характерных, например, для МЦУ дисков АГТД гражданской авиации, шаг усталостных бороздок S определяет скорость устойчивого роста трещины — увеличение ее длины l (в направлении измерения шага S) за цикл, т.е. $S = dl/dn_{\text{ПЦН}}$, где $n_{\text{ПЦН}}$ — число ПЦН, рассматриваемое как непрерывная переменная. Тогда с учетом кинетического

уравнения (6) период устойчивого роста трещины

$$N_{\text{ПЦН}} = \frac{E^2}{B} \int_{l_{1-2}}^{l_{2-3}} \frac{dl}{[\Delta K(l)]^2}, \quad (23)$$

где l_{1-2} и l_{2-3} — длина трещины на нижней и верхней границах устойчивого роста соответственно; $\Delta K(l)$ — зависимость размаха КИН от длины трещины. Значения l_{1-2} и l_{2-3} определяются из уравнений

$$\Delta K(l) = \Delta K_{1-2}, \quad \Delta K(l) = \Delta K_{2-3} \quad (24)$$

при размахах КИН ΔK_{1-2} и ΔK_{2-3} на нижней и верхней границах устойчивого роста, вычисленных с использованием формулы (6):

$$\Delta K_{1-2} = E\sqrt{S_{1-2}/B}, \quad \Delta K_{2-3} = E\sqrt{S_{2-3}/B}. \quad (25)$$

Здесь $S_{1-2} = 0,1$ мкм и $S_{2-3} = 2$ мкм — средние значения шага бороздок на указанных границах, определенные в процессе фрактографических исследований кинетики усталостных трещин в натурных деталях.

В условиях сложных циклов нагружения (СЦН) шаг блока бороздок $S_6 = dl/dn_{\text{СЦН}}$, где $n_{\text{СЦН}}$ — число СЦН, также рассматриваемое как непрерывная переменная. С учетом соотношений (9) и (10) период устойчивого роста при постоянных параметрах СЦН (например, при расчете развития трещины МЦУ в диске АГТД по типовому полетному циклу) вычисляется по формуле

$$N_{\text{СЦН}} = \frac{E^2}{B} \int_{l_{1-2}}^{l_{2-3}} \frac{dl}{A_L(l)[\Delta K_1(l)]^2}. \quad (26)$$

Границы устойчивого роста l_{1-2} и l_{2-3} при СЦН определяются из уравнений (24) при $\Delta K = \Delta K_1$. Параметр B в соотношениях (23), (25) и (26) вычисляется по формуле (7). Если прогнозируется развитие трещины от дефекта, размер которого $l_d > l_{1-2}$, то в качестве нижнего предела интегрирования в формулах (23) и (26) принимается величина l_d .

Расчетные соотношения получены в результате моделирования локализованного у фронта усталостной трещины микромеханизма устойчивого роста, при этом использованы осредненные механические свойства металлических поликристаллических материалов. Такой подход правомерен, поскольку трещина, распространяясь по указанному механизму через множество зерен поликристалла, «усредняет» локальные изменения скорости и направления роста, связанные с неоднородностью материала (различной ориен-

тировкой зерен, наличием неметаллических включений и т.д.).

Период устойчивого роста усталостной трещины в критической зоне детали является показателем ее живучести (долговечности при наличии трещины), причем показателем консервативным, так как не учитывается период неустойчивого роста после достижения трещиной длины l_{2-3} . Как свидетельствуют результаты микрофрактографической реконструкции кинетики трещин МЦУ в дисках АГТД в условиях эквивалентно-циклических испытаний и эксплуатации при простых и сложных циклах нагружения, период устойчивого роста трещины может составлять около 60 – 70 % общей циклической долговечности диска и 75 % периода роста трещины [4, 56].

Таким образом, на основе разработанной модели микромеханизма устойчивого роста усталостных трещин в металлических материалах установлена количественная связь между процессами, происходящими на разных масштабных уровнях — от микрорасслаивания перед фронтом трещины до ее развития за весь период устойчивого роста. В результате получена система соотношений, позволяющих прогнозировать кинетику усталостных трещин в натурных деталях на стадии устойчивого роста при простых и сложных циклах нагружения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Расчеты и испытания на прочность. Метод оценки сопротивления металлических материалов усталостному разрушению по шагу усталостных бороздок. МР 189–86. — М.: ВНИИН-МАШ, 1986. — 36 с.
2. Ромвари П., Тот Л., Надь Д. Анализ закономерностей распространения усталостных трещин в металлах / Проблемы прочности. 1980. № 12. С. 18 – 28.
3. Paris P., Erdogan F. A critical analysis of crack propagation laws / Journal of Basic Engineering (Trans. ASME). 1963. N 12. P. 528 – 534.
4. Ножницкий Ю. А., Туманов Н. В., Черкасова С. А., Лаврентьева М. А. Фрактографические методы определения остаточного ресурса дисков авиационных газотурбинных двигателей / Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2011. Т. 16. № 4(44). С. 39 – 45.
5. Романив О. Н., Ярема С. Я., Никифорчин Г. Н., Махутов Н. А., Стадник М. М. Усталость и циклическая трещиностойкость конструкционных материалов. Т. 4 / Механика разрушения и прочность материалов: Справочное пособие в 4-х томах / Под общей ред. В. В. Панасюка. — Киев: Наукова думка, 1990. — 680 с.
6. Рыбин В. В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 224 с.
7. Рыбин В. В. Структурно-кинетические аспекты физики развитой пластической деформации / Известия вузов. Физика. 1991. № 3. С. 7 – 22.
8. Laird C., Smith G. C. Crack propagation in high stress fatigue / Philosophical Magazine. 1962. Vol. 7. N 77. P. 847 – 857.
9. Pelloux R. M. N. Mechanisms of formation of ductile fatigue striations / Trans. ASM. 1969. Vol. 62. N 1. P. 281 – 285.
10. Bowles C. Q., Broek D. On the formation of fatigue striations / Int. Journal of Fracture Mechanics. 1972. Vol. 8. N 1. P. 75 – 85.
11. Neumann P. New experiments concerning the slip process at propagating fatigue cracks / Acta Metallurgica. 1974. Vol. 22. P. 1155 – 1165.
12. Екобори Т. Научные основы прочности и разрушения. — Киев: Наукова думка, 1978. — 352 с.
13. Красовский А. Я. Механизмы распространения трещин усталости в металлах / Проблемы прочности. 1980. № 10. С. 65 – 72.
14. Schijve J. Fatigue of structures and materials. — Springer, 2009. — 621 p.
15. Pokluda J., Šandera P. Micromechanisms of fracture and fatigue. — Springer, 2010. — 293 p.
16. Шанявский А. А. Масштабные уровни процессов усталости металлов / Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17. № 6. С. 87 – 98.
17. Штремель М. А. Разрушение. В 2-х кн. Кн. 2. Разрушение структур. — М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. — 976 с.
18. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. В 2-х частях. Часть I. Деформация и разрушение. — М.: Машиностроение, 1974. — 472 с.
19. Гордеева Т. А., Жегина М. П. Анализ изломов при оценке надежности материалов. — М.: Машиностроение, 1978. — 200 с.
20. Энгель Л., Клингеле Г. Растровая электронная микроскопия. Разрушение. Справочник. — М.: Металлургия, 1986. — 232 с.
21. Коцаньда С. Усталостное растрескивание металлов. — М.: Металлургия, 1990. — 623 с.
22. Энциклопедический словарь по металлургии. В 2-х томах / Под ред. Н. П. Лякишева. Т. 1. — М.: Интермет Инжиниринг, 2000. — 412 с.
23. Клевцов Г. В., Ботвина Л. Р., Клевцова Н. А., Лимарь Л. В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций. — М.: МИСиС, 2007. — 264 с.
24. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. — М.: Мир, 1979. — 512 с.
25. Гапонов-Грехов А. В., Рабинович М. И. Автоструктуры. Хаотическая динамика ансамблей / Нелинейные волны. Структуры и бифуркации. — М.: Наука, 1987. С. 7 – 44.
26. Золотаревский Н. Ю., Рыбин В. В. Материаловедение. Фрагментация и текстуробразование при деформации металлических материалов. — М.: Издательство Юрайт, 2018. — 207 с.
27. Инденбом В. Л., Орлов А. Н. Физика прочности сегодня / Физика металлов и материаловедение. 1992. № 4. С. 4 – 7.
28. Grosskreutz J. C. The mechanisms of metal fatigue (II) / Physica Status Solidi (b). 1971. Vol. 47. N 2. P. 359 – 396.
29. Grosskreutz J. C., Shaw G. G. Fine subgrain structure adjacent to fatigue cracks / Acta Metallurgica. 1972. Vol. 20. N 4. P. 523 – 528.
30. Klesnil M., Lukas P. Fatigue of metallic materials. — Elsevier, 1992. — 270 p.
31. Яковлева Т. Ю. Локальная пластическая деформация и усталость металлов. — Киев: Наукова думка, 2003. — 236 с.
32. Князева Е. Н., Курдюмов С. П. Основания синергетики. — СПб.: Алетея, 2002. — 414 с.
33. Langford G., Cohen M. Strain hardening of iron by severe plastic deformation / Trans. ASM. 1969. Vol. 62. N 3. P. 623 – 638.
34. Лихачев В. А., Никонов Ю. А., Петрова Т. Г., Пономарев А. П. Прочность холоднодеформированного сплава Mo – Re / Проблемы прочности. 1977. № 3. С. 99 – 101.
35. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. — Киев: Наукова думка, 1975. — 315 с.
36. Cook J., Gordon J. E. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems / Proc. Royal Soc. Ser. A. 1964. Vol. 282. N 1393. P. 508 – 520.
37. Туманов Н. В. Стадийность кинетики усталостных трещин и механизм периодического расслаивания-разрыва / Труды Первой международной конференции «Деформация и разру-

- шение материалов». В 2-х томах. Т. 1. — М.: ИМЕТ РАН, 2006. С. 85 – 87.
38. **Murakami Y., Shiraishi N., Furukawa K.** Estimation of service loading from the width and height of fatigue striations of 2017-T4 Al alloy / *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*. 1991. Vol. 14. N 11. P. 897 – 906.
 39. **Bowles C. Q., Schijve J.** Crack tip geometry for fatigue cracks grown in air and vacuum / *Fatigue Mechanisms. Advances in Quantitative Measurement of Physical Damage*. — ASTM STP 811, 1983. P. 400 – 426.
 40. **Ботвина Л. П.** Основные понятия и определения. Макро- и микростроение изломов / *Машиностроение: Энциклопедия в 40 томах. Т. II-1. Физико-механические свойства. Испытания механических материалов*. — М.: Машиностроение, 2010. С. 746 – 758.
 41. **Лимарь Л. В.** Фрактодиагностика авиационных деталей из титановых сплавов. — Верхняя Салда: ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА», 2011. — 157 с.
 42. Толковый словарь русского языка. В 4-х томах / Под ред. Д. Н. Ушакова. Т. 1. — М.: Терра, 1996. — 824 с.
 43. **Туманов Н. В., Лаврентьева М. А.** Фундаментальные и прикладные аспекты кинетики усталостных трещин / *Труды Второй международной конференции «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении»*. — М.: ИМАШ РАН, 2012. С. 442 – 448.
 44. **Штремель М. А.** Разрушение. В 2-х кн. Кн. 1. Разрушение материала. — М.: Изд. Дом МИСиС, 2014. — 670 с.
 45. **Сиратори М., Миёси Т., Мацусита Х.** Вычислительная механика разрушения. — М.: Мир, 1986. — 334 с.
 46. **He M. Y., Heredia F. E., Wissuchek D. J., Shaw M. C., Evans A. G.** The mechanism of crack growth in layered materials / *Acta Metall. Mater.* 1993. Vol. 41. N 4. P. 1223 – 1228.
 47. **Туманов Н. В., Лаврентьева М. А., Черкасова С. А.** Реконструкция и прогнозирование развития усталостных трещин в дисках авиационных газотурбинных двигателей / *Конверсия в машиностроении*. 2005. № 4 – 5. С. 98 – 106.
 48. **Кан Р. У.** Становление материаловедения. — Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2011. — 619 с.
 49. **Туманов Н. В.** Механизмы разрушения при однократном и циклическом нагружении / *Тяжелое машиностроение*. 2010. № 4. С. 21 – 25.
 50. **Матюхнюк Л. Е., Яковлева Т. Ю.** Влияние частоты нагружения на закономерности и микромеханизмы роста усталостных трещин в титановых сплавах / *Проблемы прочности*. 1988. № 1. С. 21 – 31.
 51. **Bates R. C., Clark W. G.** Fractography and fracture mechanics / *Trans. ASM*. 1969. Vol. 62. N 2. P. 380 – 389.
 52. **Erdogan F., Sih G. C.** On the crack extension in plates under plane loading and transverse shear / *Journal of Basic Engineering*. 1963. N 12. P. 519 – 525.
 53. **Черепанов Г. П.** Механика разрушения. — М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2012. — 872 с.
 54. **Faidiga G., Zalosnik B.** Determining a kink angle of a crack in mixed mode fracture using maximum energy release rate, SED and MTS criteria / *Journal of Multidisciplinary Engineering and Technology*. 2015. Vol. 2. Issue 1. P. 356 – 362.
 55. **Морозов Е. М.** Механика разрушения тел с трещинами / *Машиностроение: Энциклопедия в 40 томах. Т. I-3. В 2-х кн. Кн. 1. Динамика и прочность машин. Теория механизмов и машин*. — М.: Машиностроение, 1994. С. 142 – 164.
 56. **Туманов Н. В., Черкасова С. А., Лаврентьева М. А., Воробьева Н. А.** Исследование механизмов развития трещин малоциклового усталости в дисках авиадвигателей в условиях эксплуатации и оценка остаточной долговечности дисков / *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. 2011. № 3(27). Ч. 2. С. 175 – 184.
 2. **Romvari P., Tot L., Nad' D.** Analysis of fatigue crack growth regularities in metals / *Probl. Prochn.* 1980. N 12. P. 18 – 28 [in Russian].
 3. **Paris P., Erdogan F.** A critical analysis of crack propagation laws / *Journal of Basic Engineering (Trans. ASME)*. 1963. N 12. P. 528 – 534.
 4. **Nozhnitskii Yu. A., Tumanov N. V., Cherkasova S. A., Lavrent'eva M. A.** Fractographic methods of residual life estimation for aero engine discs / *Vestn. Ufim. Gos. Aviats. Tekhn. Univ.* 2011. Vol. 16. N 4(44). P. 39 – 45 [in Russian].
 5. **Romaniv O. N., Yarema S. Ya., Nikiforchin G. N., Makhutov N. A., Stadnik M. M.** Fatigue and cyclic crack resistance of structural materials. Vol. 4 / *Fracture mechanics and strength of materials: Handbook in 4 volumes* / Ed. V. V. Panasyuk. — Kiev: Naukova dumka, 1990. — 680 p. [in Russian].
 6. **Rybin V. V.** Large plastic deformation and fracture of metals. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 224 p. [in Russian].
 7. **Rybin V. V.** Structurally-kinetic aspects of physics of intense plastic deformation / *Izv. Vuzov. Fizika*. 1991. N 3. P. 7 – 22 [in Russian].
 8. **Laird C., Smith G. C.** Crack propagation in high stress fatigue / *Philosophical Magazine*. 1962. Vol. 7. N 77. P. 847 – 857.
 9. **Pelloux R. M. N.** Mechanisms of formation of ductile fatigue striations / *Trans. ASM*. 1969. Vol. 62. N 1. P. 281 – 285.
 10. **Bowles C. Q., Broek D.** On the formation of fatigue striations / *Int. Journal of Fracture Mechanics*. 1972. Vol. 8. N 1. P. 75 – 85.
 11. **Neumann P.** New experiments concerning the slip process at propagating fatigue cracks / *Acta Metallurgica*. 1974. Vol. 22. P. 1155 – 1165.
 12. **Ekobori T.** Scientific bases of strength and fracture. — Kiev: Naukova dumka, 1978. — 352 p. [in Russian].
 13. **Krasovskii A. Ya.** Mechanisms of fatigue crack growth in metals / *Probl. Prochn.* 1980. N 10. P. 65 – 72 [in Russian].
 14. **Schijve J.** Fatigue of structures and materials. — Springer, 2009. — 621 p.
 15. **Pokluda J., Šandera P.** Micromechanisms of fracture and fatigue. — Springer, 2010. — 293 p.
 16. **Shanyavskii A. A.** Scale levels of fatigue processes in metals / *Fiz. Mezomekh.* 2014. Vol. 17. N 6. P. 87 – 98 [in Russian].
 17. **Shtremel' M. A.** Fracture. In 2 volumes. Vol. 2. Fracture of structures. — Moscow: Izd. Dom MISiS, 2015. — 976 p. [in Russian].
 18. **Fridman Ya. B.** Mechanical properties of metals. In 2 volumes. Vol. 1. Deformation and fracture. — Moscow: Mashinostroenie, 1974. — 472 p. [in Russian].
 19. **Gordeeva T. A., Zhegina M. P.** Failure analysis at estimation of materials reliability. — Moscow: Mashinostroenie, 1978. — 200 p. [in Russian].
 20. **Engel' L., Klingele G.** Scanning electron microscopy. Fracture. Handbook. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 232 p. [in Russian].
 21. **Kotsan'da S.** Fatigue cracking of metals. — Moscow: Metallurgiya, 1990. — 623 p. [in Russian].
 22. *Encyclopedic dictionary on metallurgy*. In 2 volumes / Ed. N. P. Lyakishev. Vol. 1. — M: Intermet Inzhiniring, 2000. — 412 p. [in Russian].
 23. **Klevtsov G. V., Botvina L. R., Klevtsova N. A., Limar' L. V.** Failure analysis of metallic materials and structures. — Moscow: MISiS, 2007. — 264 p. [in Russian].
 24. **Nicolis G., Prigozhin I.** Self-organization in nonequilibrium systems. — New York: John Wiley & Sons, 1977.
 25. **Gaponov-Grekhov A. V., Rabinovich M. I.** Self-structures. Chaotic dynamics of ensembles / *Nonlinear waves. Structures and bifurcations*. — Moscow: Nauka, 1987. P. 7 – 44 [in Russian].
 26. **Zolotarevskii N. Yu., Rybin V. V.** Materials science and texture formation at deformation of metallic materials. — Moscow: Yurait, 2018. — 207 p. [in Russian].
 27. **Indenbom V. L., Orlov A. N.** Physics of strength today / *Fiz. Met. Metalloved.* 1992. N 4. P. 4 – 7 [in Russian].
 28. **Grosskreutz J. C.** The mechanisms of metal fatigue (II) / *Physica Status Solidi (b)*. 1971. Vol. 47. N 2. P. 359 – 396.
 29. **Grosskreutz J. C., Shaw G. G.** Fine subgrain structure adjacent to fatigue cracks / *Acta Metallurgica*. 1972. Vol. 20. N 4. P. 523 – 528.

REFERENCES

1. Strength analysis and tests. Method of metal fatigue estimation based on fatigue striations spacing measurement. Methodical recommendations. MR 189–86. — Moscow: VNIINMASH, 1986. — 36 p. [in Russian].

30. **Klesnil M., Lukas P.** Fatigue of metallic materials. — Elsevier, 1992. — 270 p.
31. **Yakovleva T. Yu.** Local plastic deformation and fatigue of metals. — Kiev: Naukova dumka, 2003. — 236 p. [in Russian].
32. **Knyazeva E. N., Kurdyumov S. P.** Bases of synergetics. — St. Petersburg: Aleteia, 2002. — 414 p. [in Russian].
33. **Langford G., Cohen M.** Strain hardening of iron by severe plastic deformation / Trans. ASM. 1969. Vol. 62. N 3. P 623 – 638.
34. **Likhachev V. A., Nikonov Yu. A., Petrova T. G., Ponomarev A. P.** Strength of deformed alloy Mo-Re / Probl. Prochn. 1977. N 3. P 99 – 101 [in Russian].
35. **Trefilov V. I., Mil'man Yu. V., Firstov S. A.** Physical bases of strength of refractory metals. — Kiev: Naukova dumka, 1975. — 315 p. [in Russian].
36. **Cook J., Gordon J. E.** A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems / Proc. Royal Soc. Ser. A. 1964. Vol. 282. N 1393. P 508 – 520.
37. **Tumanov N. V.** Stages of fatigue crack kinetics and mechanism of periodic splitting-rupture / Proc. 1st International conference “Deformation and fracture of materials”. Vol. 1. — Moscow: IMET RAN, 2006. P 85 – 87 [in Russian].
38. **Murakami Y., Shiraishi N., Furukawa K.** Estimation of service loading from the width and height of fatigue striations of 2017-T4 Al alloy / Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures. 1991. Vol. 14. N 11. P 897 – 906.
39. **Bowles C. Q., Schijve J.** Crack tip geometry for fatigue cracks grown in air and vacuum / Fatigue Mechanisms. Advances in Quantitative Measurement of Physical Damage. — ASTM STP 811, 1983. P 400 – 426.
40. **Botvina L. R.** The basic concepts and definitions. Macro- and microstructure of fracture surfaces / Machine construction. Encyclopedia in 40 volumes. Vol. II-1. Physical and mechanical properties. Tests of mechanical materials. — Moscow: Mashinostroenie, 2010. P 746 – 758 [in Russian].
41. **Limar' L. V.** Failure analysis of aviation parts of titanic alloys. — Verkhnyaya Sald: OAO «Korporatsiya «VSMPO-AVISMA», 2011. — 157 p. [in Russian].
42. Russian explanatory dictionary. In 4 volumes / Ed. D. N. Ushakov. Vol. 1. — Moscow: Terra, 1996. — 824 p. [in Russian].
43. **Tumanov N. V., Lavrent'eva M. A.** Fundamental and applied aspects of fatigue crack kinetics / Proc. 2nd International conference “Basic researches and innovative technology in machine construction”. — Moscow: IMASH RAN, 2012. P 442 – 448 [in Russian].
44. **Shtremel' M. A.** Fracture. In 2 volumes. Vol. 1. Fracture of a material. — Moscow: Izd. Dom MISiS, 2014. — 670 p. [in Russian].
45. **Siratori M., Mi,si T., Matsusita Kh.** Computing fracture mechanics. — Moscow: Mir, 1986. — 334 p. [Russian translation].
46. **He M. Y., Heredia F. E., Wissuchek D. J., Shaw M. C., Evans A. G.** The mechanism of crack growth in layered materials / Acta Metall. Mater. 1993. Vol. 41. N 4. P 1223 – 1228.
47. **Tumanov N. V., Lavrent'eva M. A., Cherkasova S. A.** Reconstitution and prediction of fatigue crack growth in aero engine discs / Konvers. Mashinostr. 2005. N 4 – 5. P 98 – 106 [in Russian].
48. **Kan R. U.** The coming of materials science. — Nizhnii Novgorod: Izd. NNGU im. N. I. Lobachevskogo, 2011. — 619 p. [in Russian].
49. **Tumanov N. V.** Failure mechanisms under static and cyclic loading / Tyazh. Mashinostr. 2010. N 4. P 21 – 25 [in Russian].
50. **Matokhnyuk L. E., Yakovleva T. Yu.** Influence of loading frequency on regularities and micromechanisms of fatigue crack growth in titanic alloys / Probl. Prochn. 1988. N 1. P 21 – 31 [in Russian].
51. **Bates R. C., Clark W. G.** Fractography and fracture mechanics / Trans. ASM. 1969. Vol. 62. N 2. P 380 – 389.
52. **Erdogan F., Sih G. C.** On the crack extension in plates under plane loading and transverse shear / Journal of Basic Engineering. 1963. N 12. P 519 – 525.
53. **Cherepanov G. P.** Fracture mechanics. — Moscow – Izhevsk: Institut komp'yuternykh issledovaniy, 2012. — 872 p. [in Russian].
54. **Faidiga G., Zalosnik B.** Determining a kink angle of a crack in mixed mode fracture using maximum energy release rate, SED and MTS criteria / Journal of Multidisciplinary Engineering and Technology. 2015. Vol. 2. Issue 1. P 356 – 362.
55. **Morozov E. M.** Fracture mechanics of bodies with cracks / Machine construction: Encyclopedia in 40 volumes. Vol. I-3. In 2 parts. Part 1. Dynamics and strength of machines. Theory of mechanisms and machines. — Moscow: Mashinostroenie, 1994. P 142 – 164.
56. **Tumanov N. V., Cherkasova S. A., Lavrent'eva M. A., Vorob'eva N. A.** Study of low cycle fatigue crack growth mechanisms in aero engine discs and estimation of disks residual life / Vestn. Samar. Gos. Aërokosm. Univ. 2011. N 3(27). Part 2. P 175 – 184.

* * *

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-70-73

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗНОСА РЕЛЬСОВЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ФРЕТТИНГ-УСТАЛОСТИ

© Евгений Михайлович Морозов¹, Алексей Павлович Солдатенков²

¹ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия; e-mail: evgeny.morozof@gmail.com

² Институт металлургии и материаловедения РАН им. А. А. Байкова; e-mail: alexxx.soldatenkov@yandex.ru

Статья поступила 6 февраля 2018 г.

Представлен способ обработки результатов экспериментов, заимствованных из литературы, на фреттинг-усталость в целях установления количественной меры, оценивающей способность материала сопротивляться поверхностному износу при циклическом контактом нагружении. Практика эксплуатации и эксперименты показывают, что на поверхности контакта возникают множественные микротрещины разных размеров. Введено предположение, что появление трещин — событие случайное. Это позволило использовать аппарат математической статистики для получения характеристик, трактуемых как механические свойства трещиностойкости, оценивающие сопротивление материала контактной усталости. Исследованы образцы трех марок сталей, предназначенных для железнодорожных рельсов. Дана оценка сопротивления металла износу робастными статистическими характеристиками в предположении, что возникновение поверхностных дефектов — случайный процесс. Нагружение проводили в условиях трения качения шарами, которые вращались в оправке, создавая кольцевую площадку износа. Если нагрузку на испытательной установке считать аналогом силового воздействия колеса на рельс, то появляется количественная мера оценки качества рельсовой стали с точки зрения ее износостойкости. Измерения на каждом образце проводили при трех наработках. Представлены графики плотности распределения площади дефектов на поверхности износа образцов. Предложены количественные характеристики, оценивающие сопротивление металла фреттинг-усталости, а именно, средняя площадь трещины, среднеквадратическое отклонение и коэффициент вариации. Эти характеристики представляют собой параметры статистической обработки экспериментальных наблюдений за числом и размерами поверхностных трещин, возникающих при циклическом нагружении поверхности металла. Обсуждается оценка степени значимости наблюдаемых повреждений для сопоставления разных сталей между собой по показателям износостойкости. Результаты эксперимента позволили расположить исследованные стали в ряд по их способности оказывать сопротивление фреттинг-коррозии. Из трех рассмотренных сталей наибольшим сопротивлением контактному износу обладает японская сталь, затем следует сталь российского производства и на последнем месте — польского.

Ключевые слова: износ; фреттинг-коррозия; статистические методы; рельсовая сталь.

THE STATISTICAL CHARACTERISTICS OF THE RAIL STEEL WEAR IN CONDITIONS OF FRETTING-FATIGUE

© Evgeniy M. Morozov¹, Aleksey P. Soldatenkov²

¹ National research nuclear university “MEPHI”, Moscow, Russia; e-mail: evgeny.morozof@gmail.com

² Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: alexxx.soldatenkov@yandex.ru

Submitted February 6, 2018.

A method of processing the results of tests for fretting fatigue drawn on the literature, is presented to determine a quantitative measure to be used in assessing the surface wear resistance in conditions of contact cyclic loading. Operation practice and experiments indicate to multiple micro-cracks of different sizes present on the contact surface. An assumption is made regarding the accidental character of the crack birth thus making possible the use of the mathematical statistics to obtain the characteristics treated as the mechanical properties of the crack resistance, which assess the resistance of contact fatigue material. The samples of three steel grades used for railway rail production are studied. The wear resistance is assessed through robust statistical characteristics under the assumption that occurrence of the surface defects is a random process. The loading is carried out in conditions of rolling friction with the balls spinning in the mandrel, thus forming an annular wear pad. As the load on the test rig is

considered an analogue of the force action of the wheel on the rail, the wear resistance can become a quantitative measure of the quality of the rail steel. Measurements on each sample were made for three runs. The curves of the density of the defect area distribution on the wear surface of the samples are presented. Quantitative characteristics are proposed to estimate the fretting fatigue resistance of the metal, namely, the average crack area, standard deviation and the variation coefficient. Those characteristics are the parameters of statistical processing of experimental observations of the number and size of the surface cracks that occur under cyclic loading of the metal surface. The degree of significance of the observed damages is discussed to be used as an indicator when comparing different steels in the wear resistance. The results of the experiment made it possible to arrange three studied steels in a series of their fretting corrosion resistance: the Japanese steel has the greatest resistance to contact wear, then Russian steel and then Polish steel that exhibits the least resistance to contact wear.

Keywords: wear; fretting-corrosion; statistical methods; railway steel.

Рабочая поверхность железнодорожных рельсов испытывает периодические силовые воздействия по нормали к поверхности и вдоль нее. Это обуславливает возникновение распределенных повреждений в результате фреттинг-усталости металла. Данный вид сопротивления металла разрушению теоретически и экспериментально изучали на протяжении длительного времени, однако решение вопроса далеко от завершения. Это вызвано разномасштабностью, неоднородностью деформированного объекта. Соответственно, и методы изучения эффекта фреттинг-усталости разнообразны — от физических до континуальных аналитических [1].

Практика эксплуатации и эксперименты показывают, что на поверхности контакта возникают множественные микротрещины разных размеров. Предположение, что появление трещин — событие случайное позволяет воспользоваться аппаратом математической статистики для получения характеристик, которые можно трактовать как механические свойства трещиностойкости, оценивающие сопротивление материала контактной усталости. Предположение о случайности появления трещин в определенной мере условно, так как это появление подготавливается в инкубационной фазе развития повреждений, а также определяется структурной неоднородностью поликристаллических материалов. В то же время появление трещины в значительной мере и закономерное явление. Именно индивидуальная специфика конкретного материала должна найти отражение в статистических показателях, которые позволят разные материалы расположить в ряд по степени их надежности в отношении износостойкости.

В данной работе предложены количественные характеристики, оценивающие сопротивление металла фреттинг-усталости. Для исследований использовали результаты эксперимента на трех марках рельсовой стали, изложенные в работе [2]. Предлагаемые характеристики представляют собой параметры статистической обработки экспериментальных наблюдений за числом и размерами поверхностных трещин, возникающих при циклическом нагружении поверхности металла. Механические свойства исследованных сталей разных производителей приведены в табл. 1.

Образцы для эксперимента представляли собой диски диаметром 26 мм и толщиной 6 мм. Нагружение проводили в условиях трения качения четырьмя шарами, которые вращались в оправке, создавая кольцевую площадку нагружения и, соответственно, износа. Скорость вращения оправки — 4250 об/мин. Поскольку в оправке вращались четыре рабочих шарика, при каждом обороте оправки имели четыре цикла пульсирующего нагружения.

При диаметре нагружаемой области $D = 17$ мм линейная скорость движения шаров по поверхности образца составляла $v = \pi n D / 60 = 3,78$ км/ч. При числе оборотов, равном, например, $N = 10^6$, длина пути, проходимого шаром, $\pi D N = 53,4$ км. На каждый шар усилие вдавливания $P = 90,9$ Н; диаметр шара $2R = 4,763$ мм. Модуль упругости $E = 2 \cdot 10^5$ Н/мм² и коэффициент Пуассона $\nu = 0,3$. Радиус отпечатка под шариком $a = \sqrt[3]{\frac{3P(1-\nu^2)R}{2E}} = 0,114$ м. В центре под нагружающим шариком максимальное на-

Таблица 1. Механические свойства рельсовых сталей

Марка стали	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCV_{20} , МДж/м ²	HB
NS HE-X (Япония)	920	1460	10	26	0,15 – 0,21	385
НТМК ТЭК-3 (Россия)	934	1326	13,4	46,2	0,4 – 0,48	365
Arcelor Mittal (Польша)	748	1162	9,7	24,9	0,11 – 0,16	321

пряжение сжатия $q_0 = \frac{3}{2} \frac{P}{\pi a^2} = 3,34$ ГПа. На краю области контакта в радиальном направлении возникает максимальное растягивающее напряжение $\sigma_1^{\max} = 0,2 \frac{P}{\pi a^2} = 445$ МПа. Однако оба полученных напряжения условны, поскольку использованы формулы упругости. Поэтому можно считать, что деформирование образца в окрестности контакта необратимое.

Измерения на каждом образце проводили при трех наработках (табл. 2).

След от качения шаров имеет вид кольцевой канавки, появившейся в результате необратимой деформации, износа и трещинообразования в подповерхностном объеме. На поверхности этой канавки возникали видимые трещины, которые изучали на оптическом микроскопе при фиксированном числе циклов нагружения. На всей кольцевой площади канавки (износа) имелись пятна вырыва металла (язвы) и трещины. Их число подсчитывали и измеряли площади язвочек и площади раскрытия трещин. Далее при разных наработках для каждой марки стали строили частотные кривые (плотности распределения площади трещины).

Робастные характеристики плотности распределения — средняя площадь трещины, среднеквадратическое отклонение и коэффициент вариации — отражают степень износа поверхности. По нашему мнению, эти показатели можно считать параметрами, отражающими сопротив-

ление стали износному воздействию циклической нагрузки, хотя, безусловно, существуют и другие способы оценки износостойкости [3].

Если нагрузку на испытательной установке считать аналогом силового воздействия колеса на рельс, то появляется количественная мера оценки качества рельсовой стали с точки зрения ее износостойкости.

Эксперимент показывает появление на поверхности катания износных пятен отрыва разного размера, а также трещин, выходящих из глубины на видимую поверхность. Соответственно, появляются следы повреждений, на несколько порядков различающиеся по размерам. Возникает вопрос о степени значимости наблюдаемых повреждений для возможности взаимного сопоставления разных сталей между собой по показателям износостойкости. Очевидно, что эффект, вносимый многими мелкими и небольшим числом крупных повреждений, разный. Иными словами, следует принимать во внимание масштабный уровень повреждения, что предопределяет и разный механизм разрушения. Поэтому нами рассмотрен диапазон измеряемых площадей дефектов, соответствующих величинам одного порядка. Таким образом, измеренные максимальные размеры дефектов, деленные на десять, дают минимальные размеры дефектов. Дефекты, размеры которых меньше минимально установленных, не принимались во внимание.

Статистическую обработку результатов эксперимента для каждой стали проводили, следуя классической схеме. Для каждой наработки (числа циклов N) измеряли число дефектов N_d в виде вырыва металла и их площади на всей поверхности контакта. Затем диапазон площадей $S_{\max} - S_{\min}$ делили на равные интервалы и находили частоту попадания площади дефекта в данный интервал. Ориентировочное число интервалов n определяли из зависимости $n = \sqrt{N_d}$. Далее известными способами находили среднюю площадь

Таблица 2. Число циклов контактного нагружения образцов трением качения

Марка стали	Наработки		
	1	2	3
NS HE-X	$2,55 \cdot 10^6$	$24 \cdot 10^6$	$94 \cdot 10^6$
НТМК ТЭК-3	$2,04 \cdot 10^6$	$4,08 \cdot 10^6$	$6,12 \cdot 10^6$
Arcelor Mittal	$2,04 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^6$	$7,64 \cdot 10^6$

Таблица 3. Результаты измерений и расчетов статистических параметров дефектов

Марка стали	Число циклов	N_d	S_s , мм ²	$S_{\text{кольца}}$, мм ²	S_d , %	$S_{\min}$, мм ²	$S_{\max}$, мм ²	S_{av} , мм ²	σ_s , мм ²	ν
NS HE-X	$2,55 \cdot 10^6$	41	1,43	56,71	2,5	0,0109	0,1073	0,0348	0,0234	0,66
	$24 \cdot 10^6$	92	2,61	64,37	4,1	0,0095	0,0941	0,0284	0,0188	0,65
	$94 \cdot 10^6$	377	3,44	65,30	5,3	0,0039	0,0391	0,0091	0,0057	0,62
НТМК ТЭК-3	$2,04 \cdot 10^6$	5	0,48	67,75	0,7	0,0311	0,2603	0,0960	0,0611	0,53
	$4,08 \cdot 10^6$	42	2,65	66,22	4,0	0,0285	0,2835	0,0631	0,0407	0,62
	$6,12 \cdot 10^6$	76	4,31	101,93	4,2	0,0224	0,2199	0,0566	0,0397	0,68
Arcelor Mittal	$2,04 \cdot 10^6$	50	0,49	60,57	0,8	0,0038	0,0374	0,0098	0,0054	0,55
	$5,1 \cdot 10^6$	47	4,57	71,52	6,4	0,0336	0,3287	0,0972	0,0661	0,66
	$7,64 \cdot 10^6$	51	7,53	69,94	10,8	0,0461	0,4296	0,1477	0,1008	0,67

дефекта, среднее квадратическое отклонение и коэффициент вариации. Эти данные приведены в табл. 3, где N_d — число дефектов; S_s — суммарная площадь, занятая дефектами; $S_{\text{кольца}}$ — площадь дорожки (кольца) контакта; S_d — доля дорожки контакта, занятая дефектами; $S_{\min}$ и $S_{\max}$ — минимальная и максимальная площади дефекта; $S_{av} = S_s/N_d$ — средняя площадь дефекта в дорожке контакта; σ_s — среднее квадратическое отклонение; ν — коэффициент вариации. Этих данных достаточно для оценки износостойкости металла.

На рис. 1 представлены плотности распределения износных усталостных трещин P от их площади S (мм²) для трех марок сталей.

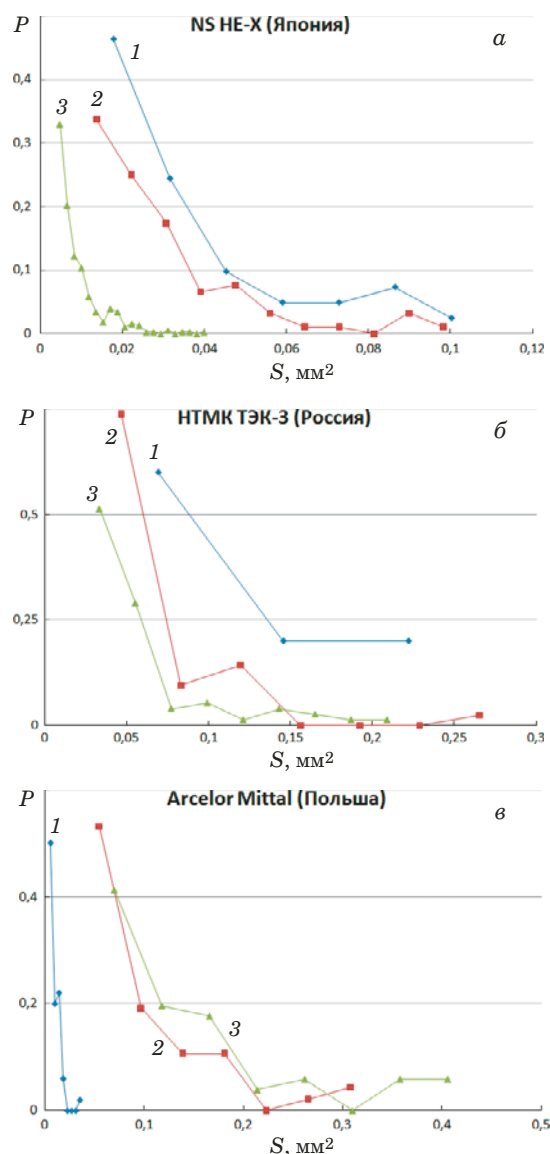
Из табл. 3 видно, что во всех случаях площадь дефектов нарастает с наработкой, равно как и число дефектов. Наблюдается очень большой разброс площадей дефектов — коэффициент вариации составляет около 60 % для всех сталей при любой наработке, что в определенной мере отражает шероховатость поверхности износа. Наибольшее сопротивление износу показывает японская сталь, поскольку у нее самая небольшая площадь $S_{\max}$ дефекта при максимальной наработке, а сумма площадей всех дефектов — наименьшая. Хуже всех выглядит польская сталь — по суммарной, максимальной и средней площадям дефектов.

Отметим такое необъяснимое явление, как заживление дефектов, наблюдающееся в японской и российской сталях [2]. Оно заключается в уменьшении максимальной и средней площадей дефектов с ростом наработки. Можно предположить, что увеличение наработки приводит к нагреву и большим пластическим деформациям, которые заваривают дефекты. Не исключен и эффект от возможного падения нагрузки из-за повышения податливости материала в сочетании с соответствующим изменением жесткости испытательной машины.

Таким образом, из трех рассмотренных сталей наибольшим сопротивлением контактному износу обладает японская сталь, затем следует сталь российского производства и на последнем месте — польского.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ботвина Л. П. Разрушение. Кинетика, механизмы, общие закономерности. — М.: Наука, 2008. — 334 с.
2. Ботвина Л. П., Левин В. П., Жаркова Н. А., Тютин М. Р., Солдатенков А. П., Демина Ю. А. Кинетика накопления повреждений рельсовых перлитных сталей в условиях



Плотности распределения дефектов от их площади для сталей трех марок при разной наработке: 1 – 3 соответствуют наработкам 1 – 3

контактной усталости / Трение и износ. 2016. Т. 37. № 3. С. 309 – 317.

3. Морозов Е. М., Зернин М. В. Контактные задачи механики разрушения. — М.: Машиностроение, 1999. — 544 с.

REFERENCES

1. Botvina L. R. Fracture. Kinetics, mechanisms, general regularities. — Moscow: Nauka, 2008. — 334 p. [in Russian].
2. Botvina L. R., Levin V. P., Zharkova N. A., Tyutin M. R., Soldatenkov A. P., Demin Yu. A. Kinetics of damage accumulation pearlitic rail steel under contact fatigue / Trenie Iznos. 2016. Vol. 37. N 3. P 309 – 317 [in Russian].
3. Morozov E. M., Zernin M. V. A contact problem of fracture mechanics. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1999. — 544 p. [in Russian].

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-74-87

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД СКОРЕЙШЕГО УЛУЧШЕНИЯ ОТКЛИКА

© Владимир Борисович Боков

ЗАО «НПП Автоматика», г. Владимир, Россия; e-mail: vlad.backow@yandex.ru

Статья поступила 21 февраля 2018 г.

Предложен новый статистический метод скорейшего улучшения отклика, основанный на начальном эксперименте, выполняемом по двухуровневому плану, и статистической линейной модели первого порядка с нормированными числовыми факторами и переменными отклика. Факторы для опытов скорейшего улучшения отклика оценивают на основе данных начального эксперимента и нахождения условного экстремума. Для этих факторов определяют доверительные интервалы. Найденные по данным начального эксперимента результаты оценки параметров линейной модели позволяют получить функцию отклика, по которой можно предсказывать отклик в опытах его скорейшего улучшения. Линейную модель предсказания отклика, а также результаты оценки параметров линейной модели для начального эксперимента и факторов для опытов скорейшего улучшения отклика используют при нахождении интервалов предсказаний отклика в этих опытах. Знание интервалов предсказаний отклика в опытах его скорейшего улучшения позволяет обнаружить выходящие за их пределы результаты и найти предельные значения факторов, при которых дальнейшее проведение процедуры скорейшего улучшения отклика становится неэффективным и должен ставиться новый начальный эксперимент.

Ключевые слова: план; эксперимент; метод крутого восхождения; линейная модель; метод множителей Лагранжа.

STATISTICAL METHOD OF STEEPEST IMPROVEMENT OF RESPONSE

© Vladimir B. Bokov

“NPP Automatica” Joint-stock Company, City of Vladimir, Russia; website: www.avtomatica.ru

Submitted February 21, 2018.

A new statistical method for response steepest improvement is proposed. This method is based on an initial experiment performed on two-level factorial design and first-order statistical linear model with coded numerical factors and response variables. The factors for the runs of response steepest improvement are estimated from the data of initial experiment and determination of the conditional extremum. Confidence intervals are determined for those factors. The first-order polynomial response function fitted to the data of the initial experiment makes it possible to predict the response of the runs for response steepest improvement. The linear model of the response prediction, as well as the results of the estimation of the parameters of the linear model for the initial experiment and factors for the experiments of the steepest improvement of the response, are used when finding prediction response intervals in these experiments. Knowledge of the prediction response intervals in the runs of steepest improvement of the response makes it possible to detect the results beyond their limits and to find the limiting values of the factors for which further runs of response steepest improvement become ineffective and a new initial experiment must be carried out.

Keywords: design; experiment; steepest ascent method; linear model; Lagrange multiplier method.

Целью экспериментального исследования может быть нахождение таких условий функционирования некоторого объекта, при которых достигается максимум или минимум его изучаемого отклика. Но если объект исследуется впервые, то ре-

зультаты начального эксперимента находятся обычно далеко от такого оптимума. Поэтому необходима предварительная процедура определения условий его функционирования, при которых отклик приближается к оптимуму. Одна из

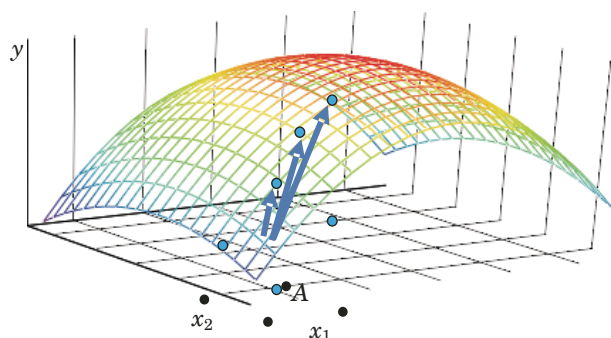


Рис. 1. Графическое изображение процедуры скорейшего улучшения отклика на основе начального эксперимента по плану 2^2

таких процедур состоит в поочередном изменении в эксперименте каждого влияющего на отклик числового фактора [1]. Однако если два числовых фактора устанавливать при пяти значениях, то необходимо провести $5^2 = 25$ опытов, а если изменять четыре фактора, то для пяти их значений потребуется провести $5^4 = 625$ опытов. Меньшее число опытов требуется проводить в процедуре крутого восхождения (спуска) [2], по которой все влияющие на отклик факторы изменяются в опытах одновременно. Назовем ее методом скорейшего улучшения отклика, подразумевая его увеличение или уменьшение. На основе применения этого метода находят такие значения факторов, при которых получаемые в опытах результаты приближаются к оптимуму.

На рис. 1 показан график истинной неизвестной функции $y = f(x_1, x_2)$ — зависимость отклика от двух числовых нормированных факторов — x_1 и x_2 . Цель метода скорейшего улучшения отклика состоит в нахождении таких значений факторов, при которых в проводимых опытах отклик быстро улучшается. В находящейся далеко от оптимума области A эксперимента по плану 2^2 , показанному четырьмя черными точками в двумерном пространстве факторов x_1 и x_2 , ожидается, что полиномиальная линейная модель первого порядка хорошо моделирует зависимость отклика от факторов. Синими точками показаны результаты опытов на графике функции отклика, синими стрелками — направление в сторону увеличения отклика, т.е. его скорейшего улучшения. Опыт с наилучшим откликом может стать центром нового плана первого порядка для проведения начального эксперимента, на основе которого возможно дальнейшее скорейшее улучшение отклика.

Нормированные факторы для опытов скорейшего улучшения отклика зависят от результатов оценки их воздействий на отклик, получаемых на основе данных начального эксперимента. На

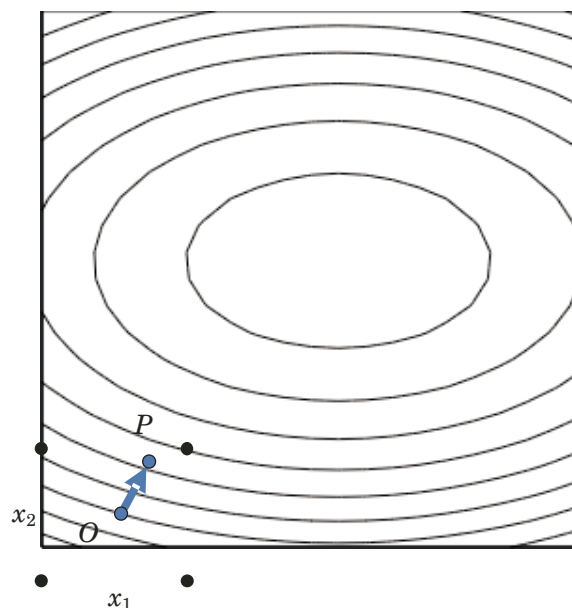


Рис. 2. Контурная диаграмма функции отклика с опытом его скорейшего улучшения в двумерном пространстве нормированных факторов

рис. 2 в двумерном пространстве значений факторов на контурной диаграмме истинной функции отклика можно найти значения факторов для опыта P , проводимого в направлении скорейшего улучшения отклика.

В общем случае начальный эксперимент выполняется в n -мерном пространстве комбинаций значений факторов по двухуровневому полному 2^n или дробному плану разрешающей способности не ниже IV. Данные такого эксперимента позволяют оценить воздействия факторов на отклик независимо от взаимодействий двух и более факторов. Зависимость отклика от нормированных факторов анализируют с использованием линейной модели $y = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}$ первого порядка, для которой справедливы обычные допущения [3, с. 77; 4, с. 138]:

1) математические ожидания $E(\beta_i) = 0$ при $i = 1, 2, \dots, n$, или $E(y_i) = \beta_0 x_{i0} + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_p x_{ip}$;

2) дисперсии $D(\varepsilon_i) = \sigma^2$, или $D(y_i) = \sigma^2$;

3) ковариации $C(\varepsilon_i, \varepsilon_k) = 0$ для всех $i \neq k$, где $k = 1, 2, \dots, n$, или $C(y_i, y_k) = 0$.

Нормирование факторов выполняют по формуле [5, с. 17]

$$x_j = [\xi_j - (\xi_{j+} + \xi_{j-})/2] / (\xi_{j+} - \xi_{j-})/2, \quad (1)$$

где ξ_{j+} и ξ_{j-} соответственно верхний и нижний уровни j -го фактора ($j = 1, 2, \dots, p$) в натуральных единицах измерений.

При двух факторах используют показанный на рис. 2 начальный эксперимент по плану 2^2 ,

имеющему центр O с координатами $x_1 = x_2 = 0$. Данные эксперимента по этому плану позволяют оценить воздействия факторов на отклик и математические ожидания переменных отклика. Координаты показанного синим кружком опыта P — значения факторов x_1 и x_2 , при которых выполнение этого опыта покажет скорейшее улучшение отклика.

Определение значений факторов для опытов скорейшего улучшения отклика обычно выполняют методом градиента [2; 6, с. 60; 7, с. 209; 8, с. 32; 9, с. 79; 10, с. 237]. По нему находят градиент функции отклика φ в виде

$$\nabla\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x_1} \mathbf{i} + \frac{\partial\varphi}{\partial x_2} \mathbf{j} + \dots + \frac{\partial\varphi}{\partial x_p} \mathbf{p}, \quad (2)$$

где $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \dots, \mathbf{p}$ — единичные векторы в направлениях координатных осей. При этом полагают, что функция отклика непрерывна, однозначна и не имеет особых точек.

Функцию отклика получают в результате статистического моделирования зависимости отклика от факторов в локальной области их значений для начального эксперимента. При этом постулируют линейную модель первого порядка

$$y = \beta_0 x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p + \varepsilon, \quad (3)$$

в которой полагают, что фактор x_0 среднего переменных отклика для всех опытов находится на уровне $+1$. Название данного фактора связано с тем, что если модель (3) содержит только его, то для нее в матричном виде $y = \mathbf{1}\beta_0 + \varepsilon$, где $\mathbf{1}$ — вектор из единиц, оценка параметра β_0 методом наименьших квадратов дает $\hat{\beta}_0 = (\mathbf{1}^T \mathbf{1})^{-1} \mathbf{1}^T \mathbf{y} = \bar{y}$. Однако фактор x_0 не является постоянным. Для эксперимента с повторяющимися опытами дисперсионная линейная модель классификации по одному признаку учитывает изменения этого фактора от опыта к опыту [11, с. 235]. В модели (3) эти изменения частично описываются членами с факторами $x_1, x_2, \dots, x_p$, но фактор x_0 модели остается переменным и не входит в план эксперимента. Оценка параметров модели (3) методом наименьших квадратов дает $\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \dots, \hat{\beta}_p$, а оценка математического ожидания переменной отклика —

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 x_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \dots + \hat{\beta}_p x_p. \quad (4)$$

Это выражение представляет используемую в градиентном методе функцию отклика. Поэто-

му действительным градиентом функции отклика является не (2), а

$$\nabla \hat{y} = \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_0} \mathbf{g} + \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} \mathbf{i} + \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} \mathbf{j} + \dots + \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_p} \mathbf{p}, \quad (5)$$

где $\mathbf{g}$ — единичный вектор в направлении координатной оси x_0 .

В градиентном методе считается, что частные производные в (2) равны результатам оценки параметров модели (3) и в опытах скорейшего улучшения отклика факторы нужно изменять пропорционально результатам оценки этих параметров с учетом их знаков. В натуральных единицах измерений величины шагов изменения факторов берут пропорционально произведениям результатов оценки параметров на соответствующие интервалы варьирования факторов [2; 6, с. 60]. Но результаты оценки параметров модели (3) получают в единицах измерений отклика, и их произведения на интервалы варьирования факторов дают величины шагов изменения в единицах измерений, отличных от единиц измерений самих факторов. Следовательно, по градиентному методу при расчете значений факторов для опытов скорейшего улучшения отклика не соблюдается соответствие единиц измерений.

Кроме этого, при расчете значений факторов надо использовать действительный градиент (5) функции отклика и изменять также фактор x_0 . Но последний не подлежит изменению, так как это фактор модели, а не плана эксперимента. Результат $\hat{\beta}_0$ оценки параметра этого фактора для линейных моделей первого порядка обычно много больше остальных, но им в расчете пренебрегают. Поэтому при нахождении значений факторов для опытов скорейшего улучшения отклика использование метода градиента, основанного на функции отклика φ , нельзя считать корректным.

В другой процедуре нахождения значений факторов для опытов скорейшего улучшения отклика используют нормирование результатов оценки параметров модели (3) длиной их вектора [5, с. 191]. При этом β_0 тоже не учитывают и сначала находят длину вектора $[\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2, \dots, \hat{\beta}_p]$ результатов оценки параметров по формуле $\tilde{\beta} = \sqrt{\hat{\beta}_1^2 + \hat{\beta}_2^2 + \dots + \hat{\beta}_p^2}$, а затем каждый результат оценки делят на $\tilde{\beta}$. В итоге получают безразмерный вектор $[\hat{\beta}_1/\tilde{\beta}, \hat{\beta}_2/\tilde{\beta}, \dots, \hat{\beta}_p/\tilde{\beta}]$ единичной длины. Далее считают, что умножение этого вектора, например, на числа 2, 4, 6 и 8 дает значения нормированных факторов для опытов скорейшего улучшения отклика. Эти значения переводят в

натуральные единицы измерений по получаемой из (1) формуле

$$\xi_j = x_j(\xi_{j+} - \xi_{j-})/2 + (\xi_{j+} + \xi_{j-})/2. \quad (6)$$

Однако и в этом случае без учета $\hat{\beta}_0$ нахождение значений факторов для опытов скорейшего улучшения отклика получается некорректным.

Поэтому цель представленного здесь исследования — разработка корректного и статистически обоснованного метода нахождения значений факторов для опытов скорейшего улучшения отклика на основе данных начального эксперимента, проводимого по двухуровневому плану. Кроме того, определены предельные значения факторов, при которых процедура скорейшего улучшения отклика становится неэффективной и для его дальнейшего скорейшего улучшения должен проводиться новый начальный эксперимент.

Оценка факторов для опытов скорейшего улучшения отклика

Для опытов скорейшего улучшения отклика значения факторов корректно находят с использованием функции отклика, содержащей только факторы плана начального эксперимента, т.е. изменяемые в эксперименте. Таковую функцию отклика можно получить путем нормирования переменных отклика этого эксперимента. Нормирование переменных отклика выполняется по формуле

$$\tilde{y}_i = (y_i - \bar{y})/S_y, \quad (7)$$

где $y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$ — усредненное их значение;

$S_y = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$ — интервал варьирования.

При проведении эксперимента по плану 2^2 имеем $n = 4$, а по плану 2^p получаем $n = 2^p$.

После нормирования переменных отклика линейная модель (3) в матричном виде имеет вид

$$\tilde{\mathbf{y}} = \mathbf{X}\tilde{\boldsymbol{\beta}} + \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}. \quad (8)$$

Для нее остаются справедливы обычные допущения, так как нормирование переменных отклика выполняется линейным преобразованием. Вектор $\tilde{\boldsymbol{\beta}}$ параметров оценивается методом наименьших квадратов по формуле

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \tilde{\mathbf{y}}, \quad (9)$$

где $\mathbf{X}$ — матрица модели; $\tilde{\mathbf{y}}$ — вектор нормированных переменных отклика.

С использованием результата оценки параметров модели (8) можно оценивать математические ожидания нормированных переменных отклика по формуле

$$\hat{\tilde{y}} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_p x_p, \quad (10)$$

так как при нормированных переменных отклика $b_0 = 0$. Это результат того, что первый столбец матрицы $\mathbf{X}$ состоит из единиц и произведение $\mathbf{1}^T \tilde{\mathbf{y}} = \frac{1}{S_y} \left(\sum_{i=1}^n y_i - n\bar{y} \right)$, а $\mathbf{1}^T \mathbf{1} = n$. Поэтому

$$\text{му в силу (9) } b_0 = \frac{1}{n} \mathbf{1}^T \tilde{\mathbf{y}} = \frac{1}{S_y} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i - \bar{y} \right) = 0.$$

В отличие от элементов вектора оценки параметров модели (3) для модели (8) элементы вектора $\mathbf{b}$ становятся безразмерными, как и нормированные факторы. Поэтому функция отклика (10) пригодна для метода градиента. Но расчет значений факторов пошаговым изменением не позволяет их оценивать.

Для опытов скорейшего улучшения отклика факторы можно оценивать путем нахождения условного экстремума с использованием функции (10). Для достижения условного экстремума (см. рис. 2) нужно перейти из точки O в находящуюся от нее на расстоянии r точку P , где достигается скорейшее улучшение отклика. Точка O имеет координаты $x_1 = x_2 = 0$ и является центром ортогонального базиса двумерного евклидова пространства. В силу (10) отклик в этой точке $\hat{\tilde{y}}_0 = 0$, а в точке P отклик $\hat{\tilde{y}} = b_1 x_1 + b_2 x_2$. Поскольку расстояние между O и P равно r , то по теореме Пифагора имеем $x_1^2 + x_2^2 = r^2$. Аналогично для p -мерного евклидова пространства с ортогональным базисом в точке O , имеющей координаты $x_1 = x_2 = \dots = x_p = 0$, расстояние между O и P также равно r и получаем $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_p^2 = \mathbf{x}^T \mathbf{x} = r^2$, где вектор $\mathbf{x}^T = [x_1, x_2, \dots, x_p]$.

При ограничении $\mathbf{x}^T \mathbf{x} = r^2$ для скорейшего улучшения отклика необходимо, чтобы разность $|\hat{\tilde{y}} - \hat{\tilde{y}}_0| = |\mathbf{b}_1^T \mathbf{x}|$, где $\mathbf{b}_1^T = [b_1, b_2, \dots, b_p]$ была максимальной. Задача оптимизации с ограничением решается методом множителей Лагранжа. Если $\mathbf{x}$ — вектор переменных и λ — множитель Лагранжа, то функция Лагранжа записывается в виде

$$L(\mathbf{x}, \lambda) = \mathbf{b}_1^T \mathbf{x} + \lambda(\mathbf{x}^T \mathbf{x} - r^2). \quad (11)$$

Частная производная этой функции по вектору $\mathbf{x}$

$$\partial L(\mathbf{x}, \lambda) / \partial \mathbf{x} = \mathbf{b}_1 + 2\lambda \mathbf{x}. \quad (12)$$

Приравнивая эту производную нулевому вектору и решая полученное уравнение относительно $\mathbf{x}$, получаем вектор оценки нормированных факторов

$$\hat{\mathbf{x}} = -\mathbf{b}_1/(2\lambda). \quad (13)$$

Здесь коэффициент $a = -1/(2\lambda)$, и факторы для опыта P оцениваются по формуле

$$\hat{\mathbf{x}} = a\mathbf{b}_1. \quad (14)$$

В ней используется вектор $\mathbf{b}_1$ оценки параметров, а поэтому по этой формуле получаем оценку нормированных факторов.

Выбор действительного числа a просто определяет расстояние от центра O плана, на котором находится опыт P скорейшего улучшения отклика в пространстве значений нормированных факторов. Факторы для опытов скорейшего улучшения отклика оценивают умножением соответствующих элементов вектора $\mathbf{b}$ на действительные числа a . Таким образом, нормированные факторы для этих опытов оценивают с использованием элементов вектора $\mathbf{b}$, полученного на основе данных начального эксперимента по двухуровневому плану.

Проведение опытов скорейшего улучшения отклика требует знания для них факторов в натуральных единицах измерений, и для этого элементы вектора $\hat{\mathbf{x}}$ пересчитывают в натуральные единицы измерений. В силу (6) для пересчета используют выражения

$$\hat{\xi}_1 = \xi_{10} + \hat{x}_1 S_1, \quad \hat{\xi}_2 = \xi_{20} + \hat{x}_2 S_2, \quad \dots,$$

$$\hat{\xi}_p = \xi_{p0} + \hat{x}_p S_p, \quad (15)$$

где $S_1 = (\xi_{1+} - \xi_{1-})/2$, $S_2 = (\xi_{2+} - \xi_{2-})/2$, ..., $S_p = (\xi_{p+} - \xi_{p-})/2$ — интервалы варьирования факторов; $\xi_{10} = (\xi_{1+} + \xi_{1-})/2$, $\xi_{20} = (\xi_{2+} + \xi_{2-})/2$, ..., $\xi_{p0} = (\xi_{p+} + \xi_{p-})/2$ — их основные уровни.

При этом необходимо учитывать происходящее увеличение или уменьшение отклика. Беря вторую производную от функции $L(\mathbf{x}, \lambda)$ по $\mathbf{x}$, получаем

$$\partial^2 L(\mathbf{x}, \lambda)/(\partial \mathbf{x} \partial \mathbf{x}) = 2\lambda.$$

Если λ отрицательное число, то функция $L(\mathbf{x}, \lambda)$ имеет максимум и коэффициент $a = -1/(2\lambda)$ получается положительным числом, а если λ положительное число, то функция $L(\mathbf{x}, \lambda)$ имеет минимум и a получается отрицательным числом. Но беря действительные числа a всегда положи-

тельными, в случае увеличения отклика в расчете необходимо использовать формулы

$$\begin{aligned} \hat{\xi}_1 &= \xi_{10} + ab_1 S_1, \quad \hat{\xi}_2 = \xi_{20} + ab_2 S_2, \quad \dots, \\ \hat{\xi}_p &= \xi_{p0} + ab_p S_p, \end{aligned} \quad (16)$$

а в случае уменьшения отклика — формулы

$$\begin{aligned} \hat{\xi}_1 &= \xi_{10} - ab_1 S_1, \quad \hat{\xi}_2 = \xi_{20} - ab_2 S_2, \quad \dots, \\ \hat{\xi}_p &= \xi_{p0} - ab_p S_p. \end{aligned} \quad (17)$$

Предложенную оценку факторов для опытов скорейшего улучшения отклика можно использовать для конкретного числа факторов, например двух, простым исключением остальных. Полученные результаты оценки факторов могут несколько отличаться от тех, что устанавливают в реальных опытах скорейшего улучшения отклика, например, из-за технологических ограничений.

Однако если в этих опытах факторы устанавливают точно с полученными по формуле (14) нормированными значениями, то подставляя их в (10) вместо $x_1, x_2, \dots, x_p$, можно предсказать результаты оценки математических ожиданий нормированных переменных отклика в опытах его скорейшего улучшения по формуле

$$\hat{y}_a = b_1 \hat{x}_1 + b_2 \hat{x}_2 + \dots + b_p \hat{x}_p = a\mathbf{b}^T \mathbf{b}.$$

Затем их в силу (7) можно преобразовать в натуральные единицы измерений по формуле

$$y_a = \bar{y} + S_y \hat{y}_a. \quad (18)$$

Таким образом, с помощью функции (10) можно предсказывать отклик в опытах его скорейшего улучшения.

Из формул (16) и (17) видно, что оценка факторов для опытов скорейшего улучшения отклика зависит от выбираемых основных уровней и интервалов варьирования факторов плана начального эксперимента. И если этот эксперимент проводить при других основных уровнях и интервалах варьирования факторов, чем в области A (см. рис. 1), то по новым данным получится другой результат оценки параметров модели (8). Для одного и того же объекта и максимума на рис. 1 этот эксперимент будет располагаться в другой области. Направление проведения опытов скорейшего улучшения отклика и результат оценки факторов для них будут отличаться от тех, что для эксперимента в области A . Поэтому направление проведения опытов скорейшего улучшения отклика и факторы для этих опытов

определяются условиями проводимого начального эксперимента, т.е. выбором основных уровней и интервалов варьирования факторов его плана.

Доверительные интервалы факторов в опытах скорейшего улучшения отклика

Направление скорейшего улучшения отклика определяется направляющими косинусами, и с использованием результатов оценки параметров модели (3) находится доверительная область этого направления в виде допустимых косинусов векторов направления [5, с. 194 – 197; 10, с. 247 – 250]. Эта область не выражается через факторы опытов скорейшего улучшения отклика и имеет малый практический интерес. Однако выполняемая по формулам (16) и (17) оценка этих факторов дает возможность найти их доверительные интервалы.

Совместная доверительная область факторов для опытов скорейшего улучшения отклика находится с использованием выполняемой по формулам (16) и (17) оценки факторов для ряда чисел a . В матричном виде формулы (16) и (17) записываются так:

$$\hat{\xi} = \xi_0 + a\mathbf{D}\mathbf{b}_1 \text{ и } \hat{\xi} = \xi_0 - a\mathbf{D}\mathbf{b}_1, \quad (19)$$

$$\text{где } D = \begin{bmatrix} S_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & S_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & S_p \end{bmatrix} \text{ и } \xi_0 = [\xi_{10} \ \xi_{20} \ \dots \ \xi_{p0}].$$

В них вектор $\mathbf{b}_1$ содержит результаты оценки всех параметров модели (8), за исключением $\tilde{\beta}_0$, оценка которого дает $b_0 = 0$. Поэтому фактор x_0 из модели (8) можно исключить и записать ее в виде

$$\tilde{\mathbf{y}} = \mathbf{X}_1 \tilde{\beta}_1 + \tilde{\varepsilon}, \quad (20)$$

где вектор $\tilde{\beta}_1$ содержит все элементы вектора $\tilde{\beta}$, за исключением $\tilde{\beta}_0$, а $\mathbf{X}_1$ — матрица полного 2^p или дробного двухуровневого плана. В случае если в (19) вектор $\mathbf{b}_1$ оценки параметров модели (20) заменить вектором $\tilde{\beta}_1$ ее параметров, то эти формулы принимают вид

$$\xi = \xi_0 + a\mathbf{D}\tilde{\beta}_1 \text{ и } \xi = \xi_0 - a\mathbf{D}\tilde{\beta}_1, \quad (21)$$

где ξ — вектор факторов в опыте скорейшего улучшения отклика, соответствующем числу a . По-другому эти формулы можно получить таким же образом, как формулы (19), с использованием функции $E(\tilde{\mathbf{y}}) = \tilde{\beta}_1 x_1 + \tilde{\beta}_2 x_2 + \dots + \tilde{\beta}_p x_p$ модели (20), а не (10).

Теперь если из выражений (19) вычесть соответствующие выражения (21), то получаем $\hat{\xi} - \xi = a\mathbf{D}(\mathbf{b}_1 - \tilde{\beta}_1)$ и $\hat{\xi} - \xi = -a\mathbf{D}(\mathbf{b}_1 - \tilde{\beta}_1)$, а после их преобразований —

$$(\mathbf{b}_1 - \tilde{\beta}_1) = \mathbf{D}^{-1}(\hat{\xi} - \xi)/a$$

$$\text{и } (\mathbf{b}_1 - \tilde{\beta}_1) = -\mathbf{D}^{-1}(\hat{\xi} - \xi)/a. \quad (22)$$

Эти формулы содержат вектор $\mathbf{b}_1$ оценки параметров модели (20). А если вектор $\tilde{\mathbf{y}}$ нормированных переменных отклика этой модели имеет нормальное распределение $N_n(\mathbf{X}_1 \tilde{\beta}_1, \sigma^2 \mathbf{I})$, то для элементов вектора $\tilde{\beta}_1$ их $100(1 - \alpha)$ %-ная совместная доверительная область состоит из всех их значений, удовлетворяющих неравенству [4, с. 210]

$$(\mathbf{b}_1 - \tilde{\beta}_1)^T \mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1 (\mathbf{b}_1 - \tilde{\beta}_1) \leq ps^2 F_{кр}, \quad (23)$$

где $F_{кр}$ — критическое значение случайной переменной с распределением $F(p, n - p)$ и интегральной вероятностью $1 - \alpha$ на интервале от 0 до $F_{кр}$; p — число факторов модели (20); s^2 — выборочная дисперсия. Подставляя в (23) вместо $(\mathbf{b}_1 - \tilde{\beta}_1)$ его выражения из (22), получаем

$$(\hat{\xi} - \xi)^T \mathbf{D}^{-1} \mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1 \mathbf{D}^{-1} (\hat{\xi} - \xi) \leq a^2 ps^2 F_{кр}. \quad (24)$$

Для ряда чисел a все удовлетворяющие этому неравенству значения элементов вектора ξ образуют $100(1 - \alpha)$ %-ную совместную доверительную область.

Эту доверительную область в трех измерениях можно представить только для двух факторов и изменяющегося a . При числе факторов больше двух использование выражения (24) для анализа становится затруднительным и лучше рассматривать доверительные интервалы для каждого фактора.

Как и в случае доверительной области, подставив в формулы (16) и (17) вместо результатов оценки параметров модели (20) сами параметры, имеем

$$\xi_1 = \xi_{10} + aS_1 \tilde{\beta}_1, \ \xi_2 = \xi_{20} + aS_2 \tilde{\beta}_2, \ \dots,$$

$$\xi_p = \xi_{p0} + aS_p \tilde{\beta}_p, \quad (25)$$

$$\xi_1 = \xi_{10} - aS_1 \tilde{\beta}_1, \ \xi_2 = \xi_{20} - aS_2 \tilde{\beta}_2, \ \dots,$$

$$\xi_p = \xi_{p0} - aS_p \tilde{\beta}_p. \quad (26)$$

Далее, вычитая соответственно (25) из (16) и (26) из (17), получаем

$$\hat{\xi}_1 - \xi_1 = aS_1(b_1 - \tilde{\beta}_1), \hat{\xi}_2 - \xi_2 = aS_2(b_2 - \tilde{\beta}_2), \dots,$$

$$\hat{\xi}_p - \xi_p = aS_p(b_p - \tilde{\beta}_p),$$

$$\hat{\xi}_1 - \xi_1 = -aS_1(b_1 - \tilde{\xi}_1), \hat{\xi}_2 - \xi_2 = -aS_2(b_2 - \tilde{\beta}_2), \dots,$$

$$\hat{\xi}_p - \xi_p = -aS_p(b_p - \tilde{\beta}_p),$$

а после их преобразований —

$$b_1 - \tilde{\beta}_1 = (\hat{\xi}_1 - \xi_1)/(aS_1), b_2 - \tilde{\beta}_2 = (\hat{\xi}_2 - \xi_2)/(aS_2), \dots,$$

$$b_p - \tilde{\beta}_p = (\hat{\xi}_p - \xi_p)/(aS_p), \quad (27)$$

$$b_1 - \tilde{\beta}_1 = -(\hat{\xi}_1 - \xi_1)/(aS_1), b_2 - \tilde{\beta}_2 = -(\hat{\xi}_2 - \xi_2)/(aS_2), \dots,$$

$$b_p - \tilde{\beta}_p = -(\hat{\xi}_p - \xi_p)/(aS_p). \quad (28)$$

Статистики $(b_j - \tilde{\beta}_j)/(s\sqrt{g_{jj}})$, где s — выборочное стандартное отклонение и g_{jj} — j -й диагональный элемент матрицы $(\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1}$, имеют центральное распределение t [4, с. 210]. Считая, что вероятность

$$Pr \left[-t_{\alpha/2}(n-p) \leq \frac{b_j - \tilde{\beta}_j}{s\sqrt{g_{jj}}} \leq t_{\alpha/2}(n-p) \right] = 1 - \alpha,$$

где $-t_{\alpha/2}(n-p)$ и $t_{\alpha/2}(n-p)$ — критические значения распределения $t(n-p)$, и подставляя вместо $(b_j - \tilde{\beta}_j)$ их выражения из (27) и (28), получаем

$$Pr \left[-t_{\alpha/2}(n-p) \leq \frac{\hat{\xi}_j - \xi_j}{aS_j s \sqrt{g_{jj}}} \leq t_{\alpha/2}(n-p) \right] = 1 - \alpha,$$

$$Pr \left[-t_{\alpha/2}(n-p) \leq -\frac{\hat{\xi}_j - \xi_j}{aS_j s \sqrt{g_{jj}}} \leq t_{\alpha/2}(n-p) \right] = 1 - \alpha,$$

а после преобразований в квадратных скобках —

$$Pr[\hat{\xi}_j - aS_j s \sqrt{g_{jj}} t_{\alpha/2}(n-p) \leq \xi_j \leq$$

$$\leq \hat{\xi}_j + aS_j s \sqrt{g_{jj}} t_{\alpha/2}(n-p)] = 1 - \alpha,$$

$$Pr[\hat{\xi}_j - aS_j s \sqrt{g_{jj}} t_{\alpha/2}(n-p) \leq \xi_j \leq$$

$$\leq \hat{\xi}_j + aS_j s \sqrt{g_{jj}} t_{\alpha/2}(n-p)] = 1 - \alpha.$$

Следовательно, $100(1 - \alpha)$ %-ный доверительный интервал для фактора ξ_j находится по формуле

муле $\hat{\xi}_j \pm aS_j s \sqrt{g_{jj}} t_{\alpha/2}(n-p)$ или с учетом (16) и (17) — соответственно по формулам

$$\xi_{j0} + aS_j [b_j \pm s \sqrt{g_{jj}} t_{\alpha/2}(n-p)], \quad (29)$$

$$\xi_{j0} - aS_j [b_j \pm s \sqrt{g_{jj}} t_{\alpha/2}(n-p)]. \quad (30)$$

Формулы (29) и (30) позволяют рассчитывать доверительные интервалы факторов для опытов скорейшего улучшения отклика соответственно при его увеличении и уменьшении.

Интервалы предсказаний отклика в опытах его скорейшего улучшения

С использованием линейной модели (20) можно находить интервалы предсказаний переменных отклика в опытах его скорейшего улучшения. Пусть строка $\hat{\mathbf{x}}_{ac} = [ab_1, ab_2, \dots, ab_p] = a[b_1, b_2, \dots, b_p]$ представляет результат оценки факторов $x_1, x_2, \dots, x_p$ для некоторого опыта (a) скорейшего улучшения отклика. Строка $\hat{\mathbf{x}}_{ac}$ не является одной из строк матрицы $\mathbf{X}_1$ модели (20), но если при некотором a элементы этой строки будут сильно отличаться от элементов соответствующих столбцов матрицы $\mathbf{X}_1$, то предсказание может сильно отличаться от наблюдаемого отклика в этом опыте.

Для предсказания нормированной переменной $\tilde{y}_a$ отклика в опыте его скорейшего улучшения, соответствующей строке $\hat{\mathbf{x}}_{ac}$ оценки факторов, можно использовать линейную модель

$$\tilde{y}_a = \hat{\mathbf{x}}_{ac} \tilde{\beta}_1 + \tilde{\varepsilon},$$

для которой справедливы обычные допущения. Предсказываемое значение переменной $\tilde{y}_a$ находится по формуле $\hat{\tilde{y}}_a = \hat{\mathbf{x}}_{ac} \mathbf{b}_1 = a\mathbf{b}_1^T \mathbf{b}_1$, что является также результатом оценки математического ожидания $E(\tilde{\mathbf{y}}_a) = \hat{\mathbf{x}}_{ac} \tilde{\beta}_1$. Случайные величины $\tilde{y}_a$ и $\hat{\tilde{y}}_a$ независимы, так как предсказываемая нормированная переменная $\tilde{y}_a$ считается независимой от n наблюдаемых нормированных переменных отклика начального эксперимента, используемых для получения результата $\hat{\tilde{y}}_a$ оценки. С учетом этого дисперсия разности $\tilde{y}_a - \hat{\tilde{y}}_a$ находится в виде

$$D(\tilde{y}_a - \hat{\tilde{y}}_a) = D(\tilde{y}_a - \hat{\mathbf{x}}_{ac} \mathbf{b}_1) = D(\hat{\mathbf{x}}_{ac} \tilde{\beta}_1 + \varepsilon - \hat{\mathbf{x}}_{ac} \mathbf{b}_1).$$

А так как $\hat{\mathbf{x}}_{ac} \tilde{\beta}_1$ считается постоянной и $\mathbf{b}_1 = (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \mathbf{X}_1^T \tilde{\mathbf{y}}$, то

$$D(\tilde{y}_a - \hat{\tilde{y}}_a) = D(\varepsilon) + D(\hat{\mathbf{x}}_{ac} \mathbf{b}_1) =$$

$$= \sigma^2 + \sigma^2 \hat{\mathbf{x}}_{ac} (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \hat{\mathbf{x}}_{ac}^T =$$

$$= \sigma^2 [1 + \hat{\mathbf{x}}_{ac} (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \hat{\mathbf{x}}_{ac}^T],$$

что можно оценить выражением $s^2 [1 + \hat{\mathbf{x}}_{ac} (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \hat{\mathbf{x}}_{ac}^T]$ [3, с. 91].

Разность $\tilde{y}_a - \hat{y}_a$ имеет математическое ожидание

$$E(\tilde{y}_a - \hat{y}_a) = E(\hat{\mathbf{x}}_{ac} \tilde{\beta}_1 + \varepsilon - \hat{\mathbf{x}}_{ac} \mathbf{b}_1) = 0,$$

так как $E(\varepsilon) = 0$ и $E(\mathbf{b}_1) = \tilde{\beta}_1$, а результат s^2 оценки дисперсии не зависит от $\tilde{y}_a$ и $\hat{y}_a = \hat{\mathbf{x}}_{ac} \mathbf{b}_1$. Таким образом, имеющая распределение t с $(n-p)$ степенями свободы статистика t_y получается в виде [4, с. 213]

$$t_y = \frac{\tilde{y}_a - \hat{y}_a - 0}{s \sqrt{1 + \hat{\mathbf{x}}_{ac} (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \hat{\mathbf{x}}_{ac}^T}}.$$

Значения этой статистики с вероятностью $1 - \alpha$ находятся в интервале между критическими значениями $-t_{\alpha/2}(n-p)$ и $t_{\alpha/2}(n-p)$ распределения $t(n-p)$, что можно записать как

$$Pr \left[-t_{\alpha/2}(n-p) \leq \frac{\tilde{y}_a - \hat{y}_a}{s \sqrt{1 + \hat{\mathbf{x}}_{ac} (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \hat{\mathbf{x}}_{ac}^T}} \leq t_{\alpha/2}(n-p) \right] = 1 - \alpha.$$

Чтобы получить $100(1 - \alpha)\%$ -ный интервал предсказаний переменной $\tilde{y}_a$, преобразуем неравенства в квадратных скобках к виду

$$\begin{aligned} \hat{y}_a - s \sqrt{1 + \hat{\mathbf{x}}_{ac} (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \hat{\mathbf{x}}_{ac}^T} t_{\alpha/2}(n-p) &\leq \\ \leq \tilde{y}_a &\leq \hat{y}_a + s \sqrt{1 + \hat{\mathbf{x}}_{ac} (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \hat{\mathbf{x}}_{ac}^T} t_{\alpha/2}(n-p) \end{aligned}$$

и, учитывая, что $\hat{y}_a = \hat{\mathbf{x}}_{ac} \mathbf{b}_1 = a \mathbf{b}_1^T \mathbf{b}_1$, получаем формулу расчета этого интервала

$$\hat{\mathbf{x}}_{ac} \mathbf{b}_1 \pm s \sqrt{1 + \hat{\mathbf{x}}_{ac} (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \hat{\mathbf{x}}_{ac}^T} t_{\alpha/2}(n-p) \quad (31)$$

или

$$a \mathbf{b}_1^T \mathbf{b}_1 \pm s \sqrt{1 + a^2 \mathbf{b}_1^T (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \mathbf{b}_1} t_{\alpha/2}(n-p).$$

Заметим, что доверительная вероятность $1 - \alpha$ для конкретного интервала предсказаний имеет место только для одного набора элементов строки $\hat{\mathbf{x}}_{ac}$. Поэтому для результата каждого опыта скорейшего улучшения отклика будет свой интервал предсказаний.

Для получения интервала предсказаний в натуральных единицах измерений необходимо пре-

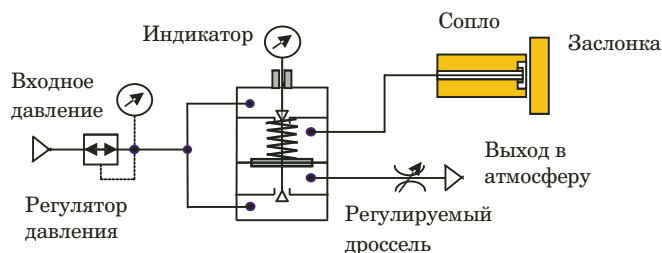


Рис. 3. Схема пневматического преобразователя линейных перемещений

образовать нормированную переменную отклика в натуральные единицы измерений по формуле (18). А если в эту формулу вместо $\hat{y}_a$ подставить (31), то выражение для расчета интервалов предсказаний отклика в опытах его скорейшего улучшения получается в виде

$$\begin{aligned} \bar{y} + S_y [\hat{\mathbf{x}}_{ac} \mathbf{b}_1 \pm \\ \pm s \sqrt{1 + \hat{\mathbf{x}}_{ac} (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \hat{\mathbf{x}}_{ac}^T} t_{\alpha/2}(n-p)] \end{aligned} \quad (32)$$

или

$$\bar{y} + S_y [a \mathbf{b}_1^T \mathbf{b}_1 \pm s \sqrt{1 + a^2 \mathbf{b}_1^T (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \mathbf{b}_1} t_{\alpha/2}(n-p)].$$

Здесь, как и при расчете доверительных интервалов факторов, если отклик увеличивается, то строка $\hat{\mathbf{x}}_{ac}$ берется с положительным знаком, а если уменьшается, то с отрицательным, и формула (32) принимает вид

$$\begin{aligned} \bar{y} - S_y [\hat{\mathbf{x}}_{ac} \mathbf{b}_1 \pm \\ \pm s \sqrt{1 + \hat{\mathbf{x}}_{ac} (\mathbf{X}_1^T \mathbf{X}_1)^{-1} \hat{\mathbf{x}}_{ac}^T} t_{\alpha/2}(n-p)] \end{aligned} \quad (33)$$

Использование метода скорейшего улучшения отклика

Использование метода скорейшего улучшения отклика рассмотрим на примере экспериментального исследования быстродействия пневматического преобразователя линейных перемещений (рис. 3) [12]. В нем сжатый воздух сначала проходит через регулятор давления, а затем течет по двум каналам. В нижнем канале воздух входит в камеру противодействия через переменный входной дроссель с коническим клапаном и выходит в атмосферу через регулируемый дроссель установки нулевой позиции штока. В верхнем канале сжатый воздух входит в рабочую камеру через переменный дроссель с коническим клапаном и выходит в атмосферу через дроссель сопло-заслонка. Разделяет две камеры очень гибкая мембрана с жестким центром. Мембрана соединена с коническими клапанами на штоке че-

Для рассматриваемого эксперимента эта модель постулируется в виде

$$\tilde{\mathbf{y}} = \mathbf{C}\mathbf{X}\tilde{\boldsymbol{\beta}} + \tilde{\boldsymbol{\beta}}, \quad (34)$$

где матрица модели $\mathbf{X} = [\mathbf{1} \ \mathbf{X}_1]$, $\mathbf{X}_1$ — матрица плана 2_{IV}^{7-3} ; $\tilde{\boldsymbol{\beta}}^T = [\tilde{\beta}_0, \tilde{\beta}_1, \tilde{\beta}_2, \tilde{\beta}_3, \tilde{\beta}_4, \tilde{\beta}_5, \tilde{\beta}_6, \tilde{\beta}_7]$ — вектор параметров модели; матрица $\mathbf{C} = [\mathbf{I}_n \ \mathbf{I}_n]$; $\mathbf{I}_n$ — единичная матрица ранга $n = 16$. Переменные отклика векторов $\mathbf{y}_1$ и $\mathbf{y}_2$ нормировались по формуле (7), и вектор нормированных переменных отклика

$$\tilde{\mathbf{y}}^T = [-0,992 \ 1,514 \ 0,679 \ 0,261 \ -0,574 \ -1,827$$

$$\ -0,157 \ 1,514 \ -0,157 \ -2,245 \ -0,574 \ 0,261 \ -0,574$$

$$\ 1,514 \ 0,679 \ -0,157 \ -0,574 \ 1,096 \ 0,261 \ -0,574$$

$$\ 0,261 \ -1,827 \ -0,157 \ 1,514 \ 0,261 \ -1,409 \ -0,157$$

$$\ 0,261 \ -0,157 \ 1,514 \ 1,096 \ -0,574].$$

Вектор оценки параметров модели (34) найден методом наименьших квадратов [13] по формуле $\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{C}^T\tilde{\mathbf{y}}/2$ в виде

$$\mathbf{b}^T = [0 \ 0,130 \ 0,130 \ -0,313$$

$$\ 0,078 \ -0,209 \ 0,365 \ 0,731].$$

Сумма квадратов остатков при модели (34) получена из выражения

$$S_E = \tilde{\mathbf{y}}^T [\mathbf{I}_m - \mathbf{C}\mathbf{X}(\mathbf{X}^T\mathbf{C}^T\mathbf{C}\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{C}^T]\tilde{\mathbf{y}},$$

и дисперсия оценена по формуле $s^2 = S_E/(m - p)$, где $(m - p)$ — ранг матрицы $\mathbf{I} - \mathbf{C}\mathbf{X}(\mathbf{X}^T\mathbf{C}^T\mathbf{C}\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{C}^T$. Отсюда результат оценки дисперсии $s^2 = 0,193$. Для матрицы $(\mathbf{X}^T\mathbf{C}^T\mathbf{C}\mathbf{X})^{-1}$ все диагональные элементы $g_{jj} = 1/32$. Результат оценки дисперсии элементов вектора $\mathbf{b}$ — $g_{jj}s^2 = 6,022 \cdot 10^{-3}$, а корень квадратный из него равен $\pm 0,078$ и является стандартной ошибкой оценки параметров модели (34).

Результаты оценки параметров с их стандартными ошибками можно записать так: $b_1 = 0,130 \pm 0,078$; $b_2 = 0,130 \pm 0,078$; $b_3 = -0,313 \pm 0,078$; $b_4 = 0,078 \pm 0,078$; $b_5 = -0,209 \pm 0,078$; $b_6 = 0,365 \pm 0,078$; $b_7 = 0,731 \pm 0,078$. Отсюда

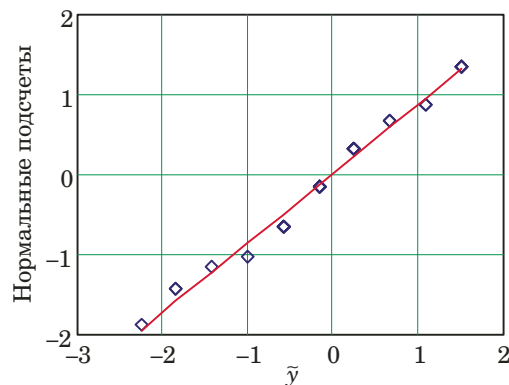


Рис. 4. График кумулятивных вероятностей распределения элементов вектора $\tilde{\mathbf{y}}$, где нормальные подсчеты являются шкалой стандартных отклонений от среднего

видно, что b_4 равно стандартной ошибке, а b_1 и b_2 меньше удвоенной стандартной ошибки. Поэтому воздействия факторов x_1 , x_2 и x_4 можно отнести к шуму и эти факторы исключить из процедуры скорейшего улучшения отклика.

Следовательно, в данном случае модель (20) принимает вид

$$\tilde{\mathbf{y}} = \mathbf{X}^* \tilde{\boldsymbol{\beta}}_1 + \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}, \quad (35)$$

где $\mathbf{X}^* = \mathbf{C}\mathbf{X}_1$, $\mathbf{X}_1$ — матрица плана 2_{IV}^{7-3} уровней оставшихся факторов без столбцов уровней факторов x_1 , x_2 и x_4 , а вектор параметров модели $\tilde{\boldsymbol{\beta}}_1^T = [\tilde{\beta}_3, \tilde{\beta}_5, \tilde{\beta}_6, \tilde{\beta}_7]$. Таким образом, процедура скорейшего улучшения отклика строится на основе модели (35) с четырьмя факторами. Но для этого необходимо проверить ее значимость.

Статистическую проверку значимости модели выполняют на основе допущения, что нормированные переменные отклика распределены по нормальному закону. Справедливость этого допущения оценивают по графику кумулятивных вероятностей распределения нормированных элементов вектора $\tilde{\mathbf{y}}$ [13]. Для рассматриваемого эксперимента этот график показан на рис. 4. На нем все элементы вектора $\tilde{\mathbf{y}}$ находятся близко к прямой линии. Поэтому можно уверенно допустить, что они распределены по нормальному закону.

Статистическая проверка значимости модели (35) состоит в проверке гипотезы $H_0: \tilde{\beta}_1 = 0$ с ис-

Таблица 3. Расчет статистики F_R для проверки гипотезы $H_0: \tilde{\beta}_1 = 0$

Источники вариации	Суммы квадратов	Степени свободы	Средние квадратичные	Статистика проверки F_R
Регрессия	$S_R = 25,896$	$p = 4$	$S_R/p = 6,474$	$\frac{S_{Rc}/p}{S_E/(m-p)} = 29,70$
Остатки	$S_E = 6,104$	$m - p = 28$	$S_E/(m - p) = 0,218$	
Итого	$S_T = 32,000$	$m = 32$		

пользованием статистики, имеющей распределение F и вычисляемой по формуле [4, с. 185]

$$F_R = \frac{S_R/p}{S_E/(m-p)}, \quad (36)$$

где сумма квадратов остатков $S_E = \tilde{\mathbf{y}}^T (\mathbf{I}_m - \mathbf{X}^* (\mathbf{X}^{*T} \mathbf{X}^*)^{-1} \mathbf{X}^{*T}) \tilde{\mathbf{y}}$ и получаемая в результате регрессии сумма квадратов $S_R = \tilde{\mathbf{y}}^T \mathbf{X}^* (\mathbf{X}^{*T} \mathbf{X}^*)^{-1} \mathbf{X}^{*T} \tilde{\mathbf{y}}$, а p и $(m-p)$ соответственно ранги матриц $\mathbf{X}^* (\mathbf{X}^{*T} \mathbf{X}^*)^{-1} \mathbf{X}^{*T}$ и $\mathbf{I}_m - \mathbf{X}^* (\mathbf{X}^{*T} \mathbf{X}^*)^{-1} \mathbf{X}^{*T}$.

Расчет статистики F_R сведен в табл. 3. Проверка гипотезы $H_0: \beta_1 = 0$ по статистике F_R показывает, что полученное значение $F_R = 29,70$ больше критического $F_{кр} = 2,714$ случайной переменной, имеющей центральное распределение $F(4,28)$ и интегральную вероятность 0,95 на интервале от 0 до $F_{кр}$. Поэтому гипотеза $H_0: \beta_1 = 0$ ложна и модель (35) значима. Для адекватной оценки функции этой модели рекомендуется, чтобы статистика F_R превосходила критическое значение $F_{кр}$ по крайней мере в 10 раз [5, с. 281]. В данном случае F_R превосходит $F_{кр}$ более чем в 10 раз, поэтому в результате оценки параметров модели (35) оценка ее функции отклика получается адекватной.

Проверка адекватности самой модели (35) выполняется для эксперимента с повторяемыми опытами [13]. Расчет статистики F_{LF} неадекватности сведен в табл. 4. И если уровень значимости α для этой проверки выбрать равным 0,01, то статистика F_{LF} получается меньше критического значения $[F_{LF} = 3,333 < F_{0,01}(12, 16) = 3,553]$. Поэтому линейную модель (35) можно считать статистически адекватной.

В процедуре скорейшего улучшения отклика используется только функция отклика модели

(35). Поэтому для успешного ее выполнения необходимым и достаточным условием является адекватность функции отклика. Однако адекватность самой модели может обеспечить лучшие предсказания отклика.

Для проведения опытов скорейшего улучшения отклика необходимо знать, какие значения факторов в них устанавливать и их доверительные интервалы. Для расчета доверительных интервалов оценим сначала по формуле (14) нормированные факторы для этих опытов. Для них выбраны числа a , соответственно равные 1, 5, 3, 5, 7, 11 и 15, а вектор оценки параметров найден по формуле $\mathbf{b}_1 = (\mathbf{X}^{*T} \mathbf{X}^*)^{-1} \mathbf{X}^{*T} \tilde{\mathbf{y}}$ в виде $\mathbf{b}_1^T = [-0,313 \ -0,209 \ 0,365 \ 0,731]$. Результаты оценки нормированных факторов для опытов скорейшего улучшения отклика представлены в табл. 5.

Для пересчета нормированных факторов в натуральные единицы измерений в данном случае следует использовать формулы

$$\begin{aligned} \hat{\xi}_3 &= \xi_{30} - ab_3 S_3, \quad \hat{\xi}_5 = \xi_{50} - ab_5 S_5, \\ \hat{\xi}_6 &= \xi_{60} - ab_6 S_6 \text{ и } \hat{\beta}_7 = \xi_{70} - ab_7 S_7, \end{aligned} \quad (37)$$

так как скорейшее улучшение отклика связано с уменьшением времени срабатывания преобразователя. При этом основные уровни и интервалы варьирования факторов берутся из табл. 1 и формулы оценки факторов принимают вид

$$\begin{aligned} \hat{\xi}_3 &= 27,06 - 2,51 \hat{x}_3, \quad \hat{\xi}_5 = 32,5 - 2,5 \hat{x}_5, \\ \hat{\xi}_6 &= 23,43 - 1,89 \hat{x}_6, \quad \hat{\xi}_7 = 3340 - 133 \hat{x}_7. \end{aligned}$$

Подставляя в эти формулы вместо $\hat{x}_3, \hat{x}_5, \hat{x}_6$ и $\hat{x}_7$ соответствующие результаты их оценки из табл. 5, получаем показанные в табл. 6 резуль-

Таблица 4. Проверка адекватности линейной модели (35)

Источники вариации	Суммы квадратов	Степени свободы	Средние квадратичные	Статистика F_{LF}
Неадекватность	$S_{LF} = 4,360$	12	$MS_{LF} = 0,363$	3,333
Чистые ошибки	$S_{PE} = 1,744$	16	$MS_{PE} = 0,109$	
Остатки	$S_E = 6,104$	28		

Таблица 5. Результаты оценки нормированных факторов для опытов скорейшего улучшения отклика

a	$\hat{x}_3$	$\hat{x}_5$	$\hat{x}_6$	$\hat{x}_7$
1,5	-0,470	-0,313	0,548	1,096
3	-0,940	-0,626	1,096	2,192
5	-1,566	-1,044	1,827	3,654
7	-2,192	-1,462	2,558	5,116
11	-3,445	-2,297	4,019	8,039
15	-4,698	-3,132	5,481	10,962

таты оценки факторов в натуральных единицах измерений.

Для проведения опытов скорейшего улучшения отклика необходимо также знать доверительные интервалы изменяемых в них факторов, так как ввиду возможных технологических ограничений реально устанавливаемые их значения могут отличаться от приведенных в табл. 6. В данном случае модель (35) адекватна и уровень значимости $\alpha = 0,01$. При этом для расчета 99 %-ных доверительных интервалов по формуле (30) необходимы выборочное стандартное отклонение s , а также диагональные элементы g_{jj} матрицы $(\mathbf{X}^*\mathbf{X}^*)^{-1}$ и критическое значение $t_{\alpha/2}(m-p)$ распределения t .

Выборочное стандартное отклонение s находится по результату оценки дисперсии с использованием модели (35). Дисперсия оценивается по формуле $s^2 = S_E/(m-p)$ и выборочное стандартное отклонение $s = \sqrt{S_E/(m-p)} = \pm 0,467$. Диагональные элементы g_{jj} матрицы $(\mathbf{X}^*\mathbf{X}^*)^{-1}$ равны $1/32$, а критическое значение $t_{\alpha/2}(m-p) = 2,763$. Результаты расчета 99 %-ных доверительных интервалов факторов показаны в табл. 7.

Кроме оценки факторов и вычисления их доверительных интервалов для опытов скорейшего улучшения отклика, можно предсказать в них отклик и найти интервалы его предсказаний. Результаты оценки факторов для опытов скорейшего улучшения отклика не сильно отличаются от области их значений в начальном эксперименте. Поэтому, если взять те же числа a , равные 1,5, 3, 5, 7, 11 и 15, то интервалы предсказаний от-

клика в соответствующих опытах его скорейшего улучшения получаются по формуле (33) равными 50 ± 13 , 38 ± 14 , 23 ± 16 , 7 ± 18 , -24 ± 25 и -55 ± 32 .

В начальном эксперименте с пневматическим преобразователем по плану 2^{7-3}_{IV} реальные значения факторов в опытах скорейшего улучшения отклика выбирали (табл. 8) с учетом технологических ограничений [12]. Все они близки к результатам оценки в табл. 6 и находятся в пределах 99 %-ных доверительных интервалов табл. 7. Результаты опытов показали быстро уменьшающееся время срабатывания преобразователя.

Представленные в табл. 8 результаты наблюдений времени срабатывания в опытах показаны на рис. 5 в виде графика красным цветом вместе с областью предсказываемых значений и самими предсказываемыми значениями, показанными синим цветом. Видно, что предсказанные значения времени срабатывания близки к результатам опытов, четыре из которых входят в показанную синими пунктирными линиями область предсказанных результатов. Однако для последних двух опытов предсказания их результатов получились отрицательными, что противоречит физическому смыслу. На рис. 5 они выходят за пределы области предсказанных значений. Поэтому для используемых факторов в этих опытах выполнение процедуры скорейшего улучшения отклика на основе данных начального эксперимента и модели (35) становится неэффективным.

В процедуре скорейшего улучшения отклика опыты начального эксперимента повторялись,

Таблица 6. Результаты оценки факторов для опытов скорейшего улучшения отклика

a	$\hat{\xi}_3, \text{см}^3$	$\hat{\xi}_5, \text{град.}$	$\hat{\xi}_6, \text{см}^3$	$\hat{\xi}_7, \text{мм}^2$
1,5	28,239	33,283	22,394	3194
3	29,418	34,066	21,358	3048
5	30,991	35,110	19,977	2854
7	32,563	36,154	18,596	2660
11	35,707	38,242	15,833	2271
15	38,852	40,330	13,071	1882

Таблица 7. Доверительные интервалы факторов для опытов скорейшего улучшения отклика

a	Доверительные интервалы факторов			
	$\xi_3, \text{см}^3$	$\xi_5, \text{град.}$	$\xi_6, \text{см}^3$	$\xi_7, \text{мм}^2$
1,5	$28,24 \pm 0,86$	$33,3 \pm 0,9$	$22,39 \pm 0,65$	3194 ± 45
3	$29,42 \pm 1,72$	$34,1 \pm 1,7$	$21,36 \pm 1,29$	3048 ± 91
5	$30,99 \pm 2,86$	$35,1 \pm 2,9$	$19,98 \pm 2,16$	2854 ± 152
7	$32,56 \pm 4,01$	$36,2 \pm 4,0$	$18,60 \pm 3,02$	2660 ± 212
11	$35,71 \pm 6,30$	$38,2 \pm 6,3$	$15,83 \pm 4,74$	2271 ± 334
15	$38,85 \pm 8,59$	$40,3 \pm 8,6$	$13,07 \pm 6,47$	1882 ± 455

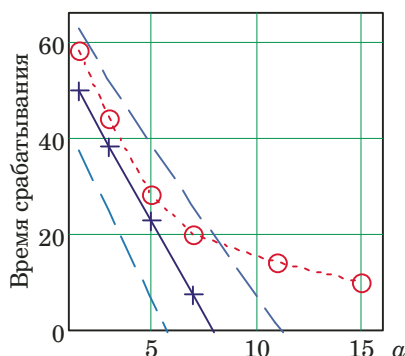


Рис. 5. Графики времени срабатывания (мс) для опытов скорейшего улучшения отклика и результатов предсказаний в них отклика

поэтому можно найти независимое от модели выборочное стандартное отклонение. Для результатов эксперимента с пневматическим преобразователем сумму квадратов чистых ошибок находят по формуле $S_{PE} = \mathbf{y}^T [\mathbf{I} - \mathbf{C}(\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T] \mathbf{y}$, где $\mathbf{y}^T = [\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2]$, а $\mathbf{y}_1$ и $\mathbf{y}_2$ — векторы из табл. 2. Эта сумма получается равной 160 мс². Она представляется квадратичной формой относительно вектора переменных отклика. Ее среднее квадратичное является независимым от модели несмещенным результатом оценки дисперсии, а корень квадратный из него — также независимым от модели выборочным стандартным отклонением, которое в данном случае равно 3,2 мс. При этом его значении результаты опытов при α , равном 7, 11 и 15, отличаются друг от друга не более чем на двойное выборочное стандартное отклонение. Таким сравнением результатов последних трех опытов подтверждается, что для устанавливаемых в них значений факторов процедура скорейшего улучшения отклика на основе начального эксперимента неэффективна, так как их результаты статистически одинаковы.

Следует также иметь в виду, что получаемые обычно последовательно результаты опытов скорейшего улучшения отклика могут быть коррелированы и это никак не учитывается. Поэтому для устранения возможной корреляции эти опыты должны выполняться в случайной последовательности, как и опыты начального экспе-

римента. Повторение этих опытов может также позволить оценить стандартное отклонение именно для них, а не использовать выборочное стандартное отклонение опытов начального эксперимента, полагая, что оно такое же, как и для опытов скорейшего улучшения отклика. Использование выборочного стандартного отклонения опытов скорейшего улучшения отклика дает возможность сравнивать их результаты более корректно.

На основе выполненной процедуры скорейшего улучшения быстрогодействия преобразователя можно сделать вывод, что условный минимум времени срабатывания равен усредненному значению 14,7 мс результатов последних трех опытов. Для всех 32 опытов начального эксперимента по плану 2_{IV}^{7-3} усредненное значение их результатов равно 61,5 мс. Следовательно, в данном случае процедура скорейшего улучшения была эффективной, обеспечив набор значений факторов, при которых время срабатывания преобразователя сократилось в четыре раза. Этот успех можно считать результатом использования новой схемы преобразователя и применения адекватной модели. Но полученный вывод отличается от сделанного на основе применения градиентного метода [12].

Для опытов крутого восхождения предложено эмпирическое правило остановки их проведения, состоящее в том, что эти опыты нужно продолжать до тех пор, пока в двух следующих один за другим не появятся ухудшающиеся результаты [10, с. 234]. Однако при использовании в процедуре скорейшего улучшения отклика больше двух факторов истинная неизвестная функция отклика от этих факторов может иметь более сложную форму, чем те, что известны для функции от двух факторов [5, с. 20]. Например, в опытах скорейшего улучшения отклика с четырьмя и шестью факторами и при сравнительно больших числах α , при которых факторы близки к их максимуму или минимуму возможным значениям, могут получаться улучшающиеся результаты [12]. Поэтому указанное эмпирическое правило применимо только для случаев с не более чем

Таблица 8. Реальные значения факторов в опытах скорейшего улучшения отклика и их результаты

α	ξ_3 , см ³	ξ_5 , град.	ξ_6 , см ³	ξ_7 , мм ²	Время срабатывания, мс
1,5	28,20	33,2	22,43	3207	58
3	29,46	34,0	21,33	3061	44
5	31,06	35,0	19,93	2875	28
7	32,66	36,0	18,53	2689	20
11	35,86	38,0	15,73	2317	14
15	39,06	40,0	12,93	1945	10

двумя факторами. При числе факторов больше двух выбор чисел α для опытов скорейшего улучшения отклика должен обуславливаться областью предсказаний результатов этих опытов. Эту область, а также предсказания результатов опытов скорейшего улучшения отклика можно использовать для планирования проведения этих опытов.

На рис. 5 результаты последних двух опытов выходят за пределы области их предсказаний и изменение времени срабатывания в них можно отнести к случайной вариации. Поэтому для дальнейшего скорейшего улучшения быстродействия преобразователя необходимо проводить новый начальный эксперимент, в котором основными должны быть уровни факторов из опыта с $\alpha = 7$.

Предложенный метод, основанный на начальном эксперименте по двухуровневому плану и линейной модели первого порядка, включающей только факторы плана и нормированные переменные отклика, в отличие от градиентного позволяет корректно и с соблюдением соответствия единиц измерений оценивать факторы для опытов скорейшего улучшения отклика. Он также дает возможность находить доверительные интервалы факторов для этих опытов, чего градиентный метод не позволяет. В данном методе (в отличие от градиентного) используются предсказания результатов опытов скорейшего улучшения отклика и выход их результатов за пределы предсказанных значений нужно считать условием остановки процедуры скорейшего улучшения отклика. Уровни факторов в опыте, результат которого еще находится в интервале его предсказаний, но ближе всех к крайнему пункту этого интервала, можно принять в качестве основных для постановки нового начального эксперимента и повторения выполнения процедуры скорейшего улучшения отклика.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Friedman M., Savage L. J.** Planning experiments seeking maxima / Selected techniques of statistical analysis. Chapter 13. — New York: McGraw-Hill, 1947. P. 365 – 372.
2. **Box G. E. P., Wilson K. B.** On the experimental attainment of optimum conditions / Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological). 1951. Vol. 3. N 1. P. 1 – 45.
3. **Searle S. R.** Linear models. — New York: John Wiley & Sons, 1971. — 532 p.
4. **Rencher A. C., Schaalje G. B.** Linear models in statistics, 2 ed. — New York: John Wiley & Sons, 2008. — 672 p.

5. **Box G. E. P., Draper N. R.** Response surfaces, mixtures and ridge analyses, 2 ed. — New York: John Wiley & Sons, 2007. — 857 p.
6. **Налимов В. В., Чернова Н. А.** Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. — М.: Наука, 1965. — 340 с.
7. **Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. — М.: Наука, 1976. — 279 с.
8. **Спиридонов А. А.** Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов. — М.: Машиностроение, 1981. — 184 с.
9. **Грачев Ю. П., Плаксин Ю. М.** Математические методы планирования экспериментов. — М.: ДеЛи принт, 2005. — 296 с.
10. **Myers R. H., Montgomery D. C., Anderson-Cook C. M.** Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, 4 ed. — New York: John Wiley & Sons, 2016. — 825 p.
11. **Себер Дж.** Линейный регрессионный анализ. — М.: Мир, 1980. — 456 с.
12. **Bokov V. B.** The agile development of high-speed response air gauging technology / Journal of Quality Engineering. 2002. Vol. 14. N 3. P. 421 – 433.
13. **Бокров В. Б.** Создание эмпирической модели шероховатости поверхности после чистового точения по критерию адекватности / Вестник машиностроения. 2016. № 1. С. 73 – 78.

REFERENCES

1. **Friedman M., Savage L. J.** Planning experiments seeking maxima / Selected techniques of statistical analysis. Chapter 13. — New York: McGraw-Hill, 1947. P. 365 – 372.
2. **Box G. E. P., Wilson K. B.** On the experimental attainment of optimum conditions / Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological). 1951. Vol. 3. N 1. P. 1 – 45.
3. **Searle S. R.** Linear models. — New York: John Wiley & Sons, 1971. — 532 p.
4. **Rencher A. C., Schaalje G. B.** Linear models in statistics, 2 ed. — New York: John Wiley & Sons, 2008. — 672 p.
5. **Box G. E. P., Draper N. R.** Response surfaces, mixtures and ridge analyses, 2 ed. — New York: John Wiley & Sons, 2007. — 857 p.
6. **Nalimov V. V., Chernova N. A.** The statistical methods of extreme experiments design. — Moscow: Nauka, 1965. — 340 p. [in Russian].
7. **Adler U. P., Markova E. V., Granovskiy U. V.** The design of experiment for the search of optimal conditions. — Moscow: Nauka, 1976. — 279 p. [in Russian].
8. **Spiridonov A. A.** The design of experiment in technological processes research. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1981. — 184 p. [in Russian].
9. **Grachev U. P., Plaksin Yu. M.** The mathematical methods of the design of experiments. — Moscow: DeLi print, 2005. — 296 p. [in Russian].
10. **Myers R. H., Montgomery D. C., Anderson-Cook C. M.** Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, 4 ed. — New York: John Wiley & Sons, 2016. — 825 p.
11. **Seber G.** Linear regression analysis. — Moscow: Mir, 1980. — 456 p. [Russian translation].
12. **Bokov V. B.** The agile development of high-speed response air gauging technology / Journal of Quality Engineering. 2002. Vol. 14. N 3. P. 421 – 433.
13. **Bokov V. B.** The creation of empirical model for surface roughness after final turning by adequacy criteria / Vestn. Mashinostroyeniya. 2016. N 1. P. 73 – 78 [in Russian].

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ИСААКА АРОНОВИЧА БИРГЕРА

TO THE 100th BIRTHDAY OF ISAAC ARONOVICH BIRGER



27 декабря 2018 года исполняется 100 лет со дня рождения Исаака Ароновича Биргера — заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, дважды лауреата Государственной премии СССР, лауреата премии имени Н. Е. Жуковского, доктора технических наук, профессора, многие годы (с 1964 по 1993 г.) работавшего заместителем начальника Центрального института авиационного моторостроения (ЦИАМ) имени П. И. Баранова и возглавлявшего отделение динамики и прочности ЦИАМ.

Исаак Аронович Биргер — уникальный специалист, в котором сочетались качества выдающегося ученого в области теоретической механики деформируемых тел и не менее выдающегося инженера-практика по проектированию и обеспечению прочности авиационных и ракетных двигателей.

В 1940 г. Исаак Аронович закончил МВТУ имени Н. Э. Баумана и был призван на действительную военную службу. После демобилизации в 1946 году он начал работать в Центральном институте авиационного моторостроения имени П. И. Баранова, где прошел путь от инженера-прочниста до заместителя начальника института. В своей работе Исаак Аронович придерживался двух основных правил: во-первых, изучать не те вопросы, на которые можно получить быстрые ответы, а те, что необходимы для решения практических задач, возникавших при создании авиадвигателей новых поколений; во-вторых, находить для решения каждой задачи научно обоснованный проверенный подход. Этим объясняется многообразие его научных интересов и направлений работ, далеко неполное перечисление которых включает: расчет нагрузок и прочности резьбовых соединений, расчет неравномерно нагретых конструкций с переменными параметрами упругости, расчеты на прочность рабочих лопаток и дисков компрессоров и газовых турбин, расчет конструктивно-анизотропных оболочек, разработку методов определения остаточных напряжений в различных конструктивных элементах, развитие технической диагностики, решение задач обеспечения термочувствительности деталей машин, разработку норм прочности и многое другое.

Хотя основные работы Исаака Ароновича носили расчетно-теоретический характер, он с большим уважением и пониманием относился к экспериментальному

изучению возникавших проблем и глубоко вникал в постановку и анализ результатов как лабораторных исследований материалов и деталей, так и натурных испытаний двигателей и их узлов. По его инициативе была создана уникальная экспериментальная база прочности ЦИАМ, на которой проводились (и до сих пор проводятся) испытания дисков, лопаток, корпусов, зубчатых колес, подшипников и других деталей двигателей, исследования конструкционной прочности материалов.

Исаак Аронович своевременно оценил перспективы расчетов методом конечных элементов с применением быстродействующих электронных вычислительных машин и настоятельно требовал от своих сотрудников освоения новых подходов к расчетам и проектированию.

Сформированный им в ЦИАМ коллектив обладает уникальными возможностями решения задач с использованием комплексных междисциплинарных подходов на основе сочетания расчетов, механических и аэродинамических испытаний, физических исследований.

Исаака Ароновича высоко ценили и считались с его заключениями не только генеральные конструкторы конструкторских бюро, главные инженеры серийных заводов и руководители авиационной промышленности СССР, но и «заказчики» гражданской и военной авиационной техники. При создании, доводке и на начальном этапе эксплуатации авиационных двигателей новых поколений часто возникали проблемы технического и организационного порядка, для решения которых было необходимо оперативное принятие ответственных решений. Даже при неполной информации Исаак Аронович, опираясь не только на глубокие теоретические знания и огромный опыт, но и на свою интуицию, предлагал решения, которые другим казались иногда рискованными, но в дальнейшем оказывались верными.

Под руководством Исаака Ароновича были разработаны и выпущены несколько редакций норм прочности газотурбинных авиационных двигателей и первое издание норм прочности ракетных двигателей, руководства для конструкторов, многочисленные сборники статей по актуальным вопросам обеспечения прочности двигателей. Справочное пособие «Расчет на прочность деталей машин», написанное им в соавторстве с Б. Ф. Шорром и Р. М. Шнейдеровичем, а затем с Г. Б. Иосилевичем, было переиздано с 1959 по 1993 г. четыре раза; это пособие до сих пор используют в конструкторских бюро. Всего И. А. Биргером было опубликовано 20 монографий и справочников, большое количество научных статей. Известность получил учебник «Сопrotивление материалов», написанный им совместно с Р. Р. Малютовым.

Результаты исследований И. А. Биргера обобщены в книге «Прочность и надежность машиностроительных конструкций», изданной его учениками и соратниками в 1996 году. Вице-президент Российской академии наук академик К. В. Фролов в предисловии к этой книге писал: «Все, кто лично знал Исаака Ароновича Биргера, помнят его как замечательного ученого и человека, обладавшего острым критическим умом, высокой требовательностью к себе и коллегам, неиссякаемой энергией, доброжелательностью и безграничным чувством юмора».