

# ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 2

2019  
Том 85

Основан в январе 1932 г.

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

## СОДЕРЖАНИЕ

### АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Конопелько Л. А., Кадис Р. Л., Кустиков Ю. А.** Переопределение моля и неопределенность аналитических измерений . . . . . 5
- Саунина И. В., Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р.** Атомно-абсорбционное определение Hg (II), Cd (II) и As (III) в природных и сточных водах после предварительного группового концентрирования . . . . . 12
- Хамдеев М. И., Ерин Е. А.** Параметры плазмы в атомно-эмиссионном спектральном анализе фосфатных концентратов продуктов деления . . . 17

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

#### ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Гончар А. В., Ключников В. А., Мишакин В. В.** Влияние пластического деформирования и последующей термообработки на акустические и электромагнитные свойства стали 12X18H10T. . . . . 23
- Чередов В. Н., Петраков А. П.** Определение ориентации внутренних линейных дефектов в изотропных оптических кристаллах . . . . . 29
- Ковалева К. И., Горшков В. В., Герасимов Д. С., Михалева М. Г., Втюрина Д. Н., Политенкова Г. Г., Никольский С. Н., Стовбун С. В.** Метод физико-химического модифицирования древесной целлюлозы на основе способа холодного облагораживания . . . . . 33
- Семенов В. В., Асцатуров Ю. Г., Ханжонков Ю. Б.** Определение уровня запыленности на печатных платах радиоэлектронной аппаратуры опико-электронным методом . . . . . 38

#### МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Баутин А. А., Свирский Ю. А., Панков А. В.** Мониторинг состояния конструкции с помощью анализа кинетики местного напряженно-деформированного состояния . . . . . 42
- Махутов Н. А., Большаков А. М., Захарова М. И.** Анализ риска аварий объектов нефтегазовой отрасли в арктических климатических условиях . . . . . 48
- Якупов Н. М., Галимов Н. К., Якупов С. Н.** Методика исследования неплюских пленок и мембран сложной структуры . . . . . 55

#### Обмен опытом

- Пашин Е. Л., Орлов А. В.** Испытательная система контроля разрывных характеристик волокон и нитей при скоростном растяжении . . . . . 60

### ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Варкентин Н. Я., Караваева О. А.** Влияние инструментальных параметров рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра на метрологические характеристики измерений . . . . . 65
- Юновидов Д. В., Соколов В. В., Бахвалов А. С.** Алгоритмы классификации для контроля качества промышленно производимых минеральных удобрений . . . . . 73

#### 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», 2019

Перепечатка материалов журнала  
«Заводская лаборатория. Диагностика  
материалов» допускается только  
с письменного разрешения редакции.  
При цитировании ссылка обязательна.

ЗАВОДСКАЯ  
ЛАБОРАТОРИЯ  
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

## Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

**Ю. А. КАРПОВ,**

чл.-корр. РАН

**С. М. БАРИНОВ,**

**Ф. БЕРТО** (Норвегия),

докт. физ.-мат. наук

**В. Т. БУБЛИК,**

чл.-корр. РАН

**К. В. ГРИГОРОВИЧ,**

акад. РАН

**А. Г. ДЕДОВ,**

проф.

**В. А. ЖУКОВА** (Испания),

акад. РАН

**Ю. А. ЗОЛОТОВ,**

докт. техн. наук

**Л. К. ИСАЕВ,**

проф.

**С. Г. КАЗАРЯН** (Великобритания),

проф.

**Д. А. КАЦКОВ** (ЮАР),

акад. РАН

**В. В. КЛЮЕВ,**

**Д. К. КОЖАК** (Хорватия),

**И. И. КУСЕЛЬМАН** (Израиль),

докт. техн. наук

**Ю. Г. МАТВИЕНКО,**

докт. техн. наук

**В. М. МАТЮНИН,**

чл.-корр. РАН

**Н. А. МАХУТОВ,**

докт. техн. наук

**Е. М. МОРОЗОВ,**

проф.

**Д. Н. МУРАВЬЕВ** (Испания),

чл.-корр. РАН

**Д. А. НОВИКОВ,**

Зам. главного редактора

**М. Е. НОСОВА,**

докт. техн. наук

**А. И. ОРЛОВ,**

**М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,**

чл.-корр. РАН

**О. А. ШПИГУН**

Журнал зарегистрирован

в Комитете по печати РФ:

№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую

деятельность № 065155

от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии  
издательства “Фолиум”

127411, Москва,

Дмитровское ш., 157, стр. 6.

Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 21.02.2019

Формат 60 × 88 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.

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***

№ 2 2019  
VOL. 85

Published since 1932

# ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

## Contents

### SUBSTANCES ANALYSIS

- Konopel'ko L. A., Kadis R. L., Kustikov Yu. A.** Redefinition of the mole and uncertainty of analytical measurements . . . . . 5
- Saunina I. V., Griбанov E. N., Oskotskaya É. R.** Atomic absorption determination of Hg (II), Cd (II), and As (III) in natural and waste water after preliminary group preconcentration . . . . . 12
- Khamdeev M. I., Erin E. A.** Plasma parameters in atomic-emission spectral analysis of phosphate concentrates of the fission products . . . . . 17

### STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

#### PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Gonchar A. V., Klyushnikov V. A., Mishakin V. V.** The effect of plastic deformation and subsequent heat treatment on the acoustic and magnetic properties of 12Kh18N10T steel . . . . . 23
- Cheredov V. N., Petrakov A. P.** Determination of the orientation of internal linear defects in isotropic optical crystals . . . . . 29
- Kovaleva K. I., Gorshkov V. V., Gerasimov D. S., Mikhaleva M. G., Vtyurina D. N., Politenkova G. G., Nikol'sky S. N., Stovbun S. V.** A method of physicochemical treatment of the wood pulp based on cold refining . . . . 33
- Semenov V. V., Astsaturov Yu. G., Khanzhonkov Yu. B.** Determination of the dust level on printed circuit boards of electronic equipment by the optical-electronic method . . . . . 38

#### MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Bautin A. A., Svirsky Yu. A., Pankov A. V.** Development of structural health monitoring methods through the analysis of kinetics of local stress-strain state . . . . . 42
- Makhutov N. A., Bol'shakov A. M., Zakharova M. I.** Accident risk analysis of oil and gas facilities in Arctic climatic conditions . . . . . 48
- Yakupov N. M., Galimov N. K., Yakupov S. N.** Methodology of studying non-planar films and membranes of complex structure . . . . . 55

#### Exchange of experience

- Pashin E. L., Orlov A. V.** Test system for monitoring the tensile characteristics of fibers and filaments under high-speed stretching . . . . . 60

### COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Varkentin N. Ya., Karavaeva O. A.** The effect of instrument parameters of x-ray fluorescence wavelength-dispersive spectrometer on the metrological characteristics of measurements . . . . . 65
- Yunovidov D. V., Sokolov V. V., Bakhvalov A. S.** Classification algorithms for quality control of industrially manufactured mineral fertilizers. . . . . 73

#### 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", 2019

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

ЗАВОДСКАЯ  
ЛАБОРАТОРИЯ  
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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 21.02.2019  
Format 60 × 88 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
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: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-5-11

**ПЕРЕОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯ И НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ  
АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

© Леонид Алексеевич Конопелько, Рувим Лазаревич Кадис,  
Юрий Анатольевич Кустиков

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева (ВНИИМ), Санкт-Петербург, Россия; e-mail: fhi@b10.vniim.ru; rkadis@b10.vniim.ru

*Статья поступила 13 ноября 2018 г. Поступила после доработки 13 ноября 2018 г.  
Принята к публикации 19 декабря 2018 г.*

Переопределение основных единиц Международной системы единиц (СИ) — килограмма, моля, ампера и кельвина, — которые выражаются теперь через фундаментальные физические константы, означает серьезную реформу СИ. В частности, новое определение моля, фиксирующее значение числа Авогадро, устанавливает единицу количества вещества, не зависящую от единицы массы. Данная статья имеет целью обсуждение последствий переопределения моля и килограмма и акцентирует внимание на неопределенности измерений количества вещества и производных величин, важных для выражения состава смесей. Подробно рассмотрен вопрос о молярной массе вещества и связанной с ней неопределенности. Отмечается, что вычисление молярной массы с использованием относительных атомных масс включает константу молярной массы, которая в новой СИ уже не равна точно 1 г/моль. Это вносит дополнительную, хотя и очень небольшую неопределенность, не превышающую в относительном выражении  $1 \cdot 10^{-9}$ . Проанализирован бюджет неопределенности измерений количества вещества через измерение массы, когда оно выполняется с наивысшей точностью. Показано, что для веществ, степень чистоты которых  $\geq 99,98\%$ , неопределенность, связанная с чистотой вещества, сравнима с неопределенностью относительных атомных масс элементов. Для высокочистых веществ наибольшей окажется неопределенность в значениях относительных атомных масс. В любом случае неопределенность, связанная с константой молярной массы, на три порядка величины меньше ближайшего по значению вклада в неопределенность, обусловленного взвешиванием. В случае производных величин, представляющих собой отношение двух одноименных величин, дополнительная неопределенность вообще не возникает. Это продемонстрировано на примере вычисления молярной доли компонента в газовой смеси, приготовленной гравиметрическим методом.

**Ключевые слова:** аналитические измерения; количество вещества; Международная система единиц (СИ); моль; молярная доля; молярная масса; неопределенность измерений.

**REDEFINITION OF THE MOLE AND UNCERTAINTY  
OF ANALYTICAL MEASUREMENTS**

© Leonid A. Konopel'ko, Rouvim L. Kadis, Yury A. Kustikov

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), St. Petersburg, Russia; e-mail: fhi@b10.vniim.ru; rkadis@b10.vniim.ru

*Received November 13, 2018. Revised November 13, 2018. Accepted December 19, 2018.*

Redefinition of the basic units of the International System of Units (SI) — the kilogram, mole, ampere, and kelvin, — which are now expressed in terms of fundamental physical constants means a substantial revision of the system. In particular, the new definition of the mole fixing the value of the Avogadro constant sets a unit of the amount of substance, which is independent of the unit of mass. We consider some consequences of redefining (the mole and kilogram) and focus on the uncertainty of measuring the amount of substance and related quantities which are important for description of the mixture composition. The issue regarding the molar mass of the substance and associated uncertainty is considered in detail. It is noted that calculation of the molar mass using relative atomic masses, involves the molar mass constant which is not equal exactly to 1 g/mol in the new SI. This introduces an additional, though very small, uncertainty of less than  $1 \times 10^{-9}$  in relative terms. The budget of uncertainty for the amount of sub-

stance determined through the mass measurements when the mass is measured with the highest accuracy is scrutinized. It is demonstrated that for substances of less than 99.98% purity, the uncertainty associated to the purity is comparable to that of relative atomic masses of the elements. For high-purity substances, the uncertainty in the relative atomic masses have the largest contribution to the budget. Anyhow, the uncertainty associated to the molar mass constant is three orders of magnitude less than the nearest contribution to the uncertainty attributed to weighing. In the case of derived quantities which are the ratio of two quantities of the same kind, the additional uncertainty does not arise at all. This is illustrated by the calculation of the mole fraction of a component in the gravimetrically prepared gas mixture.

**Keywords:** amount of substance; analytical measurement; International System of Units (SI); mole; mole fraction; molar mass; measurement uncertainty.

26-я Генеральная конференция по мерам и весам, состоявшаяся 13 – 16 ноября 2018 г., приняла резолюцию, закрепляющую новые определения четырех основных единиц Международной системы единиц (СИ) — килограмма, моля, ампера и кельвина. Тем самым осуществляется серьезная реформа СИ, состоящая в переопределении основных единиц, которые выражаются теперь через фундаментальные физические константы: килограмм — через постоянную Планка, ампер — через величину элементарного заряда, кельвин — через постоянную Больцмана, а моль — через число Авогадро. С этой целью для каждой из названных физических постоянных принимается фиксированное значение, соответствующее наиболее точным измерениям. Предполагается, что переход на реформированную СИ произойдет в Международный день метрологии 19 мая 2019 г.

Данная статья, которая имеет целью обсуждение последствий новых определений моля и килограмма, акцентирует внимание на неопределенности измерений количества вещества и производных величин, таких как мольная доля, — измерений, которые на практике часто осуществляются через измерение массы. Такого рода измерения, составляющие сущность химического анализа, на языке метрологии принято называть аналитическими.

Количество вещества имеет первостепенное значение в химии и химической метрологии. Оно было принято в качестве одной из семи основных величин Международной системы величин в 1971 г. 14-й Генеральной конференцией по мерам и весам. Одновременно была установлена основная единица количества вещества, моль, которая должна была устранить путаницу между единицей эквивалентной массы, грамм-моль, и единицей массы, грамм. Термин «моль» (Mol, mole) появился еще в конце XIX века (впервые в книге Нернста [1]) как сокращение от «грамм-моль» («g-mole», «g-molecule», «g-atom», «g-equivalent»).

Принятое в 1971 г. определение моля, состоящее из двух параграфов, гласит:

1. Моль есть количество вещества системы, содержащей столько структурных элементов, сколько атомов содержится в углероде-12 массой 0,012 кг; обозначение — «моль» («mol»).

2. При применении моля структурные элементы должны быть указаны конкретно. Это могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны, другие частицы или определенные группы частиц.

Таким образом, моль выражает количество вещества через число атомов, содержащихся в строго определенной массе углерода-12. За этим стоит принятое ранее соглашение о выборе относительной атомной массы (известной также как «атомный вес») изотопа углерода-12 ( $A_r(^{12}\text{C})$ ), точно равной 12, — это соглашение является основой используемой сегодня шкалы атомных и молекулярных весов [2]. Легко заметить, что в приведенном определении моля единица одной величины, количества вещества, опирается на единицу другой величины, массы, т.е. на Международный прототип килограмма. Желание «отстроиться» от килограмма явилось одной из причин начатой в 2009 – 2011 гг. реформы по переопределению моля и других единиц [3].

Новое определение моля, утвержденное Решением 106-го заседания Международного комитета по мерам и весам (октябрь 2017 г.) [4] и рекомендованное ИЮПАК [5], таково:

Моль, обозначение — «моль» («mol»), есть единица количества вещества в СИ. Один моль содержит точно  $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$  структурных элементов. Это число есть зафиксированное числовое значение постоянной Авогадро,  $N_A$ , выраженное в моль<sup>-1</sup> и называемое числом Авогадро.

Количество вещества, обозначение —  $n$ , системы является мерой числа конкретных структурных элементов. Структурными элементами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны, другие частицы или определенные группы частиц.

Это определение ясно показывает, что количество вещества и масса — это разные величины. Кроме того, оно ликвидирует двойственность,

имевшую место при описании объекта в терминах количества вещества и числа частиц. Теперь это одно и то же — количество вещества является мерой числа частиц.

Следует обратить внимание на несколько важных положений, касающихся количества вещества.

1. Терминология. Хотя полное наименование величины есть *количество вещества*, слово *вещество* здесь просто «заполняет место», и его нужно заменять на наименование конкретного вещества. Например, следует говорить о *количестве воды*,  $n(\text{H}_2\text{O})$ , а не о *количестве вещества воды*.

2. Количество  $B$ ,  $n(B)$ , пропорционально числу частиц  $B$ ,  $N(B)$ , так что

$$n(B) = N_A^{-1} N(B). \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности в (1) представляет собой универсальную физическую константу, которая не зависит от природы вещества. Величина, обратная коэффициенту пропорциональности, есть постоянная Авогадро, одинаковая для всех веществ. Число Авогадро — это фиксированное числовое значение постоянной Авогадро,  $N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ , которое установлено Специальной рабочей группой CODATA по фундаментальным константам [6].

3. Количество  $B$ ,  $n(B)$ , также пропорционально массе  $B$ ,  $m(B)$ , так что

$$n(B) = M(B)^{-1} m(B). \quad (2)$$

Величина, обратная коэффициенту пропорциональности, есть молярная масса,  $M(B)$ , которая является характерной константой вещества  $B$ .

Как и прежде, молярную массу  $M(B)$  любого вещества  $B$  можно вычислить исходя из его относительной атомной массы («атомного веса»),  $A_r(B)$ , по уравнению

$$M(B) = A_r(B) M_u, \quad (3)$$

где  $M_u = 1$  г/моль есть константа молярной массы, равная  $M(^{12}\text{C})/12$ . Важно, что молярная масса углерода-12,  $M(^{12}\text{C})$ , теперь не равна точно 12 г/моль, как это было принято до сих пор, и, следовательно, константа молярной массы не равна точно 1 г/моль. Это означает, что в значении этой константы появляется некоторая, хотя и очень небольшая, неопределенность.

Молярная масса  $M(B)$  вещества  $B$  связана с массой атомов (структурных элементов)  $m_a(B)$  аналогичным соотношением

$$M(B) = N_A m_a(B) = N_A A_r(B) m_u, \quad (4)$$

где  $m_u = 1$  г — это константа атомной массы, равная массе атома углерода-12, деленной на 12, т.е.  $m_a(^{12}\text{C})/12$ . Неопределенность константы

атомной массы — эта неопределенность не равна нулю в действующей системе — также изменяется при переходе к новой СИ, так как меняется (уменьшается) неопределенность килограмма как единицы массы.

На практике при вычислении молярных масс константы  $M_u$  и  $m_u$  обычно опускают, однако их включение в уравнения (3) и (4) важно не только с точки зрения размерности величин, но и с точки зрения анализа неопределенности значений молярной массы.

В табл. 1 приведены относительные стандартные неопределенности трех наиболее важных величин, связанных с вычислением молярных масс, — числа Авогадро, константы молярной массы и константы атомной массы при старом и новом подходах к определению килограмма и моля. Нулевые неопределенности для  $M_u$  и  $N_A$  в таблице вытекают из принятия фиксированных значений молярной массы углерода-12 и числа Авогадро соответственно. Ненулевые неопределенности получены из анализа результатов экспериментальных исследований, которые обобщены в публикации [6].

Для того, чтобы судить о последствиях перехода к новым определениям моля и килограмма для химической метрологии, нужно рассмотреть влияние этого перехода на следующие величины:

$A_r(X)$  — относительная атомная масса элемента  $X$ ;

$A_r(B)$  — относительная атомная масса вещества  $B$ ;

$m_u$  — константа атомной массы;

$M_u$  — константа молярной массы;

$N_A$  — число Авогадро;

$m_a(B)$  — масса атомов вещества  $B$ ;

$M(B)$  — молярная масса вещества  $B$ ;

$n(B)$  — количество вещества  $B$ , вычисляемое как частное от деления массы вещества  $m(B)$ , определяемой взвешиванием, на его молярную массу  $M(B)$ .

Величины  $A_r(X)$  и  $A_r(B)$ , стоящие в начале этого списка, являются относительными. Их значения и неопределенности не зависят от способа определения СИ. В частности, табулированные значения атомных весов элементов, публику-

**Таблица 1.** Относительные стандартные неопределенности числа Авогадро,  $u_r(N_A)$ , константы молярной массы,  $u_r(M_u)$ , и константы атомной массы,  $u_r(m_u)$ , при двух подходах к определению килограмма и моля (с сокращениями из работы [7])

| Система единиц | $u_r(N_A)$         | $u_r(M_u)$           | $u_r(m_u)$           |
|----------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| Нынешняя СИ    | $12 \cdot 10^{-9}$ | 0                    | $12 \cdot 10^{-9}$   |
| Новая СИ       | 0                  | $0,45 \cdot 10^{-9}$ | $0,45 \cdot 10^{-9}$ |

емые ИЮПАК, не зависят от выбора соответствующей строки в табл. 1.

В соответствии с принципами, лежащими в основе переопределения единиц СИ, нынешние значения всех величин в списке остаются неизменными, но их неопределенности будут иными. Как видно из табл. 1, относительные неопределенности в значениях  $N_A$  и  $m_u$  будут существенно меньше нынешних — неопределенность в  $N_A$  будет вообще нулевой. Следовательно, атомные массы (в граммах) в новой СИ будут иметь меньшие неопределенности. При этом значения атомных масс нуклидов, выраженные в атомных единицах массы, остаются неизменными.

Константа молярной массы  $M_u$  приобретает в новой СИ относительную стандартную неопределенность, равную  $0,45 \cdot 10^{-9}$ . Поскольку молярная масса вещества  $M(B)$  представляет собой произведение  $A_r(B)M_u$ , все молярные массы получают эту дополнительную неопределенность.

Наконец, неопределенность в количестве вещества  $n(B)$ , как это следует из уравнения (2), зависит от относительных неопределенностей в числителе и знаменателе этого отношения. Очевидно, что результирующая неопределенность определяется в первую очередь числителем (2) — а именно, химической чистотой вещества и точностью взвешивания. Для особо точных работ следует учитывать также изменения в распространности изотопов, влияющие на значение молярной массы (см. далее). Однако **дополнительной неопределенностью менее  $1 \cdot 10^{-9}$ , которая появляется в знаменателе, в любом случае можно пренебречь.**

Принципиальным остается вопрос о вычислении молярных масс химических соединений в новой СИ. Строго говоря, молярные массы, выраженные в г/моль, уже не будут численно равны «атомным весам», причем расхождение между этими величинами должно составлять менее чем

1 часть на  $10^9$ . Это обстоятельство вызвало споры в литературе. Будет ли по-прежнему использоваться простое выражение  $M(B) = A_r(B)M_u$ , если  $M_u$  уже не равна точно 1 г/моль? Так появилось предложение [8] ввести в эту формулу «поправочный множитель»  $\kappa$  (каппа):

$$M(B) = (1 + \kappa)A_r(B)M_u. \quad (5)$$

Это позволяет оставить за  $M_u$  ее точное значение 1 г/моль, а  $\kappa$  может считаться равным нулю в пределах все той же неопределенности — менее чем 1 часть на  $10^9$ . Однако, с другой стороны, переход к уравнению (5) нелогичен, так как уравнение (3), как было сказано выше, должно сохраниться в новой СИ. В итоге предложение о введении поправочного множителя не получило поддержки. Константа молярной массы  $M_u$  в уравнении (3) имеет на сегодняшний день относительную стандартную неопределенность  $0,45 \cdot 10^{-9}$ .

Может ли нас беспокоить расхождение в молярных массах веществ на уровне 1 часть на  $10^9$ ?

Чтобы ответить на этот вопрос, имеет смысл рассмотреть бюджет неопределенности измерений количества вещества. Следуя уравнениям (2) и (3), относительная неопределенность  $u_r(n(B))$  складывается из следующих составляющих:

$$u_r(n(B)) = \sqrt{u_r^2(m(B)) + u_r^2(A_r(B)) + u_r^2(M_u)}, \quad (6)$$

где первое, второе и третье слагаемые под корнем представляют собой квадраты относительных неопределенностей массы вещества  $B$ , его относительной атомной массы и константы молярной массы. В свою очередь неопределенность массы  $u_r(m(B))$  определяется неопределенностью взвешивания  $u_r(w)$  и неопределенностью, связанной с чистотой вещества,  $u_r(p(B))$ :

$$u_r(m(B)) = \sqrt{u_r^2(w) + u_r^2(p(B))}. \quad (7)$$

Чтобы судить о вкладе  $u_r(M_u)$ , рассмотрим оценки составляющих неопределенности измерений количества вещества (см. уравнения (6) и (7)), отвечающих наивысшей точности, когда неопределенность взвешивания минимальна. Бюджет неопределенности таких измерений представлен в табл. 2.

Оценки составляющих неопределенности в правой колонке таблицы получены с учетом следующих соображений.

1. В качестве минимальной оценки неопределенности взвешивания принята неопределенность массы эталонной гири класса точности E1 номинальной массой 10 г с пределом допускаемых отклонений от номинального значения

**Таблица 2.** Бюджет неопределенности измерений количества вещества через измерение массы

| Составляющая неопределенности                                                                 | Относительная стандартная неопределенность |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Масса вещества:                                                                               |                                            |
| взвешивание $u_r(w)$                                                                          | $1,2 \cdot 10^{-6}$                        |
| степень чистоты $u_r(p(B))$                                                                   | $1,0 \cdot 10^{-4}$                        |
| Относительная атомная масса $u_r(A_r(B))$                                                     | $0,6 \cdot 10^{-4}$                        |
| Константа молярной массы $u_r(M_u)$                                                           | $0,45 \cdot 10^{-9}$                       |
| <b>Относительная суммарная стандартная неопределенность <math>u_r(n(B))</math></b>            | <b><math>1,2 \cdot 10^{-4}</math></b>      |
| <b>Относительная расширенная неопределенность <math>U_r(n(B))</math> (<math>k = 2</math>)</b> | <b><math>2,4 \cdot 10^{-4}</math></b>      |

массы, равным 0,020 мг [9]. Относительная стандартная неопределенность массы гири в предположении равномерного распределения вероятности составляет  $\frac{0,020}{10 \cdot 10^3 \sqrt{3}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ .

2. Относительная стандартная неопределенность на уровне  $1,0 \cdot 10^{-4}$ , связанная с чистотой вещества, считается нижним пределом этой составляющей неопределенности для чистых веществ в большинстве случаев [10, разд. 4.1]. Если принять, что эта неопределенность выражается формулой  $u_r(p(B)) = \frac{100-p}{2p}$ , значение неопределенности  $1,0 \cdot 10^{-4}$  отвечает степени чистоты  $p = 99,98 \%$ , что характеризует относительно высокий уровень чистоты материала. Мы не рассматриваем здесь высокочистые вещества (преимущественно металлы), степень чистоты которых составляет 99,999 % и выше [11]. Для таких веществ соответствующая неопределенность должна быть снижена до уровня  $0,5 \cdot 10^{-5}$  и ниже. Наоборот, для сложных органических веществ ситуация обычно гораздо хуже. Степень чистоты большинства органических веществ, аттестованных как SRM (NIST), не превышает 99,8 % (см. [12, разд. 7]).

3. Отдельного рассмотрения заслуживают неопределенности относительных атомных масс («атомных весов») элементов,  $u_r(A_r(B))$ , входящие в уравнение (6). Ввиду колебаний изотопного состава элементов в различных встречающихся в природе материалах атомные веса элементов не являются постоянными. Это нашло отражение в Таблицах атомных весов элементов [13], публикуемых каждые два года Комиссией ИЮПАК по атомным весам и распространенности изотопов. Начиная с 2009 г. атомные веса ряда элементов с двумя и более стабильными изотопами представлены в Таблицах в виде интервалов, охватывающих колебания атомных весов этих элементов в нормальных материалах. Эти колебания превышают неопределенности собственно измерений атомных весов методами масс-спектрометрии. Под «нормальным» понимается материал земного происхождения, который может служить источником данного элемента или его соединений в торговле, промышленности или науке, причем этот материал не исследовали на предмет какой-то экстраординарной аномалии... [13].

Из 12 элементов (B, Br, C, Cl, H, Li, Mg, N, O, S, Si, и Tl), стандартные атомные веса которых в последнем (2013 г.) издании Таблиц [13] представлены в виде интервалов, мы выбрали пять: углерод, хлор, водород, азот и кислород (табл. 3). Интерпретация границ этих интервалов  $[a, b]$  как границ равномерного распределения, как это

обсуждается в публикации [14], дает значение относительной стандартной неопределенности  $u_r = (b-a)/(b+a)\sqrt{3}$  для каждого элемента. Значение  $0,6 \cdot 10^{-4}$ , которое приведено в бюджете, получено как среднее квадратическое найденных значений  $u_r(A_r(B))$  для пяти элементов.

Как следует из табл. 2, составляющие неопределенности  $u_r(p(B))$  и  $u_r(A_r(B))$  являются доминирующими в бюджете. Для веществ, степень чистоты которых  $\leq 99,98 \%$ , неопределенность, связанная с чистотой вещества, оказывается сравнимой с неопределенностью относительных атомных масс элементов. В случае высокочистых веществ, для которых эта составляющая неопределенности будет существенно меньше, на первом месте окажется неопределенность в значениях относительных атомных масс. В любом случае дополнительная неопределенность, связанная с тем, что константа молярной массы в новой СИ не равна точно единице, на три порядка величины меньше ближайшего по значению вклада в суммарную неопределенность, обусловленного взвешиванием.

Чтобы лучше представить себе уровень точности, о котором идет речь, авторы отчета [7] вслед за авторами работы [15] отмечают, что это тот уровень, на котором уже не выполняется привычное нам предположение о сохранении массы в химических реакциях. Действительно, атомные массы элементов характеризуют несвязанные атомы, а энергия, выделяющаяся при образовании связей, ведет к потере массы в соответствии с формулой Эйнштейна  $E = mc^2$ . Таким образом, масса химического соединения не равна массе составляющих его атомов. Например, разница между молярной массой связанных в кристаллическом графите и несвязанных атомов углерода-12 составляет 7 частей на  $10^{10}$  [7], т.е. относительное отклонение в молярной массе составляет  $0,7 \cdot 10^{-9}$  — значение, которое мы не учитываем в практической работе.

Изложенное относится к тем последствиям переопределения моля, которые следует ожидать при измерении количества вещества как основ-

**Таблица 3.** Атомные веса пяти элементов и их неопределенности

| Элемент | Интервал атомных весов $[a, b]$ | Относительная стандартная неопределенность $u_r(A_r(B))$ |
|---------|---------------------------------|----------------------------------------------------------|
| C       | [12,0096, 12,0116]              | $0,48 \cdot 10^{-4}$                                     |
| Cl      | [35,446, 35,457]                | $0,90 \cdot 10^{-4}$                                     |
| H       | [1,00784, 1,00811]              | $0,77 \cdot 10^{-4}$                                     |
| N       | [14,00643, 14,00728]            | $0,18 \cdot 10^{-4}$                                     |
| O       | [15,99903, 15,99977]            | $0,13 \cdot 10^{-4}$                                     |

ной величины. Очень часто химический состав выражают производными величинами, которые представляют собой отношение двух одноименных величин. Примером может служить молярная доля компонента — принятый способ выражения состава газовых смесей, закрепленный Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых средах [16]. Молярная доля компонента используется для выражения состава при гравиметрическом приготовлении газовых смесей [17], используемых для поверки и калибровки газоаналитической аппаратуры.

Рассмотрим простейший случай приготовления газовой смеси гравиметрическим методом путем смешения двух газов А и В с молярной долей основного компонента  $x_{1A}$  в газе А и  $x_{2B}$  в газе В и массой этих газов  $m_A$  и  $m_B$  соответственно. Практически важный пример такого рода — это разбавление кислорода азотом. Следуя общему выражению для молярной доли компонента в смеси (уравнение (3) в стандарте [17]), пренебрегая встречными примесями, запишем выражения для молярной доли кислорода,  $x_1$ , и азота,  $x_2$ , в смеси двух газов:

$$x_1 = \frac{\frac{m_A}{M_1}}{\frac{m_A}{x_{1A} M_1} + \frac{m_B}{x_{2B} M_2}}; \quad x_2 = \frac{\frac{m_B}{M_2}}{\frac{m_A}{x_{1A} M_1} + \frac{m_B}{x_{2B} M_2}}. \quad (8)$$

В этих формулах  $M_1$  и  $M_2$  — молярные массы кислорода и азота соответственно. С учетом того, что  $M_1 = A_r(1)M_u$  и  $M_2 = A_r(2)M_u$ , а константа молярной массы  $M_u$  одинакова для всех веществ, получаем:

$$x_1 = \frac{\frac{m_A}{A_r(1)}}{\frac{m_A}{x_{1A} A_r(1)} + \frac{m_B}{x_{2B} A_r(2)}}; \quad x_2 = \frac{\frac{m_B}{A_r(2)}}{\frac{m_A}{x_{1A} A_r(1)} + \frac{m_B}{x_{2B} A_r(2)}}. \quad (9)$$

Легко видеть, что константа молярной массы  $M_u$  (вместе со своей неопределенностью) не входит в выражения для молярной доли компонента в смеси. Это означает, что величины, представ-

ляющие собой отношение, такие как молярная доля или доля числа частиц компонента, инвариантны к выбору определения единицы количества вещества. Переопределение моля в принципе не влияет на неопределенность измерений этих величин.

Итак, при измерении количества вещества и связанных с ним производных величин, таких как молярная концентрация или молярное содержание компонента, дополнительная неопределенность в значениях молярных масс, возникающая при переходе к новой СИ, настолько мала, что этот переход практически не может повлиять на неопределенность измерений. При измерении производных величин, которые представляют собой отношение одноименных величин, дополнительная неопределенность вообще не возникает. Поэтому нет оснований опасаться, что переопределение моля может каким-то образом повлиять на точность аналитических измерений, как массовых, выполняемых в аналитических лабораториях, так и измерений высшего уровня, которые выполняются метрологическими институтами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Нернст В. Г.** Теоретическая химия с точки зрения Закона Avogadro и термодинамики. Пер. с 3-го нем. изд. — СПб., 1904. — 619 с.
2. **De Laeter J. R., Böhlke J. K., De Bièvre P., et al.** Atomic weights of the elements: Review 2000 (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2003. Vol. 75. N 6. P. 683 – 800.
3. **Milton M. J. T., Mills I. M.** Amount of substance and the proposed redefinition of the mole / Metrologia. 2009. Vol. 46. N 3. P. 332 – 338.
4. International Committee for Weights and Measures (CIPM). Proc. of the 106th meeting of the CIPM (16 – 17 and 20 October 2017). Decision CIPM/106-10. <http://www.bipm.org/en/committees/cipm/meeting/106.html> (2017) (дата обращения 13.11.18).
5. **Marquardt R., Meija J., Mester Z., et al.** Definition of the mole (IUPAC Recommendation 2017) / Pure Appl. Chem. 2018. Vol. 90. N 1. P. 175 – 180.
6. **Newell D. B., Cabiati F., Fischer J., et al.** The CODATA 2017 values of  $h$ ,  $e$ ,  $k$ , and  $N_A$  for the revision of the SI / Metrologia. 2018. Vol. 55. N 1. L13 – L16.
7. **Marquardt R., Meija J., Mester Z., et al.** A critical review of the proposed definitions of fundamental chemical quantities and their impact on chemical communities (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2017. Vol. 89. N 7. P. 951 – 981.
8. **Mills I. M., Mohr P. J., Quinn T. J., et al.** Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005) / Metrologia. 2006. Vol. 43. N 3. P. 227 – 246.
9. ГОСТ 7328–2001. Гири. Общие технические условия. — Минск, 2001. — 11 с.
10. CIPM. Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology (CCQM). Mise en pratique for the definition of the mole in the SI. [http://www.bipm.org/cc/CCQM/Allowed/22/CCQM16-04\\_Mole\\_m\\_en\\_p\\_draft\\_2018.pdf](http://www.bipm.org/cc/CCQM/Allowed/22/CCQM16-04_Mole_m_en_p_draft_2018.pdf) (дата обращения 13.11.18).
11. **Лазукина О. П., Волкова Е. Н., Мальшев К. К., Чурбанов М. Ф.** Современный уровень чистоты простых веществ / Тезисы доклада на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016. Т. 2а. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. С. 410.
12. NIST Special Publication 1012. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of orga-

- nic reference materials. U. S. Department of Commerce, Technology Administration. — Nat. Inst. Stand. Technol., Sept. 2004.
13. **Meija J., Coplen T. B., Berglund M., et al.** Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2016. Vol. 88. N 3. P. 265 – 291.
  14. **Possolo A., Van der Veen A. M. H., Meija J., Hibbert D. B.** Interpreting and propagating the uncertainty of the standard atomic weights (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2018. Vol. 90. N 2. P. 395 – 424.
  15. **Davis R. S., Milton M. J. T.** The assumption of the conservation of mass and its implications for present and future definitions of the kilogram and the mole / Metrologia. 2014. Vol. 51. N 3. P. 169 – 173.
  16. ГОСТ 8.578–2014. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах. — М.: Стандартинформ, 2014. — 14 с.
  17. ГОСТ Р ИСО 6142–2008. Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод. — М.: Стандартинформ, 2009. — 31 с.
  7. **Marquardt R., Meija J., Mester Z., et al.** A critical review of the proposed definitions of fundamental chemical quantities and their impact on chemical communities (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2017. Vol. 89. N 7. P. 951 – 981.
  8. **Mills I. M., Mohr P. J., Quinn T. J., et al.** Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005) / Metrologia. 2006. Vol. 43. N 3. P. 227 – 246.
  9. Interstate Standard GOST 7328–2001. Weights. General specifications. — Minsk, 2001. — 11 p. [in Russian].
  10. CIPM. Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology (CCQM). Mise en pratique for the definition of the mole in the SI. [http://www.bipm.org/cc/CCQM/Allowed/22/CCQM16-04\\_Mole\\_m\\_en\\_p\\_draft\\_2018.pdf](http://www.bipm.org/cc/CCQM/Allowed/22/CCQM16-04_Mole_m_en_p_draft_2018.pdf) (accessed November 13, 2018).
  11. **Lazukina O. P., Volkova E. N., Malyshev K. K., Churbanov M. F.** Modern level of purity of elementary substances / XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstr. book in 5 volumes. — Yekaterinburg, 2016. Vol. 2a. Chemistry and technology of materials and nanomaterials. P. 410 [in Russian].
  12. NIST Special Publication 1012. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. U. S. Department of Commerce, Technology Administration. — Nat. Inst. Stand. Technol., Sept. 2004.
  13. **Meija J., Coplen T. B., Berglund M., et al.** Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2016. Vol. 88. N 3. P. 265 – 291.
  14. **Possolo A., Van der Veen A. M. H., Meija J., Hibbert D. B.** Interpreting and propagating the uncertainty of the standard atomic weights (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2018. Vol. 90. N 2. P. 395 – 424.
  15. **Davis R. S., Milton M. J. T.** The assumption of the conservation of mass and its implications for present and future definitions of the kilogram and the mole / Metrologia. 2014. Vol. 51. N 3. P. 169 – 173.
  16. Interstate Standard GOST 8.578–2014. State system for ensuring the uniformity of measurements. State hierarchy scheme for measuring instruments for the component content in gaseous media. — Moscow: Standartinform, 2014. — 14 p. [in Russian].
  17. ISO 6142:2001. Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric method. <https://www.iso.org/ru/standard/24663.html> (accessed November 13, 2018).

## REFERENCES

1. **Nernst W.** Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. 2. Aufl. — Stuttgart, 1898. — 703 p.
2. **De Laeter J. R., Böhlke J. K., De Bièvre P., et al.** Atomic weights of the elements: Review 2000 (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2003. Vol. 75. N 6. P. 683 – 800.
3. **Milton M. J. T., Mills I. M.** Amount of substance and the proposed redefinition of the mole / Metrologia. 2009. Vol. 46. N 3. P. 332 – 338.
4. International Committee for Weights and Measures (CIPM). Proceedings of the 106th meeting of the CIPM (16 – 17 and 20 October 2017). Decision CIPM/106-10. <http://www.bipm.org/en/committees/cipm/meeting/106.html> (2017) (accessed November 13, 2018).
5. **Marquardt R., Meija J., Mester Z., et al.** Definition of the mole (IUPAC Recommendation 2017) / Pure Appl. Chem. 2018. Vol. 90. N 1. P. 175 – 180.
6. **Newell D. B., Cabiati F., Fischer J., et al.** The CODATA 2017 values of  $h$ ,  $e$ ,  $k$ , and  $N_A$  for the revision of the SI / Metrologia. 2018. Vol. 55. N 1. L13 – L16.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-12-16

## АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Hg (II), Cd (II) И As (III) В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ГРУППОВОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

© Инна Владимировна Саунина, Евгений Николаевич Грибанов, Эмма Рафаиловна Оскотская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Орловский государственный университет им. И. С. Тургенева, г. Орел, Россия; e-mail: gribanovEN@gmail.com

*Статья поступила 6 ноября 2018 г. Поступила после доработки 11 декабря 2018 г. Принята к публикации 20 декабря 2018 г.*

Изучена сорбция Hg (II), Cd (II) и As (III) природным алюмосиликатом. Установлено, что минерал сорбирует данные элементы-токсиканты в достаточно широком диапазоне pH, при этом аналиты извлекаются количественно в нейтральной или близкой к нейтральной среде: Hg (II) — в интервале pH 7,0 – 8,0; As (III) — 6,3 – 7,5; Cd (II) — 7,4 – 8,5. Показано влияние времени контакта фаз на степень извлечения элементов. Найдена сорбционная емкость минерала в оптимальных условиях, которая составляет 0,06 ммоль/г для ртути, 0,31 ммоль/г для кадмия и 0,52 ммоль/г для мышьяка. Коэффициенты распределения достигают значений  $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4$ . На основе полученных данных предложена и апробирована новая комбинированная методика определения Hg (II), Cd (II) и As (III) в природных и сточных водах, основанная на предварительном групповом сорбционном концентрировании элементов алюмосиликатом, их последующей десорбции с поверхности минерала и атомно-абсорбционном определении. Правильность методики проверена методом «введено – найдено». Методика характеризуется простотой выполнения, высокой чувствительностью, воспроизводимостью и точностью определения аналитов. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,13. Предлагаемая методика отличается экономической доступностью и возможностью замены импортных сорбционных материалов, может быть использована в практике лабораторий, осуществляющих мониторинг качества и безопасности объектов окружающей среды.

**Ключевые слова:** алюмосиликаты; тяжелые металлы; сорбционное концентрирование; атомно-абсорбционная спектрометрия.

## ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF Hg (II), Cd (II), AND As (III) IN NATURAL AND WASTE WATER AFTER PRELIMINARY GROUP PRECONCENTRATION

© Inna V. Saunina, Evgeny N. Gribanov, Émma R. Oskotskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup> I. S. Turgenev Orel State Inuversity, Orel, Russia; e-mail: gribanovEN@gmail.com

*Received November 6, 2018. Revised December 11, 2018. Accepted December 20, 2018.*

The sorption of Hg (II), Cd (II), and As (III) by natural aluminosilicate is studied. It is shown that the mineral absorbs those toxicants in a rather wide pH range, quantitative extraction of analytes being achieved in a neutral or close to neutral medium (pH values range within 7.0 – 8.0; 6.3 – 7.5; 7.4 – 8.5 for Hg (II), As (III), and Cd (II), respectively). The effect of the time of phase contact on the degree of extraction of elements is shown. The sorption capacity of the mineral in optimal conditions of the medium acidity (0.06 mmol/g for mercury, 0.31 mmol/g for cadmium, and 0.52 mmol/g for arsenic) is determined. The distribution coefficients attain values of about  $n \times 10^3 - n \times 10^4$ . A new combined method for determination of Hg (II), Cd (II), and As (III) in natural and waste water is developed and tested. The method consists in a preliminary group sorption concentration of the analytes by aluminosilicate, desorption of the analytes from the surface of the mineral and their subsequent atomic absorption determination. The correctness of the method is verified in analysis of spiked samples. The method is easy to use and exhibits high sensitivity, reproducibility and accuracy of analyte determination. The relative standard deviation does not exceed 0.13. Economic availability and possibility of using domestic sorption materials are the important advantages of the proposed procedure which can be used in the practice of laboratories monitoring the quality and safety of environmental objects.

**Keywords:** aluminosilicates; heavy metals; sorption preconcentration; atomic absorption spectrometry (AAS).

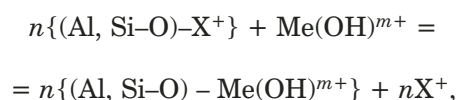
Мониторинг содержания ртути (II), кадмия (II) и мышьяка (III) — токсикантов, относящихся к кумулятивным ядам — в объектах окружающей среды является важной задачей, требующей решения при реализации природоохранных технологий [1 – 3]. Известны различные физико-химические методы определения данных элементов [4 – 8], среди которых наиболее востребованным является метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) благодаря своей доступности и селективности [9 – 11]. Тем не менее при прямом ААС определении следовых количеств металлов в объектах сложного химического состава наблюдается значительное снижение воспроизводимости, точности и чувствительности анализа [12, 13], что связано с влиянием матрицы. Одним из способов нивелирования матричного эффекта является предварительное сорбционное концентрирование аналитов [13], которое позволяет выделить их из большого объема раствора, снизить предел обнаружения, уменьшить или полностью устранить влияние макрокомпонентов. Необходимы поиск новых и совершенствование свойств имеющихся сорбентов в целях повышения эффективности химического анализа, его удешевления и упрощения. Хорошо зарекомендовавшим себя классом сорбционных материалов являются алюмосиликаты. Это экономически доступный материал, обладающий высокоразвитой поверхностью, который позволяет нивелировать влияние матрицы и обеспечивает достаточно высокие значения коэффициентов концентрирования.

В настоящей работе предложена новая комбинированная методика определения ртути (II), кадмия (II) и мышьяка (III) в природных и сточных водах, основанная на предварительном групповом сорбционном концентрировании данных элементов алюмосиликатом из водных систем сложного химического состава и последующем определении методом атомно-абсорбционной спектроскопии после десорбции с поверхности минерала.

В качестве сорбента использовали природный алюмосиликат Хотынецкого месторождения. Его химический состав включает: монтмориллонит  $(Ca, Mg)(Al, Fe, MgO_2(OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}] \times nH_2O$ ; клиноптилолит  $K_3Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72} \times nH_2O$ ; модификации кремнезема ( $SiO_2$ ) — кристобаллит и кварц, а также иллит  $(K_{0,75}(H_3O)_{0,25})Al_2(Si_3Al)O_{10}((H_2O)_{0,75}(OH)_{0,25})_2$  [14]. Минерал предварительно истирали в фарфоровой ступке до мелкодисперсного состояния и сушили в воздушном потоке ( $70 \pm 1^\circ C$ ) до постоянной массы. Рабочие растворы металлов готовили из ГСО ионов мышьяка (III) (ГСО 7976), кадмия (II) (ГСО 7874) и ртути (II) (ГСО 7343). Все исполь-

зуемые в работе реактивы имели квалификацию чда.

Систематически изучена сорбция ртути (II), кадмия (II) и мышьяка (III) в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании. Установлено, что алюмосиликат сорбирует данные тяжелые металлы в достаточно широком диапазоне pH, при этом количественная сорбция аналитов ( $>95\%$ ) достигается в нейтральной или близкой к нейтральной среде (рис. 1): для Hg (II) в интервале pH 7,0 – 8,0; для As (III) — 6,3 – 7,5; для Cd (II) 7,4 – 8,5. Время установления сорбционного равновесия для мышьяка и кадмия составляет 30 – 40 мин, для ртути — 50 – 60 мин (рис. 2). Можно предположить схему протекающего процесса, основанного на ионном обмене с учетом констант гидролиза металлов [15]:



где X — обменный катион ( $H^+$ ,  $K^+$ ), Me — металл (Cd, Hg, As).

Сорбционная емкость минерала в оптимальных условиях кислотности среды составляет 0,06 ммоль/г для ртути, 0,31 ммоль/г для кадмия и 0,52 ммоль/г для мышьяка, а коэффициенты распределения достигают значений  $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4$ .

Показана возможность десорбции Hg (II), Cd (II) и As (III) с поверхности алюмосиликата следующими водными растворами (табл. 1): хлорида аммония ( $NH_4Cl$ ), хлорида натрия ( $NaCl$ ), цитрата аммония  $((NH_4)_3C_6H_5O_7)$ , оксалата натрия ( $Na_2C_2O_4$ ) и мочевины  $((NH_2)_2CO)$ . Выбор приро-

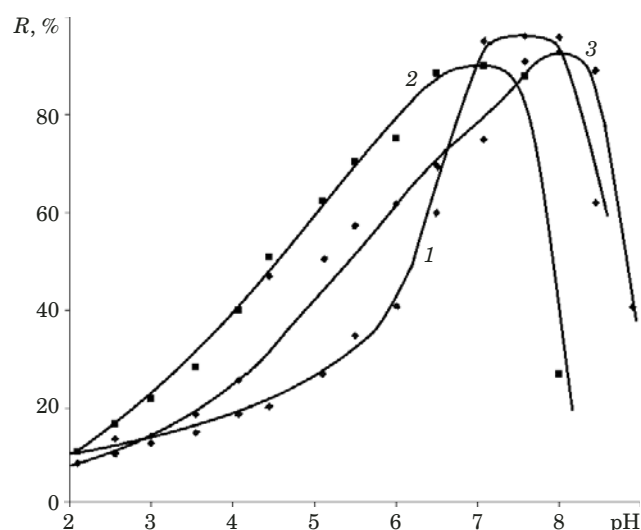
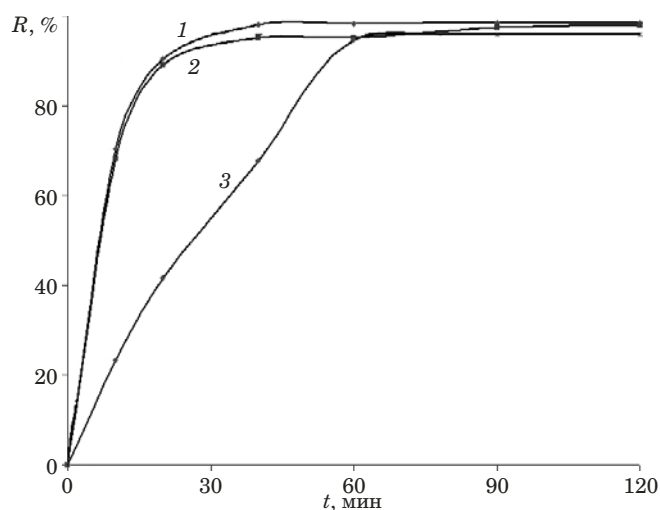


Рис. 1. Влияние кислотности среды на степень извлечения металлов алюмосиликатом: 1 — Hg (II); 2 — As (III); 3 — Cd (II)



**Рис. 2.** Зависимость степени извлечения металлов алюмосиликатом от времени контакта фаз: 1 — As (III); 2 — Cd (II); 3 — Hg (II)

ды десорбирующих веществ обусловлен их способностью к участию в ионном обмене с функциональными группами алюмосиликата или к обра-

**Таблица 1.** Степень десорбции (%) металлов с поверхности алюмосиликата различными элюентами [20 см<sup>3</sup>, 5 М водный раствор, температура 20,0 ± 1,0 °С (числитель) и 40,0 ± 1,0 °С (знаменатель)]

| Элюент                                                                       | Металл   |         |         |
|------------------------------------------------------------------------------|----------|---------|---------|
|                                                                              | As (III) | Cd (II) | Hg (II) |
| NH <sub>4</sub> Cl                                                           | 33       | 33      | 32      |
| NaCl                                                                         | 12       | 20      | 23      |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> | 48/53    | 44/51   | 45/54   |
| Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                | 78/86    | 62/63   | 73/73   |
| (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO                                           | 91/97    | 89/96   | 90/97   |

**Таблица 2.** Результаты определения Hg (II), Cd (II) и As (III) в водах г. Орла методом ААС после предварительного концентрирования ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

| Объект*                                               | Металл   | Введено в пробу, мкг/л | Найдено в пробе, мкг/л | $s_r$ |
|-------------------------------------------------------|----------|------------------------|------------------------|-------|
| Вода р. Ока<br>(ниже сброса<br>завода «Текмаш»)       | Hg (II)  | 0,50                   | 0,50 ± 0,01            | 0,07  |
|                                                       |          | 1,00                   | 1,02 ± 0,01            | 0,06  |
|                                                       | As (III) | 5,00                   | 5,10 ± 0,01            | 0,08  |
|                                                       |          | 10,00                  | 10,02 ± 0,02           | 0,08  |
|                                                       | Cd (II)  | 0,50                   | 0,51 ± 0,01            | 0,11  |
|                                                       |          | 1,00                   | 1,07 ± 0,01            | 0,11  |
| Вода р. Ока<br>(водный сброс<br>завода им. Медведева) | Hg (II)  | 0,50                   | 0,51 ± 0,02            | 0,13  |
|                                                       |          | 1,00                   | 1,02 ± 0,02            | 0,11  |
|                                                       | As (III) | 5,00                   | 5,14 ± 0,01            | 0,10  |
|                                                       |          | 10,00                  | 10,10 ± 0,02           | 0,08  |
|                                                       | Cd (II)  | 0,50                   | 0,49 ± 0,01            | 0,13  |
|                                                       |          | 1,00                   | 1,03 ± 0,01            | 0,09  |

\* По всем пунктам превышения ПДК не наблюдается [18].

зованию прочных комплексных соединений с аналитами. Установлено, что степень десорбции металлов максимальна (>95 %) при использовании 20 см<sup>3</sup> 5 М водного раствора (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO при незначительном нагревании до 40 ± 1 °С.

Анализ полученных данных показывает возможность группового концентрирования Hg (II), Cd (II), As (III) алюмосиликатом и их последующего инструментального определения после десорбции с поверхности минерала.

**Ход анализа.** При определении Hg (II), Cd (II) и As (III) к пробе воды объемом 500 см<sup>3</sup> добавляют 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и 0,2 – 0,3 см<sup>3</sup> концентрированного пероксида водорода. Далее пробу выдерживают в течение 20 – 25 мин при постоянном перемешивании и незначительном нагревании (50 – 55 °С) для разрушения комплексов ионов металлов с органическими веществами. Если проба содержит механические примеси или осадок, то ее предварительно фильтруют через фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата (20 – 25 см<sup>3</sup>), так как они могут содержать загрязнения с фильтра. Далее в анализируемом растворе устанавливают оптимальное для групповой сорбции Hg (II), Cd (II) и As (III) значение pH 7,4 – 7,6 добавлением аммиачно-ацетатного буферного раствора, вносят 3 г алюмосиликата и перемешивают в течение 50 – 60 мин при комнатной температуре. Сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают 15 – 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Далее аналиты десорбируют 20 см<sup>3</sup> 5 М водного раствора (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, нагретого до температуры ~40 °С. Параллельно проводят холостой опыт, включающий все используемые реактивы и сорбент. По заранее построенному

градуировочному графику находят концентрацию металлов в анализируемой пробе. При построении градуировочной зависимости использовали 5 М водные растворы десорбента  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  с известными содержаниями аналита.

В работе элюат анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра «Квант-2А». Длины волн аналитических линий: As — 193,7 нм; Cd — 228,8 нм; Hg — 253,7 нм [16]. Определение кадмия проводили в режиме прямой абсорбции с атомизацией в пламени (воздух/пропан — бутановая смесь), ртути — методом «холодного пара», а мышьяка — методом «летучих гидридов» с использованием ртутно-гидридного генератора ГРГ-107 с атомизацией в кварцевой кювете.

Правильность определения Hg (II), Cd (II) и As (III) после группового сорбционного концентрирования проверена методом «введено — найдено» при анализе образцов природных и сточных вод реки Ока на территории г. Орла (табл. 2). Содержание макроэлементов в воде приведено в работе [17].

Диапазон определяемых концентраций металлов для настоящей методики составляет 0,1 – 5,0 мкг/дм<sup>3</sup> для Hg (II), 0,5 – 50,0 мкг/дм<sup>3</sup> для As (III) и 0,1 – 10 мкг/дм<sup>3</sup> для Cd (II), а  $s_r$  не превышает 0,13. Таким образом, ее метрологические характеристики не уступают приведенным, например, в работах [5 – 11] или превосходят их.

Предлагаемый способ определения ртути (II), кадмия (II) и мышьяка (III) в природных и сточных водах, включающий в себя предварительное групповое сорбционное концентрирование металлов природным алюмосиликатом с последующим определением аналитов методом атомно-абсорбционной спектроскопии, отличается хорошими метрологическими характеристиками, простотой выполнения, не требует применения дорогостоящих реактивов и позволяет заменить импортные сорбционные материалы. Он может быть использован в практике лабораторий, осуществляющих мониторинг качества и безопасности объектов окружающей среды.

## ЛИТЕРАТУРА

- Исидоров В. А. Введение в химическую экотоксикологию. — СПб.: Химиздат, 1999. — 144 с.
- Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. — Л.: Агропромиздат, 1987. — 142 с.
- Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. — М.: Мир, 1997. — 232 с.
- Дальнова О. А., Бебешко Г. И., Еськина В. В. и др. Современные методы определения тяжелых металлов в сточных водах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 6. С. 5 – 13.
- РД 52.24.436–2011. Массовая концентрация кадмия в водах. Методика измерений фотометрическим методом с катионом. — Ростов-на-Дону, 2011. — 20 с.

- ПНД Ф 14.1:2.3.172–2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути общей в сточных, природных и поверхностных водах фотометрическим методом с дитизином. — М., 2017.
- ПНД Ф 14.1:2.49–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов мышьяка в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом серебра. — М., 1996.
- МУК 4.1.1512–03. Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации ионов ртути в воде. — М., 2003.
- РД 52.24.526–2012. Массовая концентрация мышьяка в водах. Методика измерений атомно-абсорбционным методом. — Ростов-на-Дону, 2012. — 31 с.
- РД 52.24.479–2008. Массовая концентрация ртути в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции в холодном паре. — Ростов-на-Дону, 2008. — 34 с.
- ГОСТ 31870–2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. — М.: Стандартинформ, 2013. — 19 с.
- Золотов Ю. А. Разделение и концентрирование в химическом анализе / Рос. хим. журн. 2005. Т. XLIX. № 2. С. 6 – 10.
- Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Моросанова Е. И., Дмитриенко С. Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41 – 66.
- Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р., Кузьменко А. П. Особенности строения, морфологии и кислотно-основных свойств поверхности алюмосиликата Хотынецкого месторождения / Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20. № 1. С. 42 – 49.
- Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р., Саунина И. В. Сорбционная очистка природных и сточных вод от Hg (II), Cd (II) и Pb(II) природным цеолитом Хотынецкого месторождения / Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. № 3. С. 316 – 323.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
- Степанова Л. П., Яковлева Е. В., Черный Е. С. и др. Химический состав поверхностных вод бассейна реки Оки на территории Орловской области / Вестн. рос. ун-та дружбы народов. Серия: экология и безопасность жизнедеятельности. 2015. № 4. С. 92 – 99.
- ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (с изменениями от 28.09.2017 г.). — М., 2003. — 353 с.

## REFERENCES

- Isidorov V. A. Introduction to chemical ecotoxicology. — St. Petersburg: Khimizdat, 1999. — 144 p. [in Russian].
- Alekseev Yu. V. Heavy metals in soils and plants. — Leningrad: Agropromizdat, 1987. — 142 p. [in Russian].
- Fellenberg G. Chemie der Umwelt-belastung. — Stuttgart: B. G. Teubner, 1992. — 273 p.
- Dalnova O. A., Bebeshko G. I., Es'kina V. V., et al. Modern Methods of Heavy Metals Determination in Waste Water (Review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 6. P. 5 – 13.
- Guidance Document RD 52.24.436–2011. Mass concentration of cadmium in waters. Photometric measurement technique with kation. — Rostov-on-Don, 2011. — 20 p. [in Russian].
- Federal Environmental Regulations PND F 14.1:2.3.172–2000. Methods for measuring the total mass concentration of mercury in wastewater, natural and surface waters by the photometric method with dithizone. — Moscow, 2017 [in Russian].
- Federal Environmental Regulations PND F 14.1:2.49–96. Methods for measuring the mass concentration of arsenic ions in natural and waste waters by the photometric method with silver diethyldithiocarbamate. — Moscow, 1996 [in Russian].
- Methodical Instructions MUK 4.1.1512–03. Stripping voltametric measurement of the concentration of mercury ions in water. — Moscow, 2003 [in Russian].
- Guidance Document RD 52.24.526–2012. Mass concentration of arsenic in waters. Atomic absorption measurement technique. — Rostov-on-Don, 2012. — 31 p. [in Russian].

10. Guidance Document RD 52.24.479–2008. Mass concentration of mercury in waters. The method of measurement using atomic absorption in cold vapor. — Rostov-on-Don, 2008. — 34 p. [in Russian].
11. Interstable Standard GOST 31870–2012. Drinking water. Determination of the content of elements by atomic spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2013. — 19 p. [in Russian].
12. **Zolotov Yu. A.** Separation and concentration in chemical analysis / Ros. Khim. Zh. 2005. Vol. XLIX. N 2. P. 6 – 10 [in Russian].
13. **Zolotov Yu. A., Tsizin G. I., Morosanova E. I., Dmitrienko S. G.** Sorption preconcentration of microcomponents for chemical analysis / Rus. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 1. P. 37 – 60.
14. **Gribanov E. N., Oskotskaya E. R., Kuzmenko A. P.** Features of the structure, morphology and acid-base properties of the surface of the aluminosilicate of the Khotynetsky deposit / Kond. Sredy Mezhd. Gran. 2018. Vol. 20. N 1. P. 42 – 49 [in Russian].
15. **Gribanov E. N., Oskotskaya E. R., Saunina I. V.** The Sorption purification of natural and waste waters from Hg (II), Cd (II) and Pb (II) by natural zeolite Hotynetskie of deposit / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2018. N 3. P. 316 – 323 [in Russian].
16. **Lurie Yu. Yu.** Handbook of analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1989. — 448 p. [in Russian].
17. **Stepanova L. P., Yakovleva E. V., Cherny E. S.** The chemical composition of the surface waters of the Oka River basin on the territory of Orel Region / Vestn. Ros. Univ. Druzhby Narodov. Ser. Ékol. Bezopasn. Zhiznedeyat. 2015. N 4. P. 92 – 99 [in Russian].
18. Hygienic Regulations GN 2.1.5.1315–03. The maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in the water of water bodies of drinking and household water use. — Moscow, 2003. — 353 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-17-22

## ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ФОСФАТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ

© Марс Ильгизерович Хамдеев, Евгений Александрович Ерин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> АО «Государственный научный центр — Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград Ульяновской обл., Россия; e-mail: hamdeev@niiar.ru

*Статья поступила 22 мая 2018 г. Поступила после доработки 26 октября 2018 г.  
Принята к публикации 28 ноября 2018 г.*

Рассчитаны физические параметры плазмы электрической дуги при анализе фосфатных осадков продуктов деления облученного ядерного топлива, исследовано изменение этих параметров во времени. Как известно, фосфатные концентраты продуктов деления характеризуются сложным химическим составом, высокой термической и химической стойкостью. Поэтому целесообразно проводить прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков фосфатов без их перевода в раствор. Различные условия подготовки проб и синтеза образцов сравнения обуславливают разную химическую форму определяемых элементов. Это, в свою очередь, оказывает влияние на кинетику их испарения в кратере электрода и процессы возбуждения в плазме. Известные закономерности этих процессов далеко не всегда могут быть перенесены на специфические условия конкретных методик анализа. В связи с этим необходимо изучение влияния химического состава проб, выбора спектроскопических носителей, процессов возбуждения спектров и исследования физических параметров плазмы электрической дуги на результаты определения. Для измерения эффективной температуры горячих центральных участков дуги в интервале 4500 – 6500 К использовали линии цинка Zn I 307,206 нм и Zn I 307,589 нм. Для уменьшения влияния элементного состава пробы на условия возбуждения спектров и их стабилизации в качестве спектроскопического носителя были исследованы NaCl, BaCl<sub>2</sub>, NaCl + TiCl. В контрольных опытах использовали образцы без носителя. Совпадение значений физических параметров плазмы в пределах погрешности измерений, не превышающей 20 %, идентичность характера кинетических кривых для проб фосфатных осадков и синтезированных образцов сравнения свидетельствуют об их адекватности. В результате проведенных исследований обосновано применение прямого атомно-эмиссионного спектрального метода анализа проб фосфатных концентратов продуктов деления при использовании синтетических образцов сравнения.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; облученное ядерное топливо; пирохимическая регенерация облученного ядерного топлива; фосфатные концентраты продуктов деления; спектроскопический буфер; температура дугового разряда; электронная плотность плазмы; степень ионизации; функция возбуждения атомов.

## PLASMA PARAMETERS IN ATOMIC-EMISSION SPECTRAL ANALYSIS OF PHOSPHATE CONCENTRATES OF THE FISSION PRODUCTS

© Mars I. Khamdeev, Evgeny A. Erin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> JSC “State Scientific Center — Research Institute of Atomic Reactors”, Dimitrovgrad, Ulyanovsk region, Russia; e-mail: hamdeev@niiar.ru

*Received May 22, 2018. Revised October 26, 2018. Accepted November 28, 2018.*

Physical parameters of electric arc plasma as well as their time dependences are calculated when analyzing phosphate precipitates of the fission products of irradiated nuclear fuel. Phosphate concentrates of the fission products are known for their complex chemical composition and high thermal and chemical stability. Hence, direct atomic emission spectral analysis of phosphate powders without transferring them into solutions is advisable. Different conditions of sample preparation and synthesis of the reference materials determine the different chemical forms of the elements to be determined. This, in turn, affects the kinetics of their evaporation in the electrode crater and excitation processes in the plasma. The known mechanisms of those processes cannot always be transferred to specific conditions of the given method of analysis thus entailing the necessity of studying the effect of the samples chemical composition on the results of determination, proper choice of spectroscopic carriers, detailed study of spectra excitation processes in spectral

analysis, and analysis of the physical parameters of the electric arc plasma. We used the lines Zn I 307.206 nm and Zn I 307.589 nm to measure the effective temperature of the central hot sections of the arc in a range of 4500 – 6500 K. NaCl, BaCl<sub>2</sub> and NaCl + TlCl were studied to reduce the effect of the sample elemental composition on excitation conditions of the spectra and their stabilization as a spectroscopic carrier. In control experiments we used carrier-free samples. The coincidence of the values of the plasma physical parameters within the measurement error not exceeding 20%, as well as the identity of the nature of the kinetic curves for samples of phosphate precipitates and synthetic reference materials prove their correctness. The result of the study substantiate correctness of the direct atomic-emission spectral procedure in analysis of phosphate concentrates of fission when using synthetic reference materials.

**Keywords:** atomic-emission spectral analysis; spent nuclear fuel; pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel; phosphate concentrates of fission products; spectroscopic buffer; arc discharge temperature; plasma electron density; ionization degree; atom excitation factor.

В нашей работе [1] были представлены результаты разработки методики атомно-эмиссионного определения продуктов деления и технологических примесей в фосфатных концентратах, получаемых при иммобилизации указанных элементов из отработанного плава хлоридов щелочных металлов.

Фосфатные концентраты характеризуются сложным химическим составом, высокой термической и химической стойкостью. В связи с этим для их анализа предпочтительно использовать прямые методы без перевода фосфатов в раствор, в частности, метод атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Для проведения анализа требуются образцы сравнения, близкие по физико-химическим свойствам к анализируемым пробам. При невозможности подготовки стандартных образцов, идентичных анализируемым пробам, встает вопрос о проверке правильности анализа. Различные условия подготовки проб и синтеза образцов сравнения обуславливают разную химическую форму определяемых элементов. Это, в свою очередь, оказывает влияние на кинетику их испарения в кратере электрода и на процессы возбуждения в плазме. Известные закономерности этих процессов [2, 3] далеко не всегда могут быть перенесены на специфические условия конкретных методик анализа. В связи с этим необходимо исследовать влияние химического состава проб, выбора спектроскопических буферов, процессов возбуждения спектров при проведении спектрального анализа и физических параметров плазмы электрической дуги на результаты анализа.

Мы рассчитали физические параметры плазмы электрической дуги при анализе фосфатных осадков продуктов деления облученного ядерного топлива и изучили изменение этих параметров во времени.

*Экспериментальная часть.* Установка для проведения атомно-эмиссионного анализа включала специальный бокс со штативом, спектрометры СТЭ-1 и PGS-2, источник возбуждения спектров «Везувий-3» и систему управления

установкой. Применяли угольные графитизированные электроды (осч 7 – 3) диаметром 6 мм. Спектры возбуждали в дуге переменного тока и регистрировали с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) производства «ВМК-Оптоэлектроника».

При синтезе фосфатных образцов сравнения (ОС) использовали оксиды и хлориды металлов квалификации хч и осч и ортофосфорную кислоту (хч). Смесь оксидов и хлоридов определяемых элементов, помещенную во фторопластовый стакан, обрабатывали при нагревании (до 300 °С) избыточным количеством концентрированной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> для перевода элементов в фосфаты [1].

Были найдены эффективные значения параметров плазмы, которые должен иметь радиально однородный цилиндрический дуговой источник [2 – 4].

Эффективную температуру ( $T$ ) дуги определяли способом, основанным на измерении относительной интенсивности ( $I$ ) двух атомных ( $I_I$ ) (или двух ионных —  $I_{II}$ ) линий с длинами волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  одного и того же элемента с известными кажущимися потенциалами возбуждения  $E_1$  и  $E_2$  и значениями атомных констант  $P_1$  и  $P_2$  [5]:

$$T = \frac{5040(\bar{E}_2 - \bar{E}_1)}{\lg I_I/I_{II} - \lg P_1/P_2}. \quad (1)$$

Эффективную электронную плотность ( $n_e$ ) рассчитывали из соотношения интенсивностей атомных (I) или ионных (II) линий одного элемента:

$$\lg n_e = -\lg \frac{I_{II}}{I_I} + \lg \frac{P_{II}}{P_I} - \frac{5040}{T} (V_i + E_{II} - E_I) + \frac{3}{2} \lg T + 15,684, \quad (2)$$

где  $V_i$  — потенциал ионизации элемента;  $E_{II}$  и  $E_I$  — потенциалы возбуждения;  $P_{II}$  и  $P_I$  — атомные константы.

Степень ионизации атомов ( $x$ ) связана с температурой плазмы дуги, горящей при атмосфер-

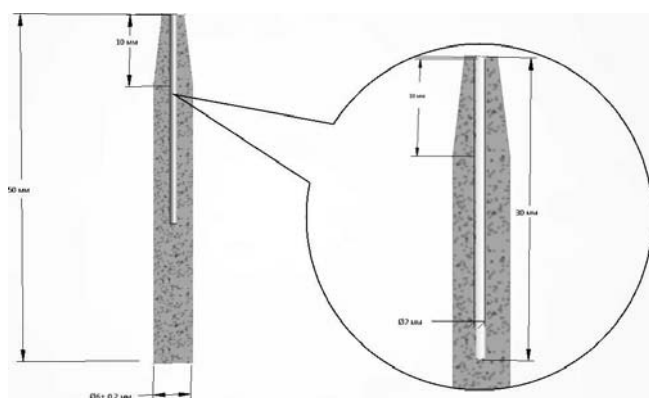


Рис. 1. Внешний вид верхнего угольного электрода

ном давлении, и потенциалом ионизации  $V_i$  уравнением:

$$\lg \frac{x}{1-x} = -\lg n_e - \frac{5040}{T} \bar{V}_i + \frac{3}{2} \lg T + 15,684, \quad (3)$$

где  $\bar{V}_i$  — кажущийся потенциал ионизации.

Функция возбуждения  $F$  зависит от температуры плазмы, степени ионизации элемента и кажущегося потенциала возбуждения  $\bar{E}$ .

Для нейтральных атомов

$$F_I = (1-x) \cdot 10^{-5040\bar{E}_I/T}, \quad (4)$$

для однократно ионизированных

$$F_{II} = x 10^{-5040\bar{E}_{II}/T}. \quad (5)$$

Интенсивность спектральных линий атомов (I) и ионов (II) в плазме определяется температурой ( $T$ ), числом атомов ( $N$ ) в облаке дуги и степенью их ионизации:

$$I_I = P_I N_I (1-x) \cdot 10^{-5040\bar{E}_I/T}, \quad (6)$$

$$I_{II} = P_{II} N_{II} x 10^{-5040\bar{E}_{II}/T}. \quad (7)$$

Из соотношений (4–7) можно определить число атомов и ионов в плазме дуги:

$$N_I = \frac{I_I}{P_I F_I}, \quad (8)$$

$$N_{II} = \frac{I_{II}}{P_{II} F_{II}}. \quad (9)$$

Для определения температуры и концентрации элементов в плазме дуги необходимо поддерживать их непрерывное и независимое поступление в течение всего времени экспозиции. Указанные условия могут быть обеспечены введением смеси, содержащей угольный порошок и химические элементы, в канал угольного электрода глубиной 30 мм и диаметром 2 мм, заточенного на конус (рис. 1).

Для измерения эффективной температуры горячих центральных участков дуги в интервале

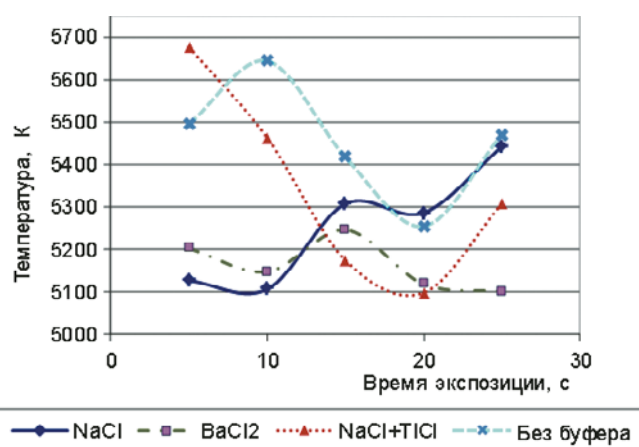


Рис. 2. Изменение температуры плазмы во времени для разных спектроскопических буферов

4500 – 6500 К использовали линии цинка Zn I 307,206 нм и Zn I 307,589 нм [3]. Экспериментально установлено, что изменение содержания цинка в плазме дуги в 10 раз приводит к изменению рассчитанной эффективной температуры плазмы не более чем на 20 %, что может привести к систематической погрешности при расчете эффективной температуры плазмы дуги.

Для определения эффективного значения электронной плотности использовали линии Mg II 279,552 нм и Mg I 285,212 нм.

**Обсуждение результатов.** Для уменьшения влияния элементного состава пробы на условия возбуждения спектров и их стабилизации в качестве спектроскопического буфера (носителя) были исследованы NaCl, BaCl<sub>2</sub>, NaCl + TiCl. В контрольных опытах использовали образцы без спектроскопического буфера.

Фракционное испарение различных спектроскопических буферов и, как следствие, непрерывное изменение состава облака дуги приводят к изменению температуры плазмы во времени [5, 6] (рис. 2).

При использовании в качестве спектроскопического буфера NaCl температура плазмы изменяется от 5120 до 5440 К (см. рис. 2). Его высокая летучесть и малый потенциал ионизации натрия (5,14 эВ) обуславливают низкую температуру дуги в начальной стадии процесса испарения. По мере уменьшения количества хлорида натрия, поступающего в облако дуги, температура повышается и к концу экспозиции достигает значения, характерного для дуги, горящей между чистыми угольными электродами. Использование комбинированного буфера TiCl + NaCl позволяет достичь температуры 5670 К в первые секунды экспозиции. Это объясняется преобладанием в носителе атомов таллия с относительно высоким потенциалом ионизации (6,11 эВ). По

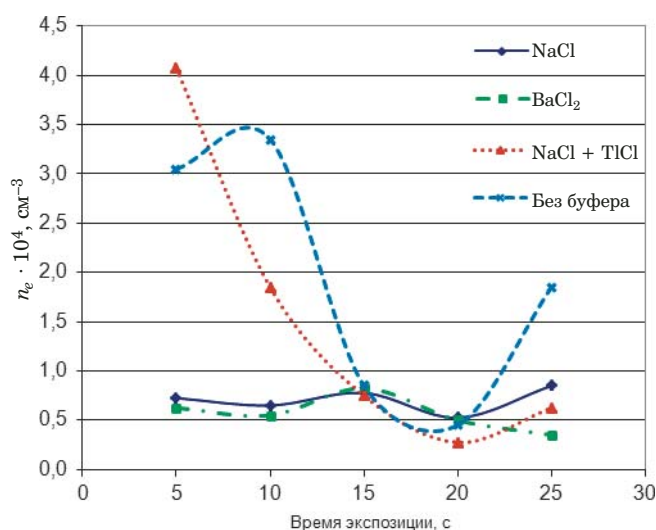


Рис. 3. Изменение электронной плотности плазмы разряда во времени для разных спектроскопических буферов

мере выгорания носителя температура плазмы снижается до 5100 К в середине экспозиции и далее стремится к значению 5300 К, характерному для чистой угольной дуги.

Спектроскопический буфер BaCl<sub>2</sub> (потенциал ионизации бария — 5,21 эВ) позволяет стабилизировать температуру плазмы на уровне 5100 – 5200 К на протяжении всего времени экспозиции. Без введения BaCl<sub>2</sub> температура плазмы нестабильна и испытывает флуктуации на уровне 5200 – 5600 К.

При использовании спектроскопических буферов NaCl и BaCl<sub>2</sub> электронная плотность плазмы дуги стабильна на протяжении всей экспозиции и составляет  $(0,73 - 0,85) \cdot 10^{14}$  и  $(0,40 - 0,63) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  соответственно (рис. 3). Электронная плотность при использовании комбинированного носителя непрерывно уменьшается с  $4,08 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  в начальной стадии испарения до  $2,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  к 20-й секунде. Эта же тенденция прослеживается и без носителя: уменьшение  $n_e$  с  $3,10 \cdot 10^{14}$  до  $0,40 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  к 20-й секунде и дальнейшее увеличение до  $8,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  к концу экспозиции.

Расчет значений степени ионизации определяемых элементов показывает, что использование в качестве спектроскопического буфера BaCl<sub>2</sub> позволяет стабилизировать эту величину на постоянном уровне на протяжении всей экспозиции.

Применение NaCl и TiCl + NaCl приводит к постепенному увеличению степени ионизации элементов, которое составляет к концу экспозиции 1,5 – 3,0 раза по сравнению с ее значением без спектроскопического буфера. При этом наибольшее значение степени ионизации обеспечивает введение NaCl.

Спектроскопические буферы NaCl и BaCl<sub>2</sub> стабилизируют значения функций возбуждения на постоянном уровне в течение первых 20 с экспозиции.

В случае использования TiCl + NaCl эта величина постепенно уменьшается на протяжении всего времени экспозиции. В отсутствие спектроскопического буфера значения функции возбуждения для всех определяемых элементов (Ce, Nd, La, Gd, Sm, Eu, Pr, Y, Cr, Mn, Ni, Mo, Pb, Zn, Ca, Mg, Ti, Sr, Fe, Cu, Ru, Cs, Na, K, Al) увеличиваются в 3 раза и более.

По измеренным значениям интенсивностей аналитических линий определяемых элементов согласно формулам (8) и (9) были получены значения относительного количества частиц определяемых элементов в плазме дуги:

$$N_{\text{отн}} = \frac{N_{\text{эл}}}{N^*} \text{ или } N_{\text{отн}} = \frac{I_{\text{эл}} F^*}{I^* F_{\text{эл}}}, \quad (10)$$

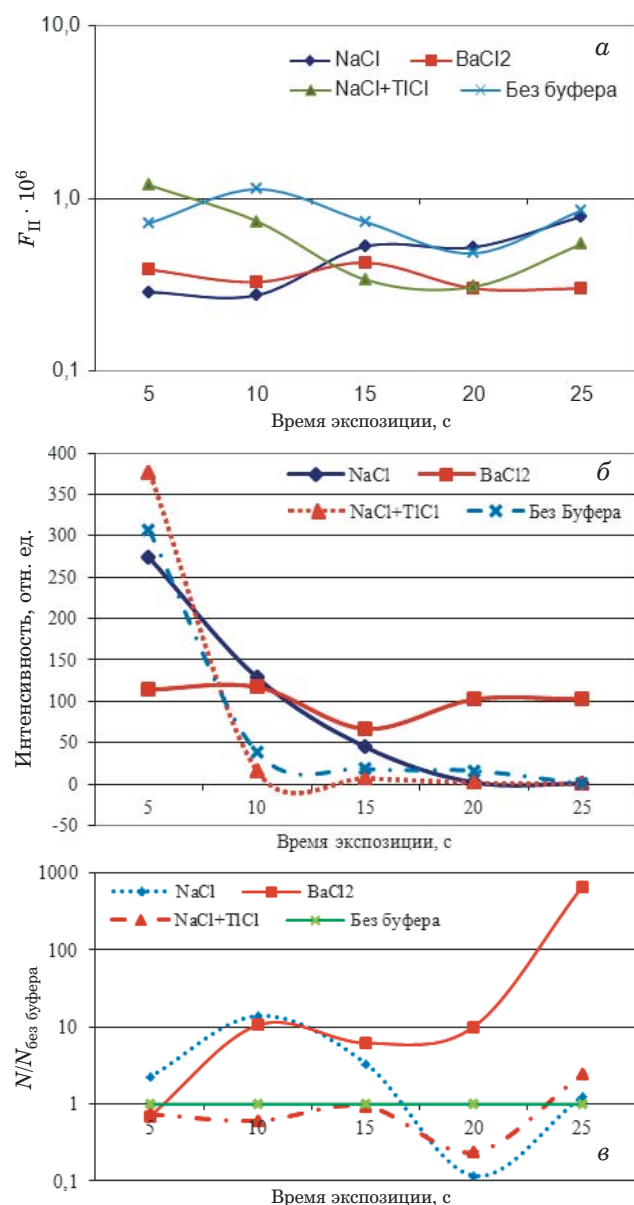
где  $N_{\text{эл}}$ ,  $F_{\text{эл}}$ ,  $I_{\text{эл}}$  — количество частиц, функция возбуждения и интенсивность аналитической линии элемента соответственно с введением спектроскопического буфера (звездочкой отмечены те же величины без его использования).

Для основной части определяемых элементов [1] наибольшее значение относительной концентрации атомов в плазме достигается при введении буфера BaCl<sub>2</sub>. При использовании NaCl относительное содержание атомов элементов в первые 15 с экспозиции соизмеримо с соответствующими значениями для BaCl<sub>2</sub>, далее оно уменьшается в 10 – 100 раз.

Из полученных экспериментальных данных сделан вывод, что основной вклад в интенсивность аналитических линий вносит содержание атомов определяемых элементов в плазме дуги. Так, например, для хрома при введении NaCl температура плазмы повышается с 5100 до 5400 К, что приводит к непрерывному возрастанию степени ионизации и, как следствие, увеличению значения функции возбуждения ( $F_{\text{II}}$ ) на протяжении всей экспозиции. В то же время содержание атомов Cr в плазме и связанная с ним интенсивность линии Cr II 283,562 нм снижаются в течение процесса возбуждения, и после 15-й секунды они близки к нулю (рис. 4).

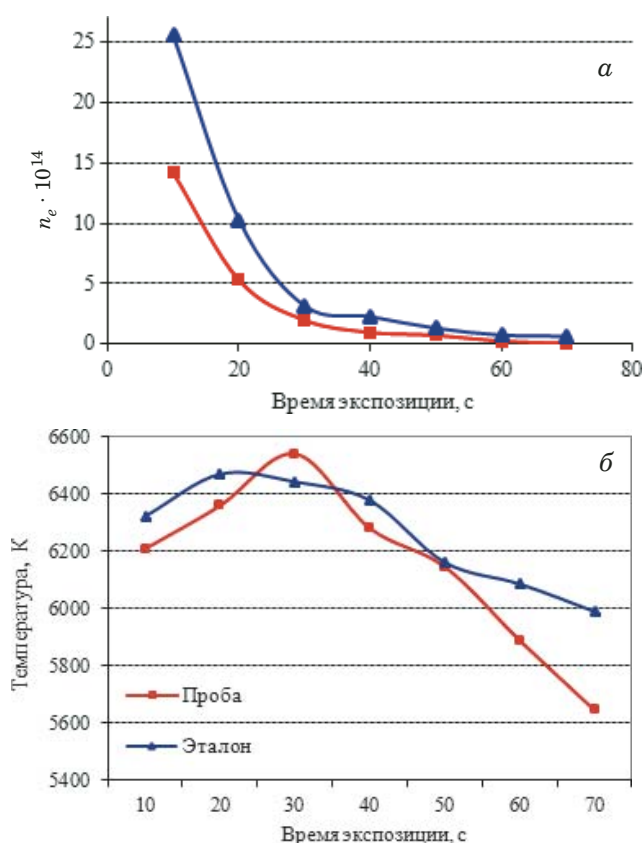
На рис. 5 представлены временные зависимости эффективной электронной плотности и эффективной температуры плазмы при анализе пробы фосфатного концентрата и образца сравнения, характеристики которых представлены в работе [1].

Из рисунка видно, что эффективная температура как при анализе проб фосфатных осадков, так и при испарении синтезированных образцов



**Рис. 4.** Зависимости функции возбуждения линии Cr II 283,562 нм (а), ее интенсивности (б) и относительной концентрации атомов хрома (в) от времени при введении различных спектроскопических буферов

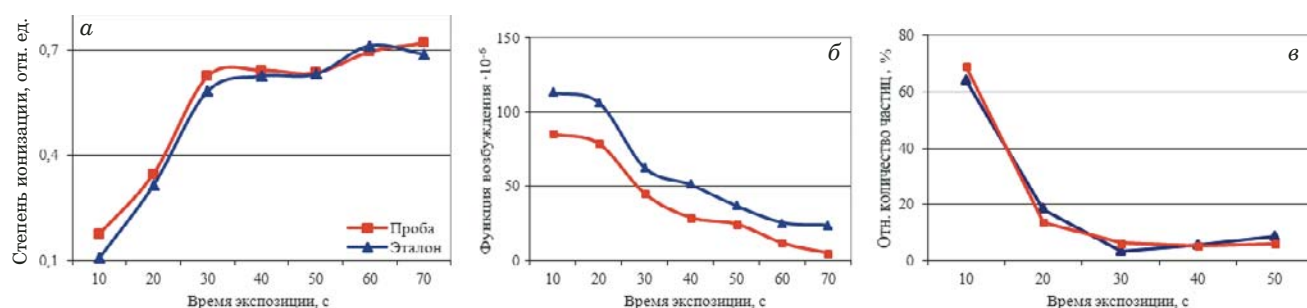
сравнения изменяется в диапазоне от 5600 до 6600 К, достигая максимума на 30-й секунде экс-



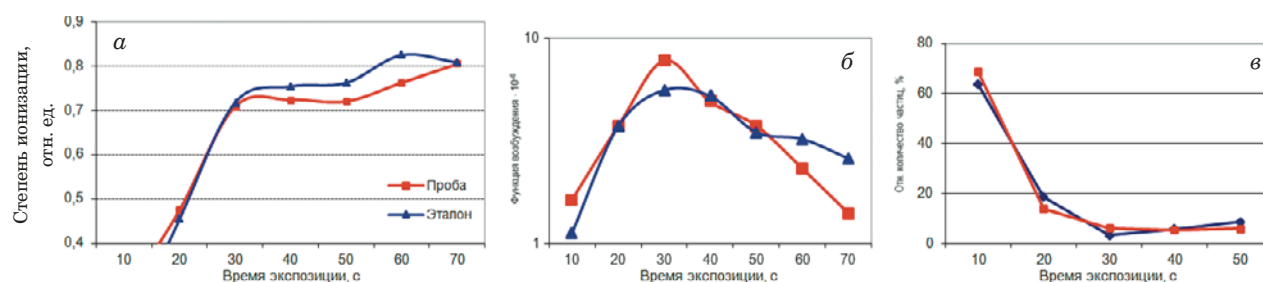
**Рис. 5.** Зависимости эффективной электронной плотности (а) и эффективной температуры плазмы (б) от времени при анализе проб фосфатных осадков и образцов сравнения

позиции, и к концу экспозиции стремится к температуре, характерной для чистой угольной дуги. Последнее свидетельствует о полноте выгорания навески в течение 70 с экспозиции. Кинетические кривые изменения эффективной температуры для проб и образцов сравнения практически совпадают.

Эффективная электронная плотность (см. рис. 7, а) при испарении образцов сравнения по абсолютным значениям лишь в первые секунды экспозиции превышает соответствующие значения для фосфатных осадков. Это обусловлено термической и химической стойкостью послед-



**Рис. 6.** Зависимости степени ионизации (а), функции возбуждения (б) и относительного количества частиц (в) марганца от времени при анализе фосфатных осадков



**Рис. 7.** Зависимости степени ионизации (а), функции возбуждения (б) и относительного количества частиц (в) хрома от времени при анализе фосфатных осадков

них. В дальнейшем кинетические кривые испарения образцов сравнения и фосфатного осадка сближаются в пределах 20 %-ной погрешности и по достижении 70 с практически совпадают.

На рис. 6, 7 приведены временные зависимости функции возбуждения, степени ионизации и относительного количества частиц для марганца и хрома при анализе фосфатного осадка.

Таким образом, совпадение значений физических параметров плазмы в пределах погрешности измерений, не превышающей 20 %, и идентичность кинетических кривых для проб фосфатных осадков и синтезированных образцов сравнения свидетельствуют об адекватности последних, что является обоснованием проведения прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа фосфатных концентратов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хамдеев М. И., Васильева О. Н., Чистяков В. М., Ерин Е. А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ фосфатных концентратов продуктов деления и примесей, получаемых в процессе регенерации облученного ядерного топлива / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 65 – 68.
2. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
3. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1965. — 324 с.
4. Тагильцева Е. А. Исследование влияния режима работы двухструйного дугового плазматрона на температуру и элект-

ронную концентрацию плазмы / Научные ведомости Белгородского гос. ун-та. Серия: Математика. Физика. 2012. Т. 27. № 11. С. 197 – 206.

5. Зильберштейн Х. И. Спектральный анализ чистых веществ. — Л.: Химия, 1971. — 416 с.
6. Кустанович И. М. Спектральный анализ. — М.: Высшая школа, 1966. — 352 с.
7. Карякин А. В., Аникина Л. И. и др. Спектральный анализ редкоземельных окислов. — М.: Наука, 1974. — 154 с.
8. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. — М.: Metallurgy, 1969. — 574 с.

## REFERENCES

1. Khamdeev M. I., Vasilieva O. N., Chistyakov V. M., Erin E. A. Atomic-Emission Spectral Analysis Phosphate Concentrates of Fission Products and Impurities Obtained upon Pyrochemical Reprocessing of Irradiated Nuclear Fuel. *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 65 – 68 [in Russian].
2. Rusanov A. K. *Fundamentals of Quantitative Spectral Analysis of Ores and Minerals*. 2nd ed. — Moscow: Nedra, 1978. — 400 p. [in Russian].
3. Zaidel A. N. *Fundamentals of Spectral Analysis*. — Moscow: Nauka, 1965. — 324 p. [in Russian].
4. Tagiltseva E. A. Effect of Double-Injection Arc-Type Plasmatron Performance on the Temperature and Electron Density of Plasma / *Nauch. Vedom. Belgorod. Gos. Univ. Ser. Matem. Fiz.* 2012. Vol. 27. N 11. P. 197 – 206 [in Russian].
5. Zilbershtein Kh. I. *Spectral Analysis of Pure Substances*. — Leningrad: Khimiya, 1971. — 416 p. [in Russian].
6. Kustanovich I. M. *Spectral Analysis*. — Moscow: Vysshaya Shkola, 1966. — 352 p. [in Russian].
7. Karyakin A. V., Anikina L. I., et al. *Spectral Analysis of Rare-Earth Oxides*. — Moscow: Nauka, 1974. — 154 p. [in Russian].
8. Kulikov I. S. *Thermal Dissociation of Compounds*. — Moscow: Metallurgy, 1969. — 574 p.

# Исследование структуры и свойств

## Structure and properties research

**Физические методы  
исследования и контроля**

**Physical methods  
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-23-28

### **ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА АКУСТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 12X18H10T\***

© **Александр Викторович Гончар, Вячеслав Александрович  
Ключников, Василий Васильевич Мишакин<sup>1</sup>**

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

*Статья поступила 6 апреля 2018 г. Поступила после доработки 16 декабря 2018 г.  
Принята к публикации 19 декабря 2018 г.*

Представлены результаты исследования влияния пластического деформирования и последующей термической обработки на акустические и электромагнитные свойства стали 12X18H10T. Широко используемая в промышленности криогенная коррозионно-стойкая сталь аустенитного класса 12X18H10T интересна тем, что при пластическом деформировании в ней образуется мартенситная фаза, которая существенным образом меняет электромагнитные, упругие и прочностные свойства материала. Формирование новой фазы в совокупности с процессом пластического деформирования влияет на кристаллографическую текстуру сплава, что отражается на поведении такого параметра, как акустическая анизотропия. Изменение магнитных свойств при появлении ферромагнитной фазы мартенсита в матрице парамагнитного аустенита фиксировали с помощью вихретокового ферритометра. Установили, что на начальной стадии пластического деформирования (одноосного растяжения) значение параметра акустической анизотропии уменьшается. Возможно, это связано с тем, что на изменение текстуры в большей степени влияет процесс деформирования аустенита, чем образование  $\alpha'$ -мартенсита. При дальнейшем деформировании материала образование новой фазы протекает более интенсивно и ее влияние на кристаллографическую текстуру начинает преобладать, что сказывается на увеличении параметра акустической анизотропии. Также выявили, что отжиг предварительно деформированной нержавеющей стали 12X18H10T при температурах 350, 600, 700 и 1050 °C уменьшает параметр акустической анизотропии и содержание магнитной фазы. При температуре 600 °C акустическая анизотропия материала падает до нуля, а при 1050 °C происходит полный распад мартенситной фазы и текстура определяется только фазой аустенита.

**Ключевые слова:** аустенитная сталь; пластическая деформация; термическая обработка; мартенситное превращение; ультразвуковые исследования; вихретоковый метод; упругая анизотропия.

### **THE EFFECT OF PLASTIC DEFORMATION AND SUBSEQUENT HEAT TREATMENT ON THE ACOUSTIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF 12Kh18N10T STEEL**

© **Alexandr V. Gonchar, Vyacheslav A. Klyushnikov, Vasily V. Mishakin<sup>1</sup>**

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

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-38-60155 мол\_а\_дк) в рамках государственного задания ФАНО России (тема № 0035-2014-0402 ИПФ РАН).

*Received April 6, 2018. Revised December 16, 2018. Accepted December 19, 2018.*

The results of studying the effect of plastic deformation and subsequent heat treatment on the acoustic and electromagnetic properties of austenitic steel 12Kh18N10T (analog AISI 321) are presented. Cryogenic corrosion-resistant austenitic steel 12Kh18N10T undergoes strain-induced martensitic transformation, which significantly changes the electromagnetic, elastic and strength properties of the material. The formation of the new phase in conjunction with the process of plastic deformation affects the crystallographic texture of the alloy. A change in the texture of the material was estimated using the acoustic anisotropy parameter determined by the ultrasonic method. Changes in the magnetic properties attributed to appearance of the ferromagnetic phase of martensite in the paramagnetic austenite matrix were fixed with an eddy current ferritometer. It is shown that at the initial stage of plastic deformation (uniaxial tension) the value of the acoustic anisotropy parameter decreases probably due to the fact that change in the texture is more affected by the process of austenite deformation than the formation of  $\alpha'$ -martensite. Further deformation of the material promotes formation of the new phase thus strengthening the impact of the new phase on the crystallographic texture and results in increase in the acoustic anisotropy parameter. It is shown that annealing at a temperature of 350, 600, 700, and 1050°C of pre-deformed stainless steel decreases the parameter of acoustic anisotropy and the volume content of the magnetic phase. It is shown that the parameter of acoustic anisotropy of the material drops to zero after annealing at 600°C, whereas at a temperature of 1050°C the martensitic phase completely disintegrates and the texture is determined only by the austenite phase.

**Keywords:** austenitic steel; plastic deformation; heat treatment; martensitic transformation; ultrasonic measurements; eddy current method; elastic anisotropy.

Нержавеющие стали аустенитного класса широко применяют при создании элементов конструкций в ядерной, химической и других отраслях промышленности. Процесс разрушения сталей при силовом воздействии сопровождается структурными изменениями, влияющими на их электромагнитные и акустические характеристики.

Изменение структуры и физических параметров материала также может быть следствием пластической деформации при выполнении, например, технологических операций по изготовлению тех или иных элементов конструкций (при производстве труб различного диаметра, обечаек и др.).

Известно, что в аустенитных сталях пластическая деформация даже при комнатной температуре, помимо накопления повреждений, инициирует образование из основной фазы аустенита фазы  $\alpha'$ -мартенсита деформации [1, 2]. При этом на интенсивность мартенситного превращения влияют такие факторы, как напряженно-деформированное состояние материала, скорость и температура деформирования [3 – 11], химический состав материала и энергия дефектов упаковки [5, 12 – 14].

Фаза  $\alpha'$ -мартенсита имеет свою текстуру. Ее модули упругости отличаются от модулей аустенита [15, 16], что приводит к изменению упругих и акустических характеристик материала. Формирование мартенситной фазы влияет на пластичность и упрочнение стали, приводит к изменению интенсивности накопления повреждений в процессе силового воздействия [17].

Вследствие того, что фаза мартенсита деформации — ферромагнетик в отличие от парамагнитного аустенита, для контроля объемной

доли мартенсита используют магнитные методы [18 – 20], которые позволяют определять процентное содержание мартенситной фазы отдельно от ферритной [21]. Упругие характеристики и их изменения при разрушении анализируют акустическим методом [22, 23]. Величину пластической деформации при этом оценивают с помощью параметра акустической анизотропии [24, 25]. На физические свойства материала существенное влияние оказывают и температурные воздействия (например, при авариях).

Цель работы — исследование влияния температуры и длительности отжига на изменение акустических параметров и фазового состава предварительно деформированной коррозионно-стойкой стали аустенитного класса.

Исследовали нержавеющую сталь 12X18H10T следующего химического состава, % масс.: 0,02 C; 0,43 Si; 0,74 Mn; 17,76 Cr; 9,16 Ni; 0,32 Ti; 0,002 S; 0,033 P; 0,23 Cu. Допустимый температурный режим эксплуатации — до 600, а при наличии агрессивных сред — до 350 °C.

Одноосное растяжение проводили со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре на электромеханической универсальной разрывной машине Tinius Olsen H100KU (длина рабочей части образца — 100, толщина — 6 мм). Деформирование осуществляли вплоть до образования шейки.

Для термической обработки из зоны равномерной пластической деформации вырезали фрагмент образца шириной 20 мм. Величина остаточной пластической деформации  $\epsilon = 50 \%$ . Фрагмент нагревали в муфельной печи ЭВС ПМ-12М1 поэтапно (350, 600, 700 и 1050 °C) с

дальнейшей выдержкой при заданной температуре 3 – 4 ч, затем охлаждали вместе с печью.

Ультразвуковые и вихретоковые измерения проводили на каждом этапе деформирования и термообработки.

На рис. 1 приведена схема ультразвуковых измерений. Акустические характеристики определяли эхо-импульсным методом с использованием сдвиговых волн, для возбуждения которых применяли пьезоэлектрический преобразователь V156 (диаметр излучающей пластины — 6 мм, несущая частота — 5 МГц). По амплитудно-временной диаграмме акустических сигналов находили синфазные точки импульсов, отраженных от донной поверхности, и рассчитывали время распространения упругих волн (погрешность не превышала 3 нс).

Параметр акустической анизотропии  $A$ , характеризующий анизотропию упругих свойств поликристаллического материала, рассчитывали по формуле [23, 26]

$$A = \frac{1}{2} \frac{t_{zy} - t_{zx}}{t_{zx} + t_{zy}}, \quad (1)$$

где  $t_{zx}$ ,  $t_{zy}$  — время распространения поперечных упругих волн, поляризованных вдоль и поперек оси нагружения соответственно (погрешность не более  $5 \cdot 10^{-4}$ ).

Скорость продольных волн, необходимая для расчета упругих параметров материала,

$$V_{zz} = 2h/t_{zz}, \quad (2)$$

где  $t_{zz}$  — время распространения продольных упругих волн;  $h$  — толщина (погрешность не более 10 м/с).

Изменение магнитных характеристик, связанное с образованием  $\alpha'$ -мартенсита, фиксировали с помощью многофункционального вихретокового прибора «МВП-2М», показания которого отображали процентное содержание магнит-

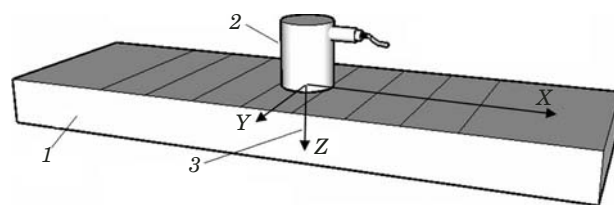


Рис. 1. Схема акустических измерений: 1 — образец; 2 — пьезоэлектрический преобразователь; 3 — направление распространения упругих волн

ной фазы  $\Phi$  (относительная погрешность не превышала 5 %).

Микротвердость материала в исходном состоянии, а также после пластического деформирования и термообработки при 1050 °С измеряли микротвердомером HVS-1000.

Микроструктуру исследовали с помощью металлографического комплекса «Альтами-Мет 3М», для чего на поверхности образцов изготавливали шлифы и осуществляли электролитическое травление в 10 %-ном водном растворе щавелевой кислоты.

Микроструктура исследуемой стали в состоянии поставки и после пластического деформирования и термообработки (1050 °С) представлена на рис. 2. Видно, что в состоянии поставки в материале присутствуют двойники и полосы скольжения в некоторых зернах аустенита, в микроструктуре деформированной стали — значительное число полос скольжения и затемненные области, которые можно характеризовать как области выделения мартенситной фазы. Микроструктура после термообработки состоит из однородных аустенитных зерен.

В результате акустических и вихретоковых измерений образцов после поэтапного одноосного пластического деформирования получили зависимости параметра акустической анизотропии  $A$  и содержания мартенситной фазы  $\Phi$  от величины пластической деформации  $\varepsilon$  и времени термообработки (рис. 3).

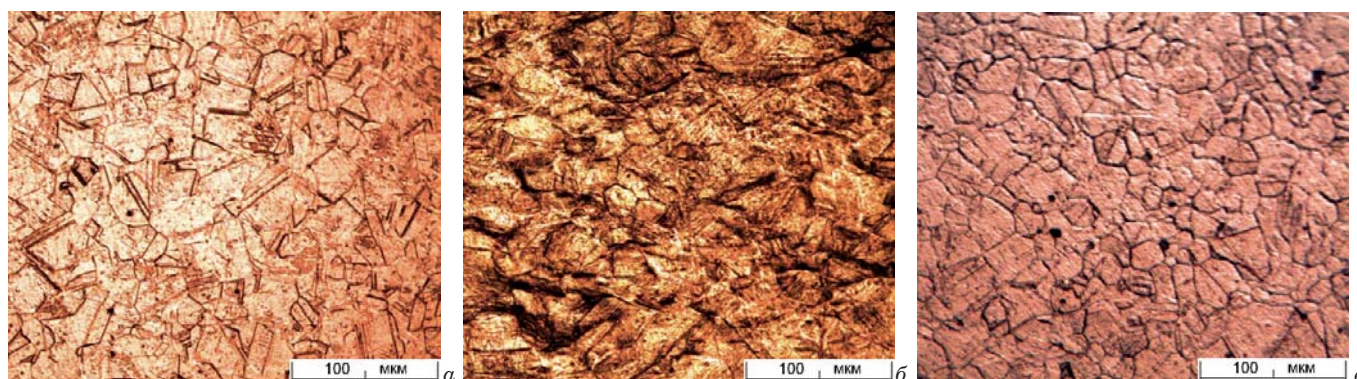
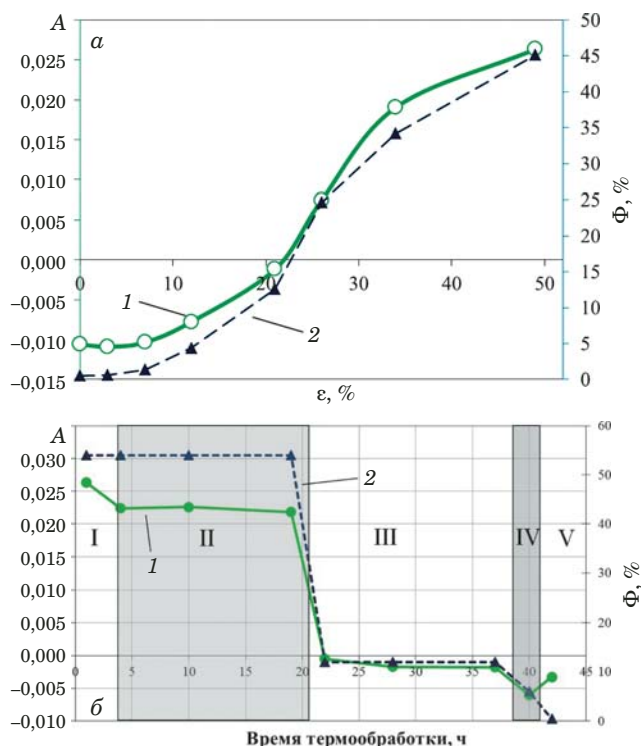


Рис. 2. Микроструктура стали 12X18H10T в состоянии поставки (а), после деформации 50 % (б) и термообработки при 1050 °С (в)



**Рис. 3.** Зависимости параметра акустической анизотропии  $A$  (1) и содержания фазы мартенсита  $\Phi$  (2) от величины пластической деформации  $\varepsilon$  (а) и времени термообработки (б) (I – V — исходное состояние и термообработка при 350, 600, 700 и 1050 °C соответственно)

Сигмоидальное поведение зависимости объемной доли  $f_{\alpha'}$  образовавшейся фазы  $\alpha'$ -мартенсита от величины пластической деформации  $\varepsilon$  описывается соответствующей моделью кинетики мартенситного превращения [14]:

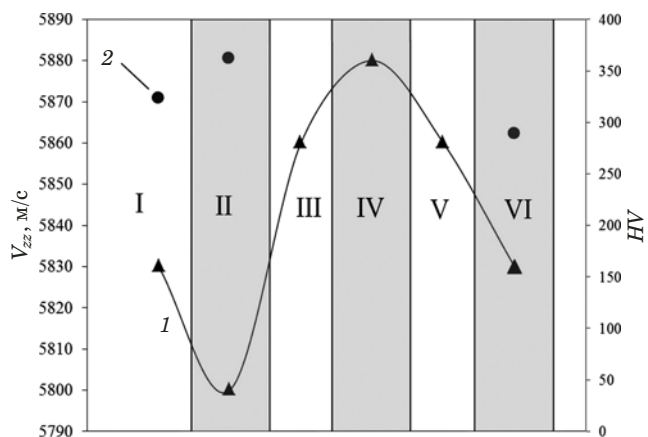
$$f_{\alpha'} = 1 - \exp\{-\beta[1 - \exp(-\alpha\varepsilon)]^n\}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — параметр, определяющий скорость образования полосы сдвига (в основном зависит от энергии дефектов упаковки);  $\beta$  — параметр, пропорциональный вероятности того, что на пересечении полос скольжения образуется зародыш мартенсита;  $n$  — коэффициент (принимает равным 4,5 [7]).

Определение  $\varepsilon$  с помощью (3) осложнено необходимостью нахождения структурно- и температурно-чувствительных параметров  $\alpha$  и  $\beta$ . Поэтому удобнее использовать степенную зависимость

$$\varepsilon = k_{\Phi 0} + k_{\Phi 1}\Delta\Phi + k_{\Phi 2}\Delta\Phi^2 + k_{\Phi 3}\Delta\Phi^3, \quad (4)$$

где  $k_{\Phi 0} = 0,027$ ,  $k_{\Phi 1} = 0,0243$ ,  $k_{\Phi 2} = -9,1 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_{\Phi 3} = 1,34 \cdot 10^{-5}$ ,  $\Delta\Phi = \Phi_i - \Phi_0$  ( $\Phi_i$  и  $\Phi_0$  — текущее и начальное значения содержания ферритной фазы в процентах).



**Рис. 4.** Скорость продольных волн  $V_{zz}$  (1) и твердость (2) в исходном состоянии (I), при деформации 50 % перед термообработкой (II) и после термообработки при  $T = 350$  (III), 600 (IV), 700 (V) и 1050 °C (VI)

При использовании акустических данных зависимость имеет вид

$$\varepsilon = k_{A0} + k_{A1}\Delta A + k_{A2}\Delta A^2 + k_{A3}\Delta A^3, \quad (5)$$

где  $k_{A0} = 0,048$ ,  $k_{A1} = 24,7$ ,  $k_{A2} = -995$ ,  $k_{A3} = 1,65 \cdot 10^4$ ,  $\Delta A = A_i - A_0$  ( $A_i$  и  $A_0$  — текущее и начальное значения параметра акустической анизотропии).

Известно, что акустическая анизотропия материала с ГЦК-решеткой при пластическом деформировании уменьшается, а в случае ОЦК-решетки — растет [24, 27]. На начальном этапе растяжения (до  $\varepsilon = 7\%$ ) происходит незначительное увеличение содержания мартенситной фазы (рис. 3). При этом аустенитная фаза, имеющая ГЦК-решетку, деформируется (параметр акустической анизотропии уменьшается). При дальнейшем деформировании ( $\varepsilon > 7\%$ ) эффект от образования новой фазы  $\alpha'$ -мартенсита с собственной кристаллографической текстурой преобладает над процессом деформирования аустенита (параметр акустической анизотропии увеличивается).

Вырезанный из рабочей зоны пластически деформированного образца ( $\varepsilon = 50\%$ ) фрагмент подвергали термической обработке. При температуре 350 °C (верхний порог рабочей температуры при наличии агрессивных сред) содержание мартенситной фазы не менялось, а параметр акустической анизотропии уменьшился на 14 % (см. рис. 3). Такое незначительное уменьшение, скорее всего, связано с релаксацией микронапряжений, накопленных при предварительном пластическом деформировании. Последующая термообработка при той же температуре на исследуемые параметры не влияла.

При увеличении температуры термообработки до 600 °C содержание мартенситной фазы рез-

ко уменьшалось (до 12 %), а параметр акустической анизотропии падал практически до нуля. Дальнейшая термообработка при данной температуре значения исследуемых параметров также не меняла.

При повышении температуры до 700 °С (на 100 °С выше допустимого режима эксплуатации для данной марки стали) снижение содержания фазы мартенсита и параметра акустической анизотропии продолжилось (до 6 и –0,6 % соответственно).

При отжиге с температурой 1050 °С происходил распад мартенситной фазы. Параметр акустической анизотропии при этом менялся незначительно.

Данные ультразвуковых исследований свидетельствуют, что скорость продольной волны  $V_{zz}$ , рассчитанная по формуле (2), составляет 5830 (в неповрежденном материале) и 5800 м/с (после разрушения), т.е. уменьшается на 0,5 % (рис. 4). После термообработки  $V_{zz}$  возрастает: до 5860 (при 350 °С), 5880 (при 600) и 5860 м/с (при 700 °С). После последней термообработки при 1050 °С значение скорости возвращается к 5830 м/с. Максимальное изменение составляет 0,8 %.

В результате структурных изменений при пластическом деформировании твердость материала увеличивается, что можно объяснить образованием жестких упрочняющих частиц фазы  $\alpha'$ -мартенсита, объемная доля которых достигает 45 %. Установили, что после одноосного растяжения на 50 % твердость выросла на 12 % (с 322 до 361 HV), а после всех этапов термообработки — уменьшилась до  $288 \pm 10$  HV (по сравнению с исходным и деформированным состояниями снижение составило 10 и 23 % соответственно) (см. рис. 4). Такое уменьшение твердости обусловлено снижением фазы  $\alpha'$ -мартенсита (до 0,5 %) и общим падением прочностных характеристик материала.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в пределах 20 – 350 °С изменение акустических и электромагнитных характеристик стали 12Х18Н10Т незначительно. Это можно использовать для определения величин пластической деформации и упрочнения в данном диапазоне температур. Повышение температуры термообработки приводит к заметным структурным изменениям. При этом ультразвуковой и вихретоковый методы позволяют оценивать состояние материала после термического воздействия (включая воздействия температуры при аварийных ситуациях). Для диагностики стали при высоких температурах необходимы дополнительные исследования связи изменения прочностных и пластических свойств материала с данными вихретоковых и акустических измерений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. — М.: МИСИС, 1999. — 408 с.
2. Singh J. Influence of deformation on the transformation of austenitic stainless steels / Journal of Materials Science. 1985. Vol. 20. P. 3157 – 3166.
3. Powell G. W., Marshall E. R., Backofen W. A. Strain Hardening of Austenitic Stainless Steel / Trans. of the ASM. 1958. Vol. 50. P. 478 – 497.
4. Hecker S. S., Stout M. G., Staudhammer K. P., et al. Effects of strain state and strain rate on deformation induced transformation in 304 stainless steel: part I. Magnetic measurements and mechanical behavior / Metall. Trans. A. 1982. Vol. 13. P. 619 – 626.
5. Padilha A. F., Rios P. R. Decomposition of austenite in stainless steel / ISIJ International. 2002. Vol. 42. P. 325 – 337.
6. Huang G., Matlock D., Krauss G. Martensite formation, strain rate sensitivity and deformation behavior of Type 304 Austenitic Steel Sheet / Metall. Trans. A. 1989. Vol. 20A. P. 1239 – 1246.
7. Talonen J., Nenonen P., Pape G., et al. Effect of strain rate on the strain-induced  $\gamma \rightarrow \alpha'$  martensite transformation and mechanical properties of austenitic stainless steels / Metall. Mater. Trans. A. 2005. Vol. 36A. P. 421 – 432.
8. Lichtenfeld J. A., Mataya M. C., Van Tyne C. J. Effect of Strain Rate on Stress-Strain Behavior of Alloy 309 and 304L Austenitic Stainless Steel / Metall. Mater. Trans. A. 2006. Vol. 37. P. 147 – 161.
9. Angel T. Formation of Martensite in Austenitic Stainless Steels / JISI. 1954. Vol. 177. P. 165 – 174.
10. Byun T., Hashimoto N., Farrell K. Temperature dependence of strain hardening and plastic instability behaviors in austenitic stainless steels / Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 3889 – 3899.
11. Talonen J., Hanninen H. Damping properties of austenitic stainless steels containing strain-induced martensite / Metall. Mater. Trans. A. 2004. Vol. 35. P. 2401 – 2406.
12. Choi J.-Y., Jin W. Strain induced martensite formation and its effect on strain hardening behavior in the cold drawn 304 austenitic stainless steels / Scripta Mater. 1997. Vol. 36. P. 99 – 104.
13. Lecroisey F., Pineau A. Martensitic transformations induced by plastic deformation in the Fe – Ni – Cr – C system / Metall. Trans. 1972. Vol. 3. P. 387 – 396.
14. Olson G., Cohen M. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation / Metall. Trans. A. 1975. Vol. 6A. P. 791 – 795.
15. Barbier D., Gey N., Allain S., et al. Analysis of the tensile behavior of a TWIP steel based on the texture and microstructure evolutions / Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 500. P. 196 – 206.
16. Petit B., Gey N., Cherkaoui M., et al. Deformation behavior and microstructure/texture evolution of an annealed 304 AISI stainless steel sheet. Experimental and micromechanical modeling / International Journal of Plasticity. 2007. Vol. 23(2). P. 323 – 341.
17. Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., Gonchar A. V. Relation between the deformation energy and the Poisson ratio during cyclic loading of austenitic steel / Technical Physics. 2015. Vol. 60. P. 665 – 668.
18. Горкунов Э. С., Задворкин С. М., Митропольская С. Ю. и др. Изменение магнитных свойств метастабильной аустенитной стали при упругопластическом деформировании / Металл. 2009. № 9. С. 15 – 21.
19. Ригмант М. Б., Гладковский С. В., Горкунов Э. С. и др. О возможности магнитного неразрушающего контроля упругопластических деформаций в сталях с метастабильным аустенитом / Контроль. Диагностика. 2000. № 9. С. 62 – 63.
20. Ригмант М. Б., Ничипурук А. П., Худяков Б. А. и др. Приборы для магнитного фазового анализа изделий из аустенитных коррозионно-стойких сталей / Дефектоскопия. 2005. № 11. С. 3 – 14.
21. Корх М. К., Ригмант М. Б., Давыдов Д. И. и др. Определение фазового состава трехфазных хромоникелевых сталей по магнитным свойствам / Дефектоскопия. 2015. № 12. С. 20 – 31.
22. Gonchar A. V., Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., et al. Variation of Elastic Characteristics of Metastable Austenite

- Steel under Cycling Straining / Technical Physics. 2017. Vol. 62. N 4. P. 537 – 541.
23. **Sayers C. M.** Ultrasonic velocities in anisotropic polycrystalline aggregates / Appl. Phys. 1982. Vol. 15. P. 2157 – 2167.
  24. **Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., Kassina N. V.** Research on the fracture process of steels by the acoustic method and the pitch net method / Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2009. Vol. 38. P. 443 – 447.
  25. **Мишакин В. В., Гончар А. В., Курашкин К. В. и др.** Исследование разрушения при статическом нагружении сварных соединений акустическим методом / Тяжелое машиностроение. 2009. № 7. С. 27 – 30.
  26. **Allen D., Sayers C.** The Measurement of Residual Stress in Textured Steel Using an Ultrasonic Velocity Combinations Technique / Ultrasonics. 1984. Vol. 22. P. 179 – 188.
  27. **Пазылов Ш. Т., Оморов Н. А., Рудаев Я. И.** О деформационной анизотропии алюминиевых сплавов / Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 2010. Т. 15. № 3-1. С. 974 – 975.
  - austenitic stainless steels / Scripta Mater. 1997. Vol. 36. P. 99 – 104.
  13. **Lecroisey F., Pineau A.** Martensitic transformations induced by plastic deformation in the Fe – Ni – Cr – C system / Metall Trans. 1972. Vol. 3. P. 387 – 396.
  14. **Olson G., Cohen M.** Kinetics of strain-induced martensitic nucleation / Metall. Trans. A. 1975. Vol. 6A. P. 791 – 795.
  15. **Barbier D., Gey N., Allain S., et al.** Analysis of the tensile behavior of a TWIP steel based on the texture and microstructure evolutions / Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 500. P. 196 – 206.
  16. **Petit B., Gey N., Cherkaoui M., et al.** Deformation behavior and microstructure/texture evolution of an annealed 304 AISI stainless steel sheet. Experimental and micromechanical modeling / International Journal of Plasticity. 2007. Vol. 23(2). P. 323 – 341.
  17. **Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., Gonchar A. V.** Relation between the deformation energy and the Poisson ratio during cyclic loading of austenitic steel / Technical Physics. 2015. Vol. 60. P. 665 – 668.
  18. **Gorkunov E. S., Zadvorkin S. M., Mitropol'skaya S. Yu., et al.** Change in the magnetic properties of metastable austenitic steel under elastic-plastic deformation / MiTOM. 2009. N 9. P. 15 – 21. [in Russian].
  19. **Rigmant M. B., Gladkovskiy S. V., Gorkunov E. S., et al.** On the possibility of magnetic non-destructive testing of elastoplastic deformations in steels with metastable austenite / Kontrol' Diagn. 2000. N 9. P. 62 – 63. [in Russian].
  20. **Rigmant M. B., Nichipuruk A. P., Khudyakov B. A., et al.** Instruments for magnetic phase analysis of products made of austenitic corrosion-resistant steels / Defektoskopiya. 2005. N 11. P. 3 – 14. [in Russian].
  21. **Korkh M. K., Rigmant M. B., Davydov D. I., et al.** Determination of the phase composition of three-phase chromium-nickel steels by magnetic properties / Defektoskopiya. 2015. N 12. P. 20 – 31. [in Russian].
  22. **Gonchar A. V., Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., et al.** Variation of Elastic Characteristics of Metastable Austenite Steel under Cycling Straining / Technical Physics. 2017. Vol. 62. N 4. P. 537 – 541.
  23. **Sayers C. M.** Ultrasonic velocities in anisotropic polycrystalline aggregates / Appl. Phys. 1982. Vol. 15. P. 2157 – 2167.
  24. **Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., Kassina N. V.** Research on the fracture process of steels by the acoustic method and the pitch net method / Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2009. Vol. 38. P. 443 – 447.
  25. **Mishakin V. V., Gonchar A. V., Kurashkin K. V., et al.** Investigation of failure at static loading of welded joints by acoustic method / Tyazh. Mashinostr. 2009. N 7. P. 27 – 30. [in Russian].
  26. **Allen D., Sayers C.** The Measurement of Residual Stress in Textured Steel Using an Ultrasonic Velocity Combinations Technique / Ultrasonics. 1984. Vol. 22. P. 179 – 188.
  27. **Пазылов Ш. Т., Оморов Н. А., Рудаев Я. И.** On deformation anisotropy of aluminum alloys / Vestn. Tambov. Univ. Ser. Estestv. Tekhn. Nauki. 2010. Vol. 15. N 3 – 1. P. 974 – 975. [in Russian].

## REFERENCES

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-29-32

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ВНУТРЕННИХ ЛИНЕЙНЫХ ДЕФЕКТОВ В ИЗОТРОПНЫХ ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

© Валерий Николаевич Чередов, Анатолий Павлович Петраков<sup>1</sup><sup>1</sup> Сыктывкарский государственный университет, г. Сыктывкар, Россия; e-mail: cvn@rambler.ru

*Статья поступила 18 апреля 2018 г. Поступила после доработки 16 декабря 2018 г.  
Принята к публикации 19 декабря 2018 г.*

Исследование структуры оптических кристаллов и дефектов в них — одна из важнейших задач кристаллофизики, кристаллографии и материаловедения. В последние годы, как известно, возрос интерес к линейным дефектам в кристаллах, которые (прежде всего линейные несовершенства кристаллической структуры) существенно снижают эксплуатационные физические свойства оптических кристаллов. Представлен способ экспрессного определения кристаллографической ориентации линейных дефектов (дислокаций, их скоплений, линейно вытянутых объемных включений и др.) в оптических кристаллах. Ориентацию линейно вытянутой микропоры в изотропном оптическом прозрачном кристалле флюорита определяли с использованием оптического микроскопа. Вращая кристалл, закрепленный в кристаллодержателе микроскопа, фиксировали показания шкалы барабана окуляра. Поправки на преломление света в объеме кристалла учитывали аналитически. Кристаллографические индексы ориентации микропоры соответствовали [100]. Приведены зависящие от значения показателя преломления ограничения на углы поворота кристалла, используемые при данном способе определения ориентации линейного дефекта.

**Ключевые слова:** линейные дефекты; изотропные оптические кристаллы; способ определения кристаллографической ориентации.

## DETERMINATION OF THE ORIENTATION OF INTERNAL LINEAR DEFECTS IN ISOTROPIC OPTICAL CRYSTALS

© Valeriy N. Cheredov, Anatoly P. Petrakov<sup>1</sup><sup>1</sup> Syktyvkar State University, g. Syktyvkar, Russia; e-mail: cvn@rambler.ru

*Received April 18, 2018. Revised December 16, 2018. Accepted December 19, 2018.*

Study of the structure of optical crystals and defects in them is one of the most important problems in crystal physics, crystallography and material science. Nowadays, study of the nanostructures, including the linear defects in crystals is of particular importance. Defects, and first and foremost linear imperfections of the crystal structure, significantly reduce the operational physical properties of optical crystals. Analysis of the properties of those defects, their orientation in the crystal lattice, as well as developing of the methods for determination of the crystallographic orientation of linear defects are the most important in view of the possibility of improving the properties of optical crystals. A method for rapid determination of the crystallographic orientation of linear defects (dislocations, clusters, linearly extended bulk inclusions, etc.) in optical crystals is presented. The orientation of a linearly extended micropore in an isotropic optical transparent fluorite crystal was determined using an optical microscope. The readings of the scale of the eyepiece drum were recorded when rotating the crystal fixed in the crystal holder of the microscope. Corrections for the refraction of light in the bulk of the crystal were taken into account analytically. The crystallographic orientation of the microporous in a transparent fluorite crystal was studied in detail. Crystallographic indices of micropore orientation corresponded to [100]. We developed an efficient rapid procedure for determination of the orientation of internal linear defects (imperfections) in optically isotropic crystals using an optical microscope. The restrictions imposed on the angles of crystal rotation depending on the value of the refractive index are considered for the given method of determination.

**Keywords:** linear defects; isotropic optical crystals; method for determination of crystallographic orientation.

Дефекты кристаллов отрицательно влияют на рабочие характеристики устройств, созданных на их основе. Знание кристаллографической ориентации линейных дефектов необходимо для понимания природы их образования и, соответствен-

но, совершенствования структуры и оптических свойств кристаллов [1, 2].

Традиционный метод определения кристаллографической ориентации внутренних несовершенств прозрачных кристаллов включает шли-

фовку и полировку поверхности образца, травление и выявление следов выхода дислокаций [2]. Однако при травлении проявляется лишь часть имеющихся в кристалле дислокаций. Расчеты проводят при допущении прямолинейности дислокаций, что, как правило, снижает точность измерений и не позволяет корректно определить их ориентацию.

Кристаллографическую ориентацию внутренних несовершенств определяют также путем декорирования дефектов, для чего из анализируемого кристалла вырезают образец в виде прямоугольного параллелепипеда с кристаллографической ориентацией граней по плоскостям с простыми индексами. Для пространственного измерения линейного дефекта используют оптический микроскоп, с помощью построения стереографической проекции линейных участков несовершенства находят кристаллографические индексы (направляющие косинусы). Недостаток такого способа — повышенные временные затраты (низкая экспрессность) и необходимость разрушения кристалла.

Цель работы — разработка экспрессного способа определения кристаллографической ориентации линейных дефектов (дислокаций, их скоплений, линейно вытянутых пор и включений) в изотропных прозрачных кристаллах без их разрушения.

Использовали кристаллы, ограненные с двух сторон прозрачными параллельными плоскостями (отшлифованными и отполированными) (рис. 1). Векторы (оси)  $\mathbf{u}_1$ ,  $\mathbf{u}_2$ ,  $\mathbf{u}_3$  определяют кристаллографическую систему координат (в случае оптически изотропных кристаллов — декартовую). Отметим, что вектор  $\mathbf{u}_3$  нормален к грани кристалла, а  $\mathbf{u}_1$  параллелен проекции линейного участка дефекта  $d$  на плоскость грани.

Предлагаемый способ определения ориентации линейного дефекта заключается в следующем. Кристалл закрепляем в кристаллодержателе оптического микроскопа так, чтобы оптическая ось была нормальна к грани кристалла, а

линейный дефект (или хотя бы верхняя его часть) попал в плоскость фокусировки микроскопа. Ориентируя кристалл в горизонтальной плоскости, располагаем верхнюю часть дефекта на пересечении оптической оси микроскопа и плоскости фокусировки, т.е. в начале координат. При этом проекция линии дефекта  $m$  на плоскость фокусировки лежит вдоль оси  $\mathbf{u}_2$ . Риска на стекле окулярного микроскопа устанавливаем параллельно  $\mathbf{u}_1$ , фиксируем показания шкалы барабана окуляра. Вращаем кристалл вокруг оси  $\mathbf{u}_1$  на угол  $\alpha$  по часовой стрелке. Верхняя часть дефекта остается на пересечении оптической оси с плоскостью фокусировки (в начале системы координат). Затем «поворачиваем» кристалл вокруг оси  $\mathbf{u}_3'$  на угол  $\beta'$  против часовой стрелки, для чего риску с помощью окулярного микрометра устанавливаем параллельно новой проекции анализируемого участка линейного дефекта, фиксируем показание шкалы барабана окуляра. То есть второе вращение осуществляем поворотом не самого кристалла, а окуляра микроскопа (поскольку приняли, что показатель преломления кристалла  $n = 1$ , соответственно,  $\beta' = \beta$ ).

Разность полученных отсчетов дает видимый угол  $\beta'$  между проекциями линейного участка дефекта  $d$  на плоскость фокусировки нормально расположенного и повернутого на угол  $\alpha$  кристалла. Измеряя  $\beta'$ , определяем  $\beta$  и кристаллографические индексы направления ориентации линейного дефекта по данным показателя преломления кристалла и координат первичных осей  $\mathbf{u}_1$ ,  $\mathbf{u}_2$ ,  $\mathbf{u}_3$  (направляющим косинусом), которые находим предварительно [2 – 4].

На рис. 2 приведена схема пространственного расположения оптической оси микроскопа, плоскости фокусировки  $\Phi$  и линейного дефекта  $d$ . Оптическая ось совпадает с осями  $\mathbf{u}_1$  (см. рис. 2, а) и  $\mathbf{u}_1'$  (см. рис. 2, б, в). Плоскость фокусировки  $\Phi$  всегда нормальна к оптической оси и располагается горизонтально.

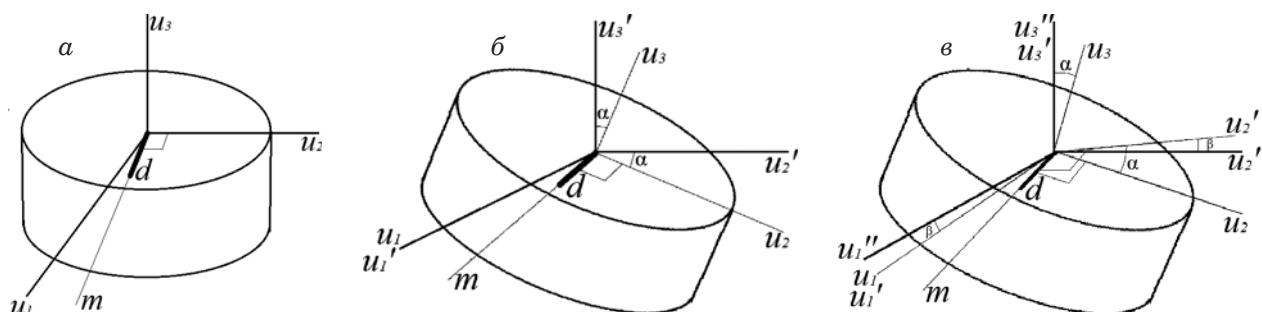
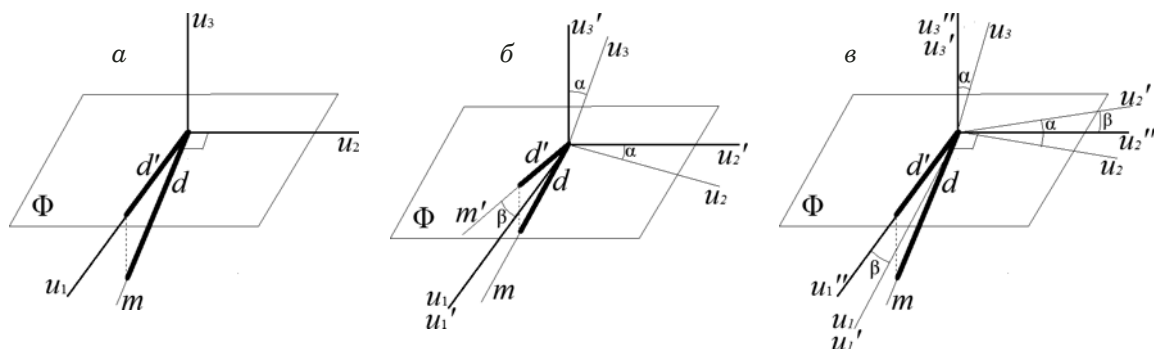


Рис. 1. Схема пространственного расположения кристалла, линейного дефекта  $d$  и осей координат до (а) и после вращений кристалла относительно осей  $\mathbf{u}_1$  (б) и  $\mathbf{u}_3'$  (в)



**Рис. 2.** Схема пространственного расположения оптической оси, плоскости фокусировки  $\Phi$  и линейного дефекта  $d$  до (а) и после вращений кристалла относительно осей  $\mathbf{u}_1$  (б) и  $\mathbf{u}_3'$  (в)

Видно, что  $\mathbf{u}_2''$  получается при поворотах  $\mathbf{u}_2$  вначале вокруг  $\mathbf{u}_1$  на угол  $\alpha$ , затем — вокруг  $\mathbf{u}_3'$  на угол  $\beta'$ . Для перехода от измеряемого видимого угла  $\beta'$  к истинному  $\beta$  необходимо учесть преломление света в среде кристалла. Связь углов описывается следующей системой уравнений [6 – 8]:

$$\begin{cases} \sin \alpha' = n \sin \alpha \\ \operatorname{tg} \alpha' = \operatorname{tg} \beta' \\ \operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta \end{cases}, \quad (1)$$

где  $\alpha'$  — угол, на который необходимо повернуть кристалл с показателем преломления  $n = 1$  вокруг оси  $\mathbf{u}_1$ , чтобы измеряемый угол равнялся  $\beta'$ .

Решая систему уравнений (1) путем исключения  $\alpha'$ , получаем выражение для  $\beta$ :

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\operatorname{tg} \beta'}{n} \sqrt{1 - (n^2 - 1) \operatorname{tg}^2 \alpha}. \quad (2)$$

Соотношение (2) накладывает серьезное ограничение на угол  $\alpha$  (в данном способе он выбирается произвольно):

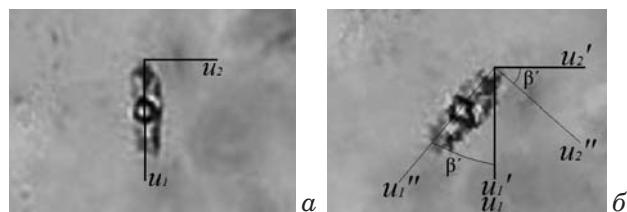
$$\operatorname{tg} \alpha < \sqrt{n^2 - 1}. \quad (3)$$

При повороте кристалла вокруг  $\mathbf{u}_1$  на угол, не отвечающий условию (3), свет не пересечет грань кристалла, а отразится от нее.

Заметим, что если линейный дефект в кристалле параллелен его грани, то при первом вращении кристалла вокруг  $\mathbf{u}_1$  линия дефекта совпадет с осями  $\mathbf{u}_1$  и  $\mathbf{u}_1'$ . Соответственно, кристаллографические индексы линии дефекта совпадут с точностью до постоянного множителя с координатами (направляющими косинусами) оси  $\mathbf{u}_1$ .

В общем случае для  $\mathbf{u}_2''$  можно записать

$$u_{2i}'' = (u_{2i} \cos \alpha + u_{3i} \sin \alpha) \cos \beta - u_{1i} \sin \beta, \text{ где } i = 1, 2, 3. \quad (4)$$



**Рис. 3.** Микропора в кристалле флюорита до (а) и после вращения кристалла относительно оси  $\mathbf{u}_1$  на угол  $\alpha$  (б) ( $\times 100$ )

Так как  $\mathbf{u}_2$  и  $\mathbf{u}_2''$  перпендикулярны направлению линейного участка дефекта, координаты вектора  $\mathbf{m}$  можно получить как векторное произведение  $\mathbf{u}_2$  и  $\mathbf{u}_2''$ :

$$\mathbf{m} = [\mathbf{u}_2 \mathbf{u}_2'']. \quad (5)$$

Отметим, что погрешность определения ориентации линейных дефектов зависит от точности измерения углов  $\alpha$  и  $\beta'$  на оптическом микроскопе.

На рис. 3 представлен видимый линейный дефект (микропора) в объеме кристалла флюорита, ограниченного с двух сторон параллельными гранями, с показателем преломления  $n = 1,434$  (оси  $\mathbf{u}_1$ ,  $\mathbf{u}_2$  лежат в плоскости фокусировки). Ориентация структуры кристалла относительно его граней и положения в кристаллодержателе следующая:  $\mathbf{u}_1 = [0,7071; -0,7071; 0]$ ,  $\mathbf{u}_2 = [0; 0; 1]$ ,  $\mathbf{u}_3 = [-0,7071; -0,7071; 0]$ . Угол поворота кристалла при определении ориентации дефекта  $\alpha$  составил 30, а измеренный видимый угол  $\beta'$  — 41,7°.

По формуле (2) находим  $\operatorname{tg} \beta = 0,5$ , а истинный угол  $\beta = 26,6^\circ$ . Расчет направляющих косинусов для вектора  $\mathbf{u}_2''$  дает следующие значения:  $u_{21}'' = -0,6325$ ;  $u_{22}'' = 0$ ;  $u_{23}'' = -0,7746$ .

В итоге для искомого вектора ориентации линейного дефекта  $\mathbf{m}$  по формуле (5) получаем  $[0; -0,6325; 0]$ . После нормирования в кристаллографических индексах —  $[0; -1; 0]$ , что в силу кристаллографической симметрии кубических

кристаллов эквивалентно индексам  $[1; 0; 0]$  (в другом обозначении —  $[100]$ ).

Таким образом, достаточно простые угловые измерения на оптическом микроскопе позволяют экспрессно определять кристаллографическую ориентацию линейных дефектов в прозрачных оптически изотропных кристаллах. Предлагаемый способ также учитывает преломление света в среде кристалла (углы поворота при кристаллооптических измерениях, зависящие от показателя преломления кристалла, имеют ограничения).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Doherty M., Michl J., Dolde F., et al.** Measuring the defect structure orientation of a single NV-centre in diamond / *New J. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 1 – 20.
2. А. с. 949434 СССР. Способ определения кристаллографической ориентации внутренних несовершенств прозрачных кристаллов / Белянин А. Ф., Бульенков Н. А. — № 2951031; заявл. 30.06.1980; опубл. 07.08.1982. Бюл. № 29.
3. А. с. 1000477 СССР. Способ определения кристаллографической ориентации монокристаллов с ОЦК-решеткой / Измаилов Ф. И. — № 3271374; заявл. 01.04.1981; опубл. 28.02.1983. Бюл. № 8.
4. А. с. 1522027 СССР. Способ определения ориентации монокристаллов / Чередов В. Н. — № 4258229; заявл. 08.06.1987; опубл. 15.11.1989. Бюл. № 42.
5. А. с. 890179 СССР. Дифрактометрический способ определения ориентировки монокристаллов / Фомин В. Г., Новиков А. Г., Освенский В. Б., Утенкова О. В. — № 2916621; заявл. 25.04.1980; опубл. 15.12.1981. Бюл. № 46.
6. **Борн М., Вольф Э.** Основы оптики. — М.: Наука, 1973. — 720 с.
7. **Корн Г., Корн Т.** Справочник по математике. — М.: Наука, 1978. — 832 с.
8. **Бабичева И. Е., Болдовская Т. Е.** Справочник по математике (в формулах, таблицах, рисунках). — Омск: СибАДИ, 2010. — 148 с.
9. **Dowty E.** Computing and drawing crystal shapes / *The American Mineralogist*. 1980. Vol. 65. N 5. P. 465 – 471.

## REFERENCES

1. **Doherty M., Michl J., Dolde F., et al.** Measuring the defect structure orientation of a single NV-centre in diamond / *New J. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 1 – 20.
2. USSR Inventor's Certificate 949434. Method for determining the crystallographic orientation of internal imperfections of transparent crystals / Belyanin A. F., Bulenkov N. A. — N 2951031; appl. 30.06.1980; publ. 07.08.1982. Byull. N 29 [in Russian].
3. USSR Inventor's Certificate 1000477 USSR. The method for determining the crystallographic orientation of single crystals with a bcc lattice / Izmailov F. I. — N 3271374; appl. 01.04.1981; publ. 28.02.1983. Byull. N 8 [in Russian].
4. USSR Inventor's Certificate 1522027 USSR. Method for determining the orientation of single crystals / Cheredov V. N. — N 4258229; appl. 08.06.1987; publ. 15.11.1989. Bull. N 42 [in Russian].
5. USSR Inventor's Certificate 890179. Diffractometric method for determining the orientation of single crystals / Fomin V. G., Novikov A. G., Osvensky V. B., Utenkova O. V. — N 2916621; appl. 25.04.1980; publ. 15.12.1981. Byull. N 46 [in Russian].
6. **Born M., Wolf E.** Foundations of Optics. — Moscow: Nauka, 1973. — 720 p. [in Russian].
7. **Korn G., Korn T.** Handbook of Mathematics. — Moscow: Nauka, 1978. — 832 p. [in Russian].
8. **Babicheva I. E., Boldovskaya T. E.** Reference book on mathematics (in formulas, tables, figures). — Omsk: SibADI, 2010. — 148 p. [in Russian].
9. **Dowty E.** Computing and drawing crystal shapes / *The American Mineralogist*. 1980. Vol. 65. N 5. P. 465 – 471.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-33-37

## МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ СПОСОБА ХОЛОДНОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ\*

© Ксения Игоревна Ковалева<sup>1</sup>, Виталий Валерьевич Горшков<sup>2</sup>, Дмитрий Сергеевич Герасимов<sup>3</sup>, Мария Геннадьевна Михалева<sup>1</sup>, Дарья Николаевна Втюрина<sup>1</sup>, Галина Григорьевна Политенкова<sup>1</sup>, Сергей Николаевич Никольский<sup>1</sup>, Сергей Витальевич Стовбун<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия; e-mail: kovaleva\_kseniya@bk.ru

<sup>2</sup> НПО АСУ ТП, г. Лобня, Россия; e-mail: v.gorshkov@npoasutp.ru

<sup>3</sup> ПАО «Ил», Москва, Россия; e-mail: info@ilyushin.net

*Статья поступила 2 марта 2018 г. Поступила после доработки 16 декабря 2018 г. Принята к публикации 19 декабря 2018 г.*

Предложен метод физико-химического модифицирования товарной древесной целлюлозы до уровня требований государственных стандартов, предъявляемых к волокнистым полуфабрикатам для глубокой химической переработки в различные функциональные производные и искусственные материалы (Na-КМЦ, коллоксилин, пироксилин, вискозные и кордные волокна и др.). Метод основан на холодном облагораживании целлюлозы, которое по сравнению с другими способами (кислородно-щелочной обработкой, горячим облагораживанием) не требует специального оборудования, работающего при повышенных температуре и давлении. Для реализации метода использовали экспериментальную лабораторную модульную установку. Процесс модифицирования включал следующие основные стадии: подготовку сырья, химическое модифицирование, промывку и сушку конечного продукта. При подготовке сырья исходную товарную целлюлозу диспергировали для получения однородной суспензии, очищали и обезвоживали. После промывки облагороженную целлюлозу сушили в два этапа: 1) СВЧ-сушка до влажности 45 – 50 %; 2) конвективная сушка теплым воздухом до влагосодержания 5 – 9 %. Разработанный метод физико-химического модифицирования можно считать универсальным, поскольку он не имеет ограничений по маркам исходного сырья. В зависимости от требований к качеству конечной продукции метод обеспечивает получение любой марки целлюлозы для химической переработки (целлюлоза вискозная, ацетатная, кордная). При этом массовая доля альфа-целлюлозы в конечном продукте составляет 93 – 99 %.

**Ключевые слова:** товарная древесная целлюлоза; целлюлоза для химической переработки; массовая доля альфа-целлюлозы; физико-химическое модифицирование; универсальная лабораторная модульная установка.

## A METHOD OF PHYSICOCHEMICAL TREATMENT OF THE WOOD PULP BASED ON COLD REFINING

© Ksenia I. Kovaleva<sup>1</sup>, Vitaliy V. Gorshkov<sup>2</sup>, Dmitry S. Gerasimov<sup>3</sup>, Maria G. Mikhaleva<sup>1</sup>, Darya N. Vtyurina<sup>1</sup>, Galina G. Politenkova<sup>1</sup>, Sergey N. Nikol'sky<sup>1</sup>, Sergey V. Stovbun<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia; e-mail: kovaleva\_kseniya@bk.ru

<sup>2</sup> NPO ASU TP, Lobnya, Russia; e-mail: v.gorshkov@npoasutp.ru

<sup>3</sup> PJSC IL, Moscow, Russia; e-mail: info@ilyushin.net

*Received March 2, 2018. Revised December 16, 2018. Accepted December 19, 2018.*

We develop a universal method of physicochemical refining of the market wood pulp to the level given by the requirements of State standards for fibrous semi-finished products for deep chemical processing into various functional derivatives and artificial materials (Na-CMC, colloxylin, pyroxylin, viscose and cordage fibers). An experimental laboratory modular setup was designed and manufactured at the Semenov Institute of Chemical Physics (RAS). The modification includes the following stages: preparation of the

\* Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема 45.9, 0082-2014-0011, AAAA-A17-117111600093-8).

raw materials, chemical modification, washing, and drying of the final product. At the first stage the original market pulp was dispersed to obtain a homogeneous suspension, cleaned and dried. After washing, the refined cellulose was dried in two stages: i) microwave drying to a moisture content of 45 – 50%; ii) convective drying with warm air to a moisture content of 5 – 9%. The basis of chemical modification is the stage of cold refining. Compared to other methods of refining wood pulp (acid-alkali treatment, hot refining) cold refining does not require special equipment which operate at elevated temperature and pressure. The developed procedure of physicochemical modification of the market wood pulp is universal, since it has no restrictions on the brand of the initial raw material. Depending on the quality requirements to the final product, the proposed method provides obtaining all brand of cellulose for chemical processing — viscose cellulose, acetate cellulose, cord cellulose. Mass fraction of the alpha-cellulose in the final product ranges from 93 to 99%.

**Keywords:** market wood pulp; cellulose for chemical processing; mass fraction of alpha cellulose; physical and chemical modification; universal laboratory modular setup.

Содержание альфа-целлюлозы — основная характеристика технической целлюлозы, определяющая ее свойства при химической переработке и дальнейшем использовании. Так, при содержании альфа-целлюлозы 92 – 94 % сырье пригодно для получения нитратов целлюлозы, при более 96,7 % — для производства вискозного корда. Товарную целлюлозу с содержанием альфа-целлюлозы ниже 92 % используют исключительно для производства различных видов бумаги, картона и волокнистых полуфабрикатов.

Основной технологический прием повышения химической чистоты технической целлюлозы — обработка растворами едкого натра (облагораживание) [1]. В зависимости от условий применяют следующие способы облагораживания:

горячее (концентрация NaOH — 0,5 – 2,0 %, температура — 100 – 105 °C);

кислородно-щелочное (концентрация NaOH — 0,5 – 2,0 %, температура — 100 – 110 °C; давление кислорода — до 1 МПа);

холодное (концентрация NaOH — 10 – 15 %, температура — 15 – 20 °C).

В настоящее время основной метод глубокой химической переработки древесного сырья — сульфатный, который осуществляют в сильно-щелочной среде при температуре 170 – 175 °C. Однако горячее облагораживание, как и кислородно-щелочное, не позволяет получить конечный продукт с содержанием альфа-целлюлозы выше 92 – 93 %. Вместе с тем повышенные температура и давление требуют использования специального основного и вспомогательного оборудования.

Холодное облагораживание, проводимое при атмосферном давлении без нагрева, — наиболее универсальный и технически приемлемый метод, поскольку дает возможность повысить массовую долю альфа-целлюлозы до 97 %.

Цель работы — разработка метода физико-химического модифицирования товарной древесной целлюлозы на основе способа холодного облагораживания до уровня требований государственных стандартов, предъявляемых к воло-

книстым полуфабрикатам для глубокой химической переработки.

Исследовали следующие образцы целлюлозы:

1) целлюлоза сульфатная беленая из смеси лиственных пород древесины (марка ЛС-0, породный состав — береза/осина ≈ 50/50 %) [2];

2) целлюлоза сульфатная беленая из хвойной древесины (марка ХБ-2, породный состав — сосна/ель ≈ 50/50 %) [3];

3) целлюлоза сульфитная полубеленая (марка ПБ-1, породный состав — ель 100 %) [4, 5].

Роспуск и диспергирование образцов контролировали следующим образом. Пробу объемом 50 – 100 мл помещали в стеклянный цилиндр с плотно закрывающейся крышкой и разбавляли водой в 10 – 15 раз. Цилиндр встряхивали, плотность роспуска массы оценивали визуально. Должным образом подготовленная суспензия должна быть однородной и не иметь нераспустившихся сгустков и комков.

При физико-химическом модифицировании жидкостные модули (отношение массы реагента к массе обрабатываемого материала) оставались постоянными и составляли 30 (для роспуска и диспергирования) и 15 кг/кг (для процесса холодного облагораживания). Продолжительность холодного облагораживания составляла 30 мин. Показатели качества образцов определяли в соответствии с действующими методиками [6, 7].

Модифицирование включало следующие этапы: 1) подготовку сырья (механическое диспергирование или роспуск); 2) облагораживание; 3) промывку конечного продукта целлюлозы; 4) сушку.

Товарную целлюлозу производят в виде папок (табл. 1), толщина и объемная плотность которых не позволяют эффективно и равномерно проводить модифицирование. Естественно, что товарный полуфабрикат необходимо предварительно готовить.

В табл. 2 приведены результаты роспуска и диспергирования товарной целлюлозы. Видно, что понижение температуры до 15 – 18 °C приво-

дит к существенному увеличению продолжительности этапа подготовки (до 4 – 5 ч), что неприемлемо в условиях действующего производства. Дальнейшее снижение температуры (до 10 – 12 °С) полностью прекращает процесс диспергирования волокнистой массы.

Повышение температуры до 25 – 30 °С одновременно с уменьшением продолжительности подготовки до 20 – 25 мин вызывает рост массовой доли мелкой фракции практически в два раза (с 1,5 – 2 до 3 – 3,8 %), что приводит к неоправданным потерям сырья.

Приняли как оптимальные следующие условия роспуска и диспергирования: температура — 20 – 25 °С; жидкостный модуль — 30 кг/кг; частота вращения мешалки — до 100 мин<sup>-1</sup>. Общая продолжительность этапа подготовки — 30 – 45 мин.

Результаты исследования влияния концентрации раствора едкого натра на процесс холодного облагораживания беленой целлюлозы представлены в табл. 3. Видно, что при концентрации выше 17 – 18 % значительно снижается растворимость целлюлозы, т.е. уменьшается эффект облагораживания. Одновременно существенно растут удельный расход реагентов на процесс облагораживания и расход свежей воды на промывку целлюлозы, что ведет к падению экономической эффективности процесса.

Вместе с тем холодное облагораживание позволяет получить модифицированную целлюлозу с содержанием альфа-целлюлозы 92 — 98 – 99,5 % масс., что дает возможность производства всего спектра продукции химической переработки — от нитратов и вязкозных волокон до вискозного корда.

Полученные результаты использовали при разработке модульной лабораторной установки (см. рисунок) для физико-химического модифицирования товарной древесной целлюлозы.

С помощью установки моделировали режимы работы потоков сырья, химикатов, растворов, включая воду, и возврата химических реагентов в условиях действующего производства таким образом, чтобы обеспечить максимальную загрузку технологического оборудования.

Узел подготовки сырья (см. рисунок) включал емкость 1 для роспуска и диспергирования товарной целлюлозы до однородной суспензии, не содержащей сгустков и комочков (рабочий объем — 10 л, температура — 20 – 100 °С, мощность ТЭН — 0,7 кВт, перемешивающее устройство — до 100 мин<sup>-1</sup>). Также здесь осуществляли термическую обработку материалов, включая горячее облагораживание целлюлозы. Блок химического модифицирования — нутч-фильтр НФЛ 0,035 – 225 ПП 2 (приемник суспензии — 5 л; приемник фильтрата — 8 л; перемешивающее устройство — 100 мин<sup>-1</sup>) — предназначен для обработки подготовленного полуфабриката растворами едкого натра различной концентрации в течение заданного времени, дальнейшей промывки и обезвоживания модифицированной целлюло-

**Таблица 1.** Характеристика товарной целлюлозы

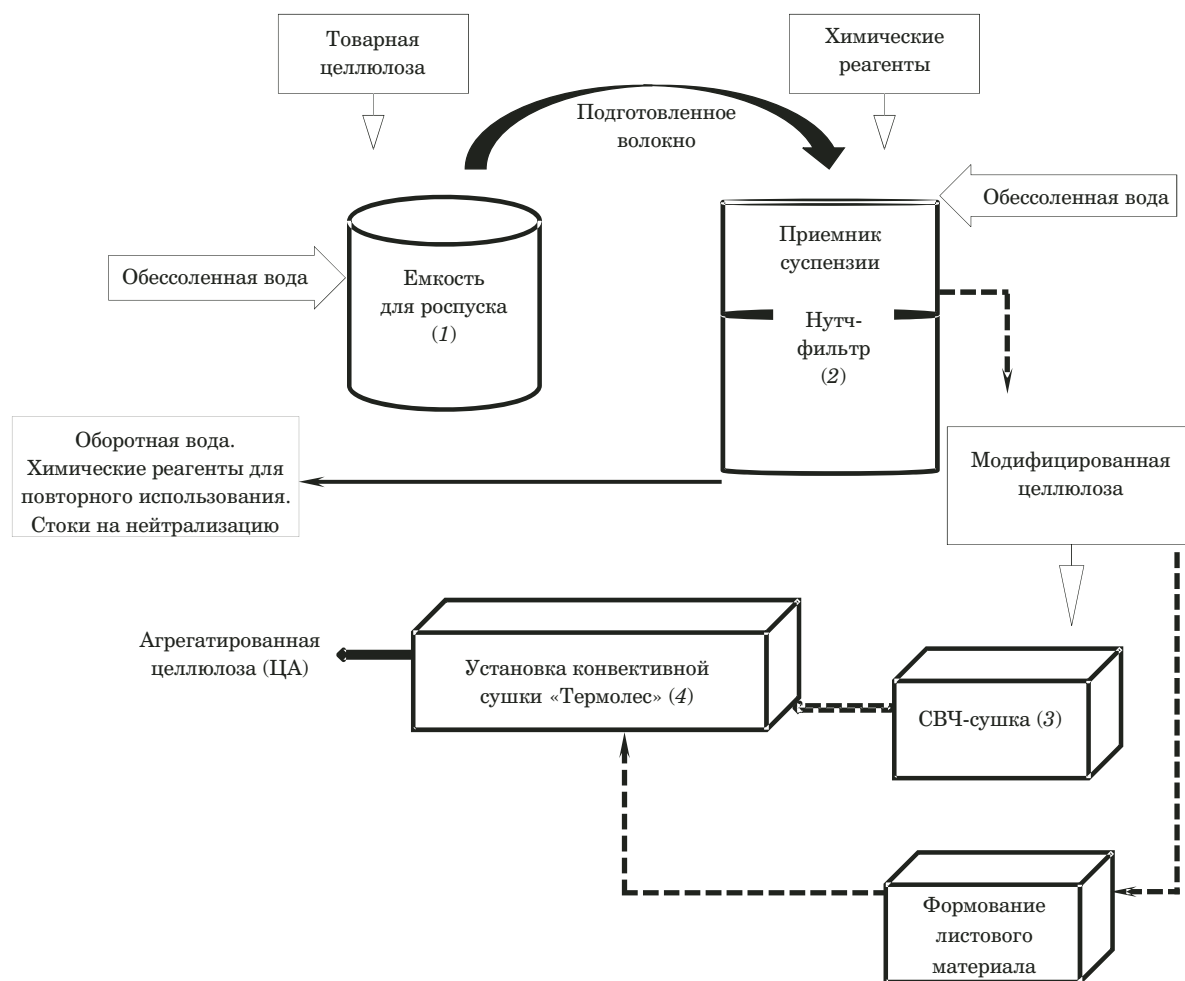
| Марка целлюлозы | Масса целлюлозы площадью 1 м <sup>2</sup> , г | Толщина, мм | Плотность, г/см <sup>3</sup> |
|-----------------|-----------------------------------------------|-------------|------------------------------|
| ЛС-0            | 650                                           | 1,10        | 0,59                         |
| ХБ-2            | 640                                           | 1,10        | 0,58                         |
| ПБ-1            | 509                                           | 1,00        | 0,51                         |

**Таблица 2.** Результаты роспуска и диспергирования товарной целлюлозы

| Температура, °С | Продолжительность процесса, мин | Роспуск, доля мелкой фракции, % |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 10 – 12         | —                               | Отсутствует                     |
| 15 – 18         | 240 – 300                       | Полный; 1,5 – 2,0               |
| 20 – 25         | 30 – 45                         | Полный; 1,5 – 2,0               |
| 25 – 30         | 20 – 25                         | Полный; 3,0 – 3,8               |

**Таблица 3.** Результаты исследования влияния концентрации раствора едкого натра на холодное облагораживание беленой целлюлозы

| Марка целлюлозы | Концентрация NaOH, % | Выход, % | Альфа-целлюлоза, % масс. | Пентозаны, % масс. |
|-----------------|----------------------|----------|--------------------------|--------------------|
| Б-1             | 0                    | 100,0    | 88,6                     | 4,5                |
|                 | 4                    | 92,5     | 92,0                     | —                  |
|                 | 8                    | 88,6     | 95,5                     | 2,65               |
|                 | 10                   | 85,0     | 97,6                     | —                  |
|                 | 12                   | 83,5     | 98,0                     | 2,25               |
|                 | 17,5                 | 82,0     | 98,8                     | 2,10               |
| ХБ-2            | 17,5                 | 85,0     | 99,0                     | —                  |
| ЛС-0            | 5                    | 81,1     | 94,0                     | —                  |
|                 | 17,5                 | 80,5     | 99,5                     | —                  |



Блок-схема экспериментальной установки

зы. Узел сушки — для удаления избыточной влаги и доведения влажности конечной продукции до необходимого уровня. Модифицированную целлюлозу сушили в два этапа. Сначала — в СВЧ-сушке 3 (мощность — 1 кВт, система удаления влаги; контроль массы высушиваемого материала) до относительной влажности 45 – 50 %. Установили, что снижение влажности ниже указанного уровня приводит к пожелтению волокон и ухудшению качества конечной продукции. Затем проводили конвективную сушку в установке «Термолес» 4 теплым (80 – 90 °С) воздухом до относительной влажности 5 – 9 % (объем сушильной камеры — 20 л, контроль температуры и влажности воздуха).

В итоге получали модифицированную целлюлозу в виде как рыхлой массы — агрегатированной целлюлозы (АЦ), так и плоских бумагоподобных образцов, в том числе ромбовидной формы заданных размеров для оптимизации процессов нитрования [9].

Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что независимо от исходных характеристик модифицированная целлюлоза имеет высо-

кие показатели качества, в первую очередь, массовую долю альфа-целлюлозы.

Вместе с тем смачиваемость у образцов АЦ ХБ-2 и ПБ-1 не превышает 120 г, что не соответствует требованиям, предъявляемым к целлюлозе для нитрования [7]. Однако отметим, что данный параметр не может быть критерием, определяющим качество сырья [10, 11].

Таким образом, разработанный универсальный (не имеет ограничений по маркам товарной целлюлозы, получаемой как из хвойной, так и лиственной древесины) модульный способ холодного облагораживания древесной товарной целлюлозы с использованием установки физико-химического модифицирования сырья [12] позволяет получать продукцию, отвечающую требованиям государственных стандартов, предъявляемых к волокнистым полуфабрикатам для глубокой химической переработки. Полученные образцы модифицированной целлюлозы (марка ЛС-0) тестировали в нескольких независимых лабораториях. При этом такие показатели качества, как «динамическая вязкость» и «белизна», не рассматривали, поскольку динамическая вязкость

Таблица 4. Результаты испытаний модифицированной целлюлозы

| Показатель                                                                               | Марка целлюлозы |             |                     | Норма                                       |          |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------|---------------------|---------------------------------------------|----------|----------|
|                                                                                          | ХБ-2            | ПБ-1        | ЛС-0                | Высший сорт                                 | 1-й сорт | 2-й сорт |
| Массовая доля альфа-целлюлозы, % не менее (в скобках — исходное сырье)                   | 98,7 (88,3)     | 98,7 (84,0) | 98,1 – 99,6 (88,6)  | 99,0                                        | 98,0     | 97,5     |
| Смачиваемость (для производства нитроцеллюлозы), г не менее (в скобках — исходное сырье) | 120 (60)        | 93 (60)     | 132 – 135 (63)      | 150                                         | 140      | 130      |
| Массовая доля воды, % не более                                                           | —               | —           | 7,3 – 9,6           | 8,0                                         | 10,0     | 10,0     |
| Массовая доля золы, % не более                                                           | —               | —           | 0,09 – 0,1          | 0,1                                         | 0,2      | 0,3      |
| Массовая доля смол и жиров, % не более                                                   | —               | —           | 0,1 – 0,11          | Не нормируется                              |          |          |
| Массовая доля лигнина, % не более                                                        | —               | —           | 0,1                 | Не нормируется                              |          |          |
| Массовая доля остатка, нерастворимого в серной кислоте, % не более                       | —               | —           | 0,06 – 0,3          | 0,1                                         | 0,3      | 0,5      |
| Динамическая вязкость, сПа · с (СП)                                                      | 2,6 (26)        | —           | 4,6 (46) – 5,7 (57) | 2,1 (21) – 3,0 (30);<br>4,6 (46) – 8,5 (85) |          |          |
| Объемная концентрация окиси азота, мл/г                                                  | 210             | 212,3       | 213,2               | 209 – 215 (марка 1П [9])                    |          |          |
|                                                                                          | —               | —           | 195,5               | 190 – 198 (марка 2П [9])                    |          |          |

определяется в первую очередь породой древесины, а белизна обусловлена схемой отбелки технической целлюлозы, применяемой на том или ином предприятии [1].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шпаков Ф. В. Отбелка целлюлозы. В кн.: Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. Т. 1. — СПб.: Политехника, 2003. С. 471 – 589.
2. ГОСТ 28172–89. Целлюлоза сульфатная белая из смеси лиственных пород древесины. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1989.
3. ГОСТ 9571–89. Целлюлоза сульфатная белая из хвойной древесины. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1990.
4. ТУ 5411-016-43508418–2004. Целлюлоза сульфитная полубелая из хвойной древесины. Технические условия. — Сызьстрой: ОАО «Сызьский ЦБК», 2004.
5. ГОСТ 3914–89. Целлюлоза сульфитная белая из хвойной древесины. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1990.
6. ГОСТ 21101–83. Целлюлоза сульфатная предгидролизная кордная холодного облагораживания. Технические условия. — М.: Издательство стандартов, 2000.
7. ГОСТ 595–79. Целлюлоза хлопковая. Технические условия. — М.: Издательство стандартов, 2002.
8. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1978. — 368 с.
9. Дементьева Д. И., Кононов И. С., Мамашев Р. Г. и др. Введение в технологию энергонасыщенных материалов: учеб. пособие. — Барнаул: изд-во Алтайского государственного технического университета. 2009. — 254 с.
10. Целлюлозно-бумажная промышленность СССР. — М.: Минлесбумпром СССР, 1983. — 634 с.
11. Никольский С. Н., Ковалева К. И., Политенкова Г. Г. и др. О неприменимости показателя «смачиваемость» по ГОСТ 595–79 при оценке качества древесной целлюлозы для нитрования / Лесной вестник. 2017. Т. 21. № 6. С. 73 – 76.
12. Ковалева К. И., Горшков В. В., Герасимов Д. С. и др. Масштабирование процесса физико-химического модифицирования древесной целлюлозы / Международная науч.-практ. конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья»: сб. тр. — СПб., 2018. С. 324.

## REFERENCES

1. Shpakov F. V. Pulp bleaching. In the book: Pulp and paper production technology. Reference materials. Vol. 1. — St. Petersburg: Politekhnik, 2003. P. 471 – 589. [in Russian].
2. State Standard GOST 28172–89. Sulphate bleached pulp of mixture of broadleaved wood species. Specifications. — Moscow: Izd. standartov, 1989 [in Russian].
3. State Standard GOST 9571–89. Sulphate bleached pulp of coniferous wood. Specifications. — Moscow: Izd. standartov, 1990 [in Russian].
4. TU 5411-016-43508418–2004. Technical requirements for semi-bleached sulphite pulp from coniferous species. — Syaz'stroy: OAO "Syazsky TsBK", 2004 [in Russian].
5. State Standard GOST 3914–89. Sulphite bleached pulp of coniferous wood. Specifications. — Moscow: Izd. standartov, 1990 [in Russian].
6. State Standard GOST 21101–83. Sulphate prehydrolyzed cold refind pulp for cord. Specifications. — Moscow: Izd. standartov, 2000 [in Russian].
7. State Standard GOST 595–79. Cotton Pulp. Technical Conditions. Official Edition. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
8. Nikitin V. M., Obolenskaya A. V., Shchegolev V. P. Chemistry of wood and pulp. — Moscow: Lesnaya promyshlennost, 1978. — 368 p. [in Russian].
9. Dement'yeva D. I., Kononov I. S., Mamashev R. G., et al. Introduction to the technology of energy-saturated materials: a tutorial. — Barnaul: Izd. Altay. gos. tekhn. univ., 2009. — 254 p. [in Russian].
10. Pulp and Paper Industry of the USSR (materials on the development of the industry). — Moscow: Minlesbumprom SSSR, 1983. — 634 p. [in Russian].
11. Nikolskiy S. N., Kovaleva K. I., Politenkova G. G., et al. About the independence of the indicator "absorption capacity" by GOST 595–79 at the evaluation of the quality of wood chemical pulp for nitration / Les. Vestnik. 2017. Vol. 21. N 6. P. 73 – 76 [in Russian].
12. Kovaleva K. I., Gorshkov V. V., Gerasimov D. S., et al. Scaling of physical chemical modification of wood pulp / International scientific-practical conference "Chemical Engineering for Processing of Mineral Raw Materials and Industrial Wastes": collection of works. — St. Petersburg, 2018. P. 324 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-38-41

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЯ ЗАПЫЛЕННОСТИ НА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТАХ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫМ МЕТОДОМ

© Владимир Владимирович Семенов, Юрий Георгиевич Асцатуров,  
Юрий Борисович Ханжонков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Донской государственный технический университет, г. Шахты, Россия; e-mail: vvsemenov@mail.ru

*Статья поступила 29 марта 2018 г. Поступила после доработки 17 декабря 2018 г.  
Принята к публикации 19 декабря 2018 г.*

Предложен оптико-электронный метод для фиксации пылеотложения на печатных платах радиоэлектронной аппаратуры, на основе которого с учетом разработанной математической модели, диаграмм функционирования, схемы движения световых лучей рассмотрены конструкция и блок-схема алгоритма управляющей программы микроконтроллера возможной экспериментальной установки. Принцип работы метода следующий. Световые импульсы периодически излучаются двумя светодиодами с длиной волны  $\lambda_1 = 565$  нм (для оценки уровня пылеотложения) и двумя светодиодами с длиной волны  $\lambda_2 = 930$  нм (для учета степени влажности). Отраженные сигналы от трех пластин принимаются фотодиодом. Первая и вторая пластины имеют искусственно нанесенный максимальный уровень запыленности (влажность 10 и 90 % соответственно) и находятся в герметичном корпусе. Третья пластина — контрольная. Пластины выполнены из того же материала, что и печатная плата. Уровень запыленности (массовая концентрация на единицу площади), вызывающий токи утечки между проводниками печатной платы, определяется экспериментально. Он зависит от минимального расстояния между печатными проводниками, по которым протекает ток в данной радиоэлектронной аппаратуре, и толщины слоя осевшей на этих проводниках пыли при максимально допустимой степени влажности.

**Ключевые слова:** печатная плата; радиоэлектронная аппаратура; оптико-электронный метод обнаружения пылеотложения; оптико-электронное устройство; токи утечки; сигнализирование.

## DETERMINATION OF THE DUST LEVEL ON PRINTED CIRCUIT BOARDS OF ELECTRONIC EQUIPMENT BY THE OPTICAL-ELECTRONIC METHOD

© Vladimir V. Semenov, Yury G. Astsaturov, Yury B. Khanzhonkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Don State Technical University, g. Shakhty, Russia; e-mail: vvsemenov@mail.ru

*Received March 29, 2018. Revised December 17, 2018. Accepted December 19, 2018.*

An optoelectronic method for detecting dust deposition on printed circuit boards (PCB) of electronic equipment, which can be used to inform about the critical thresholds of dust accumulation is developed with allowance for the humidity index. The proposed method in combination with the developed mathematical model, functioning diagrams, and light beam motion patterns is used to consider a possible construction and block diagram of the algorithm of control program for the microcontroller of desired implementation of the experimental setup. The principle of operation of the optoelectronic method for detecting dust depositions on printed circuit boards of electronic equipment with allowance for the humidity is following. The light pulses are periodically emitted by two LEDs with a wavelength  $\lambda_1 = 565$  nm (to assess the level of dust deposition) and two LEDs with a wavelength  $\lambda_2 = 930$  nm (to take into account the level of humidity). The reflected signals from the three plates are taken by the photodiode. The first and second plates placed in a sealed enclosure have an artificially deposited maximum level of dust (humidity 10 and 90%, respectively). The third plate is a control. The third platinum is the control plate. The plates and PCB are made of the same materials. The level of deposited dust (mass concentration per unit area) which triggers the leakage currents between the conductors of the printed circuit board is determined experimentally and depends on the minimum distance between the printed conductors, through which the maximum current flows in a given electronic equipment and on the thickness of the dust layer deposited on the conductors at the maximum permissible humidity specified for the equipment.

**Keywords:** printed circuit board; electronic equipment; optoelectronic method for detecting dust deposition; optoelectronic device; leakage currents, signaling.

Надежность функционирования радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) зависит от ее своевременного технического обслуживания, включающего в том числе и удаление пылеотложений. Пыль способствует накоплению электропроводного слоя и появлению токов утечки в твердых изоляционных материалах, снижает сопротивление изоляции [1].

В РЭА часто возникает проблема пылеотложения на печатных платах, что может приводить к выходу аппаратуры из строя [2]. Возникающие при высоком уровне запыленности и неблагоприятном долговременном воздействии влажности (свыше 70 %) токи утечки могут нарушать режим работы в цепях и каскадах с малым токовым потреблением [3].

Загрязнение сухой пылью поверхности диэлектрика не приводит к заметному повышению токов утечки. Однако при увлажнении пылевого слоя электрическое сопротивление между проводниками печатной платы существенно снижается, а токи утечки растут.

Образующаяся неоднородная пленка из водорастворимых составляющих загрязняющего вещества имеет малое удельное сопротивление. Вследствие этого токи утечки по поверхности диэлектрика возрастают и на отдельных участках поверхности из-за неоднородности пленки происходит подсушка. На подсушенном участке токи уменьшаются.

Если промежуток между проводниками печатной платы подсушивается неравномерно, то при появлении малого зазора между проводящими поверхностями возможно возникновение электрической дуги. Условие возникновения дуги, по которому можно определить расстояние между проводниками при заданном напряжении (когда возможен электрический пробой), описывается выражением

$$d \leq U/E_{\text{пр}},$$

где  $d$  и  $U$  — расстояние и напряжение между проводниками;  $E_{\text{пр}}$  — пробивное значение напряженности электрического поля.

В силу инерционности процесса напряжение перекрытия импульсных токов выше, чем постоянных, и определяется формулой [4]

$$U_{\text{пер}} \approx k \left( \frac{\rho}{\Delta S_{\text{п}}} \right)^{0,4} L,$$

где  $k$  — экспериментально определяемый коэффициент;  $\rho$  — удельное сопротивление;  $\Delta$  — толщина пленки из водорастворимых составляющих загрязняющего вещества;  $S_{\text{п}}$  — площадь поверх-

ности диэлектрика между проводниками печатной платы;  $L$  — длина пути утечки.

Цель работы — определение максимально допустимого уровня пылеотложения, при котором могут возникать токи утечки, приводящие к выходу из строя РЭА, оптико-электронным методом.

Предлагаемый оптико-электронный метод обнаружения пылеотложения на печатных платах РЭА заключается в следующем. Четыре светодиода (два с длиной волны  $\lambda_1 = 565$  нм — для учета уровня пылеотложения и два с  $\lambda_2 = 930$  нм — для оценки степени влажности) периодически излучают световые импульсы. Отраженные от трех пластин сигналы принимаются фотодиодом. Первая и вторая пластины имеют искусственно нанесенный максимальный уровень запыленности (влажность 10 и 90 % соответственно) и находятся в герметичном корпусе, третья — контрольная. Пластины выполнены из того же материала, что и печатная плата. Фотодиод регистрирует поступающие под углом к оптической оси отраженные от пластин излучения: сначала с  $\lambda_1$ , затем — с  $\lambda_2$ . Далее излучения сравниваются. В результате происходит определение уровня пылеотложения и фиксируется влажность [5 – 10].

Функциональная схема оптико-электронного устройства и схема движения световых лучей представлены на рис. 1.

Световые импульсы от источников 1–4, отражаясь от системы зеркал 8 и пластин 5–7 (5 и 6 — герметично закрыты в корпусе устройства, 7 — контрольная, находится вне корпуса), принимаются фотоприемником 9. Микроконтроллер

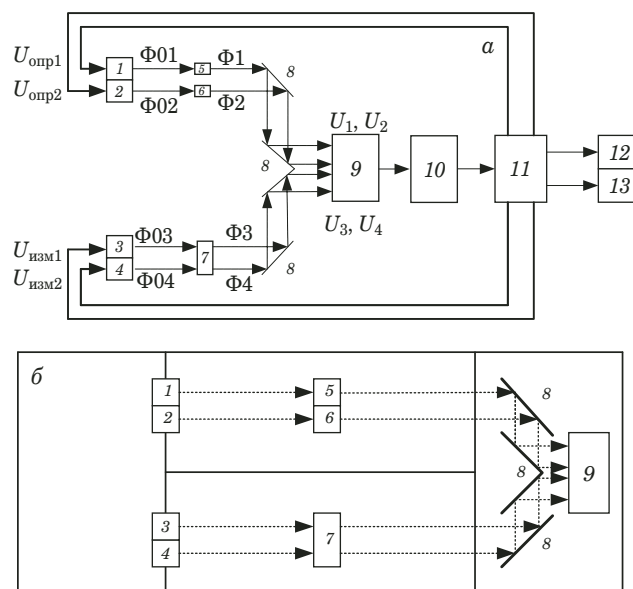


Рис. 1. Функциональная схема оптико-электронного устройства (а) и схема движения световых лучей (б)

11 поочередно посылает импульсы на пары светодиодов:  $U_{\text{опр}}$  — на светодиоды 1, 2;  $U_{\text{изм}}$  — на 3, 4. Сигналы после усиления усилителем 10 сравниваются в микроконтроллере, который при превышении допустимых уровней запыленности и влажности может соответственно включить индикатор 12 или с помощью электронного ключа 13 отключить нагрузку.

Прошедшие через пластины световые потоки можно описать следующими зависимостями [11]:

$$\Phi_1 = \Phi_{01} e^{-K_1 m_1}, \quad (1)$$

$$\Phi_2 = \Phi_{02} e^{-K_2 m_2}, \quad (2)$$

$$\Phi_3 = \Phi_{03} e^{-K_1 m_1} e^{-K_3 m_3}, \quad (3)$$

$$\Phi_4 = \Phi_{04} e^{-K_2 m_2} e^{-K_3 m_3}, \quad (4)$$

где  $\Phi_{01}, \Phi_{02}, \Phi_{03}, \Phi_{04}$  — начальные значения потоков;  $K_1, K_2, K_3$  — коэффициенты передачи опорного и измерительных каналов;  $m_1, m_2, m_3$  — массы вещества и контролируемых компонент.

Далее потоки принимаются фотоприемником и преобразуются в электрические сигналы, которые описываются формулами [12]:

$$U_1 = S \Phi_{01} e^{-K_1 m_1 \alpha}, \quad (5)$$

$$U_2 = S \Phi_{02} e^{-K_2 m_2 \alpha}, \quad (6)$$

$$U_3 = S \Phi_{03} e^{-K_1 m_1 \alpha} e^{-K_3 m_3 \alpha}, \quad (7)$$

$$U_4 = S \Phi_{04} e^{-K_2 m_2 \alpha} e^{-K_3 m_3 \alpha}, \quad (8)$$

где  $S, \alpha$  — чувствительность и показатель нелинейности фотоприемника.

На рис. 2 приведены временные диаграммы напряжений ( $U_{\text{опр}}$  и  $U_{\text{изм}}$  — напряжения, подаваемые на опорные и измерительные каналы соответственно). Видно, что для корректной работы метода необходимо задать некоторое пороговое напряжение, зависящее от состава пыли и определяемое экспериментально.

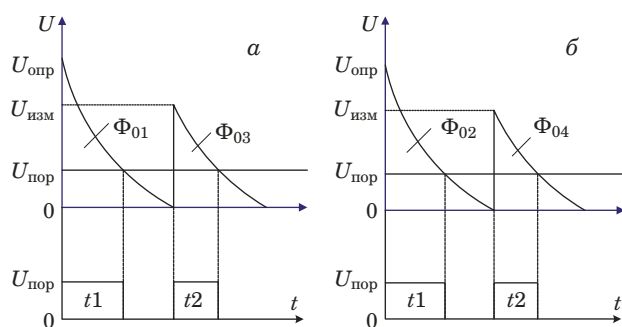


Рис. 2. Временные диаграммы напряжений

Блок-схема алгоритма управляющей программы микроконтроллера опико-электронного устройства приведена на рис. 3.

Программа работает следующим образом. При включении питания импульсы от микроконтроллера 11 подаются на светодиоды 1 и 3, затем они обрабатываются и временно сохраняются. Далее импульсы от микроконтроллера посылаются на светодиоды 2 и 4. Световые потоки от светодиодов 2 и 4, отраженные от пластин и системы зеркал, обрабатываются фотоприемником 9 и после усилителя фиксируются в памяти микроконтроллера.

Пары сохраненных сигналов сравниваются с использованием условий  $S_1(t) - S_3(t) < 0$  и  $S_2(t) - S_4(t) < 0$ . Если первое условие выполняется, то происходит включение индикации 12 (сигнал о высоком уровне пылеотложения). Если — второе (при критическом пылеотложении), то активизируется пороговое устройство отключения нагрузки 13. В случае если ни одно из условий не выполняется, то сохраненные данные сбрасываются и цикл начинается сначала.



Рис. 3. Блок-схема алгоритма управляющей программы микроконтроллера

Таким образом, предложенные оптико-электронный метод и устройство на его основе позволяют определять уровень запыленности, вызывающий токи утечки между проводниками печатной платы, в зависимости от минимального расстояния между печатными проводниками, по которым протекает ток в данной РЭА, и толщины слоя осевшей на них пыли при максимально допустимой влажности [13]. Также устройство обеспечивает индикацию повышенного уровня пылеотложения и отключение РЭА при достижении предельного порога влажности пылевого слоя, предохраняя тем самым от токов утечки, повышая общую надежность функционирования аппаратуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Астафьев А. В. Окружающая среда и надежность радиотехнической аппаратуры. — М.: Энергия, 1965. — 359 с.
2. Справочник конструктора РЭА. Общие принципы конструирования / Под ред. Р. Г. Варламова. — М.: Сов. радио, 1980. — 480 с.
3. Билибин К. И., Власов А. И., Журавлева Л. В. и др. Конструкторско-технологическое проектирование электронной аппаратуры: учебник для вузов. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. — 528 с.
4. Справочник по электротехническим материалам. В 3 т. / Под ред. Ю. В. Коричко и др. 3-е изд., перераб. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 368 с.
5. Семенов В. В., Асатуров Ю. Г., Ханжонков Ю. Б. Устройство для обнаружения пылеотложения на печатных платах радиоэлектронной аппаратуры / 11-я международная науч.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности»: сб. тр. — СПб.: Изд-во политехнического университета, 2011. С. 175 – 176.
6. Пат. 2426982 РФ, МПК G 01 N 21/94. Способ обнаружения пылеотложения на печатных платах радиоэлектронной аппаратуры / Семенов В. В., Асатуров Ю. Г., Ханжонков Ю. Б., Шанстный Д. А.; заявитель и патентообладатель Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса. — № 2009125424/28; заявл. 02.07.2009; опубл. 20.08.2011. Бюл. № 23.
7. Пат. 2503952 РФ, МПК G 01 N 21/94. Устройство обнаружения пылеотложения на печатных платах радиоэлектронной аппаратуры / Семенов В. В., Медведев П. А.; заявитель и патентообладатель Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса. — № 2012116304/28; заявл. 23.04.2012; опубл. 10.01.2014. Бюл. № 1.
8. Пат. 2503951 РФ, МПК G 01 N 21/94. Способ обнаружения пылеотложения на печатных платах радиоэлектронной аппаратуры / Семенов В. В., Асатуров Ю. Г., Ханжонков Ю. Б., Медведев П. А.; заявитель и патентообладатель Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса. — № 2012112207/28; заявл. 29.03.2012; опубл. 10.01.2014. Бюл. № 1.
9. Семенов В. В., Медведев П. А. Разработка устройства контроля пылеотложения в радиоэлектронной аппаратуре / 4-я международная науч. конф. «Современные проблемы радиоэлектроники»: сб. тр. — Ростов-на-Дону: ЮРГУЭС, 2012. С. 394 – 397.
10. Семенов В. В., Медведев П. А. Разработка устройства контроля пылеотложения в радиоэлектронной аппаратуре / Актуальные проблемы техники и технологии: сб. тр. / Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса. — Шахты: ЮРГУЭС, 2012. С. 84 – 86.
11. Мухитдинов М., Мусаев Э. Оптические методы и устройства контроля влажности. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 96 с.
12. Мухитдинов М., Мусаев Э. Светоизлучающие диоды и их применение. — М.: Радио и связь, 1988. — 80 с.
13. Зеленюк И. Непрерывная оценка надежности электронных узлов / Электроника: наука, технология, бизнес. 2004. № 5. С. 40 – 42.

## REFERENCES

1. Astafyev A. V. Environment and Reliability of Radio Equipment. — Moscow: Energiya, 1965. — 359 p. [in Russian].
2. Reference Designer REE: General Design Principles / R. G. Varlamov (ed.). — Moscow: Sov. Radio, 1980. — 480 p. [in Russian].
3. Bilibin K. I., Vlasov A. I., Zhuravleva L. V., et al. Design and technological design of electronic equipment. — Moscow: Izd. MGTU im. N. É. Bauman, 2002. — 528 p. [in Russian].
4. Handbook of electrical materials / Yu. V. Koritsky et al. (eds.) — Moscow: Energoatomizdat, 1986. — 368 p. [in Russian].
5. Semenov V. V., Astsaturov Yu. G., Khanzhonkov Yu. B. A device for detecting dust deposits on printed circuit boards of electronic equipment / 11<sup>th</sup> International scientific and practical conf. “Research, Development and Application of High Technologies in Industry”: coll. of works. — St. Petersburg: Izd. Politekh. Univ., 2011. P. 175 – 176 [in Russian].
6. Pat. 2426982 RF, IPC G 01 N 21/94. Method of dust detection on electronic hardware PCBS / Semenov V. V., Astsaturov Yu. G., Khanzhonkov Yu. B., Shchanstny D. A.; applicant and owner South-Russian State University of Economics and Service. — N 2009125424/28; appl. 07.02.2009; publ. 08.20.2011. Byull. N 23 [in Russian].
7. Pat. 2503952 RF, IPC G 01 N 21/94. Device to detect dust deposit on printed circuit boards of radio electronics equipment / Semenov V. V., Medvedev P. A.; applicant and owner South-Russian State University of Economics and Service. — N 2012116304/28; appl. 04.23.2012; publ. 10.01.2014. Byull. N 1 [in Russian].
8. Pat. 2503951 RF, IPC G 01 N 21/94. Method to detect dust deposit on printed circuit boards of radio electronics equipment / Semenov V. V., Astsaturov Yu. G., Khanzhonkov Yu. B., Medvedev P. A.; applicant and owner South-Russian State University of Economics and Service. — N 2012112207/28; appl. 03.29.2012; publ. 01.10.2014. Byull. N 1 [in Russian].
9. Semenov V. V., Medvedev P. A. Development of a device for controlling dust deposition in electronic equipment / 4<sup>th</sup> International Scientific Conference “Modern problems of radio electronics”: coll. of works. — Rostov-on-Don: SRSUES, 2012. P. 394 – 397 [in Russian].
10. Semenov V. V., Medvedev P. A. Development of a device for controlling dust extraction in electronic equipment / Actual problems of equipment and technology: coll. of works. / South-Russian State University of Economics and Service. — Shakh-tu: SRSUES, 2012. P. 84 – 86 [in Russian].
11. Mukhitdinov M., Musaev E. Optical methods and humidity control devices. — Moscow: Energoatomizdat, 1986. — 96 p. [in Russian].
12. Mukhitdinov M., Musaev E. Light-emitting diodes and their application. — Moscow: Radio i svyaz, 1988. — 80 p. [in Russian].
13. Zelenyuk I. Continuous Evaluation of the Reliability of Electronic Nodes / Élektronika: Nauka. Tekhnol. Biznes. 2004. N 5. P. 40 – 42 [in Russian].

## Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

## Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-42-47

### МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ КОНСТРУКЦИИ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗА КИНЕТИКИ МЕСТНОГО НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

© Андрей Александрович Баутин, Юрий Анатольевич Свирский,  
Андрей Вячеславович Панков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Центральный Аэрогидродинамический институт (ЦАГИ), Жуковский, Россия; e-mail: andrey.bautin@tsagi.ru

*Статья поступила 16 января 2018 г. Поступила после доработки 15 мая 2018 г.  
Принята к публикации 14 июня 2018 г.*

Представлен один из перспективных способов мониторинга «здоровья конструкции» по условиям прочности, основанный на анализе кинетики местного напряженно-деформированного состояния (НДС). Приведено его сравнение с другими методами обнаружения повреждений и отмечены преимущества контроля НДС. Для реализации этого способа мониторинга рассмотрены два типа датчиков: тензорезисторы и волоконно-оптические датчики (ВОД). Представлены свойства ВОД, благодаря которым их использование в эксплуатации предпочтительно. Исследованы возможности контроля НДС путем анализа результатов тензометрии при циклическом нагружении элементов конструкции перспективного самолета транспортного назначения. Актуальность работы подтверждена различными примерами использования методов мониторинга в бортовых системах при эксплуатации. Возможность мониторинга отдельных деталей и частей планера самолета продемонстрирована на примере исследования продольных стыков фюзеляжа. Зафиксированное с помощью тензометрии изменение НДС продольных стыков, вызванное наличием повреждений в конструкции, подтверждено анализом НДС несущих листов с помощью метода конечного элемента, с учетом усталостных трещин, возникающих при циклическом нагружении. Проведено сравнение результатов расчета с данными тензометрии. На основе расчета НДС поврежденной и неповрежденной конструкции определены зоны наибольшего изменения деформации для установки потенциальных мест расположения датчиков. По результатам исследования предложена оптимальная схема расположения датчиков для контроля целостности соединения. Исследования подтверждают, что метод мониторинга повреждений конструкции, разработанный на базе изменения кинетики НДС, может успешно применяться в испытаниях при поддержании целостности стыков и других мест, повреждения которых могут иметь многоочаговый характер, там, где методы визуального и неразрушающего контроля не эффективны.

**Ключевые слова:** бортовые системы мониторинга; прочность; усталость; испытания; трещина; долговечность; ресурс; длительность роста трещины; заклепки; тензорезисторы; многоочаговое повреждение; продольный стык; концентратор напряжений; метод конечного элемента; волоконно-оптический датчик.

### DEVELOPMENT OF STRUCTURAL HEALTH MONITORING METHODS THROUGH THE ANALYSIS OF KINETICS OF LOCAL STRESS-STRAIN STATE

© Andrey A. Bautin, Yury A. Svirsky, Andrey V. Pankov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Central Aerohydrodynamic Institute (TsAGI), Moscow region, Zhukovsky, Russia; e-mail: andrey.bautin@tsagi.ru

*Received January 16, 2018. Revised May 15, 2018. Accepted June 14, 2018.*

The paper describes one of the most promising ways of structure health monitoring based on analysis of the kinetics of local stress-strain state. Comparison with other methods of damage detection and advantages of the stress-strain state control are considered. To implement this method of monitoring, two types of sensors are considered: strain gauges and fiber Bragg gratings (FBG). The advantages of FBG, due to which their use in operation is most preferable, are presented. The possibility of using stress-strain state control is analyzed for a promising transport aircraft using the results of tensometry under cyclic loading.

The relevance of the work is confirmed by various examples of using monitoring methods in on-board systems during operation. The possibility of monitoring the airframe parts is demonstrated for longitudinal fuselage joints as an example. The change in the stress-strain state of the longitudinal joints, caused by structural damage was confirmed by tensometry analysis and by analysis of the stress-strain state of bearing sheet by the finite element method (FEM), taking into account the fatigue cracks originated during cyclic loading. The results of the calculation are compared with the tensometry data. Proceeding from the results of the calculation of the stress-strain state of the damaged and undamaged structure, the zones of the greatest deformation change are determined to optimize potential locations for the sensors. The optimal placing of the sensors for monitoring the integrity of the joints is proposed. The study confirms that the method of damage monitoring of the structure, developed on the basis of changes in the kinetics of the stress-strain state, can be successfully used in tests for maintaining the integrity of joints and other places with multi-site damages, where the methods of visual and non-destructive testing are not effective.

**Keywords:** health monitoring system; strength; fatigue; test; crack; durability; life; duration of crack growth; rivets; strain gages; multiple site damage; longitudinal joint; stress concentrator; finite element method; fiber Bragg grating.

Необходимость повышения экономической эффективности при эксплуатации воздушных судов требует поиска новых способов поддержания летной годности по условиям прочности [1]. Одним из основных способов, призванных сменить сложившуюся систему периодических осмотров, является мониторинг состояния, направленный на постоянный контроль целостности конструкции за счет использования специальных бортовых систем, которые должны стать неотъемлемой частью самолета [2].

Основным элементом бортовой системы мониторинга (БСМ) являются датчики. Их разработке в большей мере способствует развитие технологий, с помощью которых можно обнаруживать различные типы наиболее опасных повреждений в металлических сплавах и полимерных композитных материалах (ПКМ). Принципы, заложенные в основу действия датчиков, должны учитывать различие свойств металлов (высокая токопроводимость, сплошность и изотропия) и ПКМ (слоистая структура, высокие диссипативные характеристики и анизотропия), а также особенности их разрушения. Кроме этого, датчики должны обладать долговечностью и надежностью, малыми габаритами и весом, легко монтироваться и встраиваться. В настоящее время этим требованиям удовлетворяет целый ряд датчиков и методов контроля, среди которых отметим следующие.

1. Проволочные датчики трещин (Crack Wire — CW), представляющие собой несколько параллельно наклеенных проволочек, разрыв которых свидетельствует о наличии в элементе трещины или другого повреждения.

2. Фольговые токовихревые датчики (Eddy Current Foil Testing Sensors — ETFS), генерирующие поля вихревых токов в проводящих материалах, которые искажаются трещинами и коррозионными повреждениями.

3. Акустические ультразвуковые датчики (Acousto-Ultrasonics — AU), представляющие со-

бой сеть пьезоэлектрических датчиков, которая посылает и получает ультразвуковые импульсы, чтобы идентифицировать и описать повреждение на основе анализа полученных сигналов.

4. Пассивные датчики акустической эмиссии (Acoustic Emission — AE), фиксирующие акустический сигнал от растрескивания матрицы, появления расслоений, разрушения волокон и т. п.

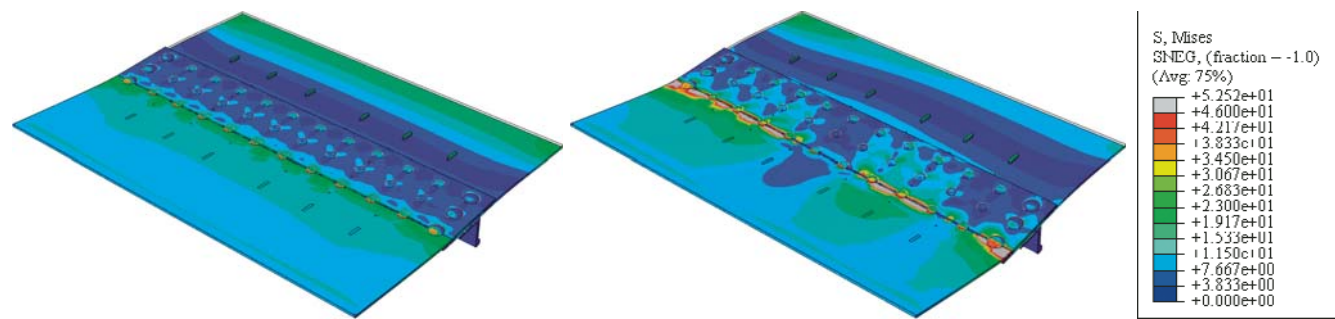
5. Вакуумные системы CVM (Comparative Vacuum Monitoring), представляющие собой трубчатые накладки, соединенные с контролируемой поверхностью. Нарушение герметичности датчика из-за попадания воздуха в вакуумные трубки свидетельствует о возникновении повреждений в ПКМ.

6. Вакуумные системы CVM-ТТ (Comparative Vacuum Monitoring Through the Thickness), состоящие из глухого отверстия диаметром до 1 мм и приклеиваемой пленки, с помощью которой обнаруживаются повреждения по принципу, аналогично применяемому в системах CVM.

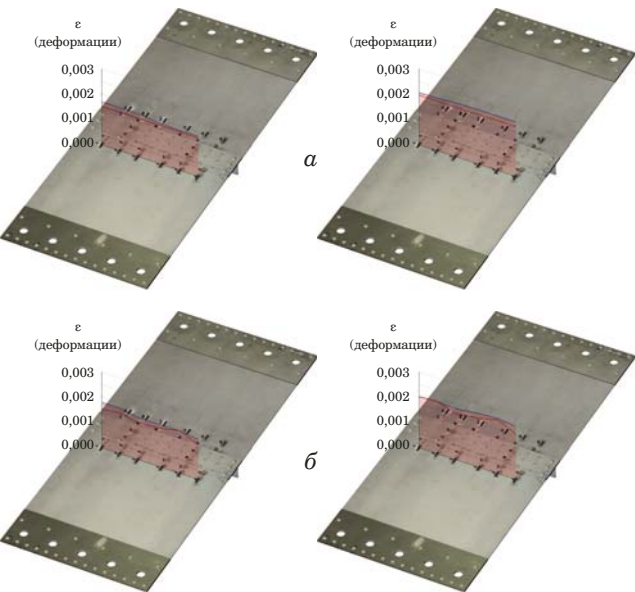
7. Сеть миниатюрных датчиков, генерирующих сигнал через материал элемента. Визуализация ультразвука (Imaging Ultrasonics — IU) заключается в анализе этого сигнала. Изменения в отражении сигнала свидетельствуют о нарушениях сплошности или повреждениях.

8. Встроенные пьезоэлектрические датчики и анализатор уровня сигнала, реализующие электромагнитную интерференцию (Electro-Magnetic Interference — EMI). Повышение уровня сигнала относительно базового значения свидетельствует о наличии расслоения.

Одним из наиболее универсальных методов для исследования как композитных, так и металлических конструкций, является анализ изменения местного напряженно-деформированного состояния (НДС) с помощью тензодатчиков. Наиболее подходят для контроля НДС тензорезисторы (ТР, Strain Gauges — SG) и волоконно-оптические датчики деформации (ВОДД) на основе решеток Брэгга (Fiber Bragg Grating — FBG) [3].



**Рис. 1.** КЭ модели стыка, рассчитанные для целой конструкции (сверху) и при наработке 113 500 полетных циклов непосредственно перед разрушением (снизу)



**Рис. 2.** Расчетные и экспериментальные значения показаний ТР на верхней (слева) и нижней (справа) поверхностях в начале испытания (а) и при последней тензометрии (б)

Особенно перспективно применение ВОДД из-за возможности расположения на одном оптоволоконе нескольких решеток, что позволяет сделать измерительное оборудование более компактным, пожаробезопасным и устойчивым к электромагнитным помехам.

В табл. 1 представлены области применения основных типов датчиков ( ++ обозначает, что датчик наилучшим образом подходит для данного типа повреждения). Количественная оценка размеров возникающих повреждений может быть выполнена с помощью вакуумных датчиков и систем (CVM и CVM-TT) посредством регистрации объемов воздуха, попадающего через трещину в элемент, с применением вихретокового метода (ETFS) путем анализа параметров электромагнитного поля наведенных вихревых токов, а также с использованием проволочных датчиков (CW) — подсчетом количества разрушенных проволочек.

С помощью периодической тензометрии в ресурсных испытаниях элементов перспективного летательного аппарата (ЛА) из металла и ПКМ зафиксировано влияние повреждений на показания датчиков деформации. Наиболее репрезентативные результаты получены при определении усталостных характеристик продольных стыков из алюминиевых сплавов. В этих испытаниях изменения показаний ТР обнаружены за несколько десятков тысяч циклов до окончательного разрушения, при этом, если очагов образования трещин в критическом сечении было несколько, трещины могли не выходить на наружную поверхность соединения и не фиксировались визуально.

На основе данных, полученных при испытании продольных фюзеляжных стыков, а также с

**Таблица 1.** Области применения основных типов датчиков [4]

| Тип повреждения                            | CVM | ETFS | AE | IU | CW | AU | FBG | EMI | CVM-TT | SG |
|--------------------------------------------|-----|------|----|----|----|----|-----|-----|--------|----|
| Обнаружение и оценка наличия трещины       | ++  | +    |    | +  |    |    |     |     |        |    |
| Обнаружение и оценка разрушения            | ++  |      |    | +  | +  |    |     |     |        |    |
| Обнаружение и оценка удара                 |     |      | ++ |    |    |    | ++  |     |        |    |
| Обнаружение и оценка расслоения            |     |      | +  | +  |    | ++ | ++  |     | +      |    |
| Оценка качества адгезии                    |     |      |    |    |    |    | ++  | +   | ++     | +  |
| Мониторинг наклеиваемых ремонтных накладок |     |      |    |    |    |    | ++  |     | +      | v  |
| Обнаружение и оценка нарушения адгезии     |     |      | +  |    |    |    | ++  |     | ++     |    |
| Мониторинг деформаций/напряжений           |     |      |    |    |    |    | ++  |     |        | ++ |

**Таблица 2.** Примеры БСМ, используемых при эксплуатации некоторых ЛА

| Название                                                     | Зона                                                                              | Назначение                                                                                                                                                                      | Схема использования систем                                                          |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| СМН-200 (система мониторинга нагруженности [5]) для Бе-200СЧ |  | Накопления данных о повреждаемости путем оценки повторяемости нагрузок<br>Контроль непревышения однократных нагрузок<br>Контроль неразвития трещин в основных силовых элементах |  |
| LTMS (Life Time Monitoring System) для A400                  |  | Оптимизация графика обслуживания с помощью измерения деформаций, перегрузок, параметров жестких посадок и полного количества выполненных циклов                                 |                                                                                     |
| TSI (Tail Strike Indication) для A340 – 500/600              |  | Контроль целостности хвостовой части самолета от ударов при взлетах и посадках                                                                                                  |                                                                                     |

помощью дополнительного исследования изломов разрушенных образцов проведено конечно-элементное (КЭ) моделирование НДС несущих листов соединения. Цель КЭ расчета — исследование зон, в которых произошли наиболее значительные изменения деформации. Для анализа кинетики НДС продольного стыка с повреждениями использовали данные о форме и размере

трещин, полученные при тех наработках, при которых проводили тензометрию образцов. На рис. 1 представлены НДС элементов стыка, рассчитанные методом КЭ и соответствующие началу и концу испытания.

На рис. 2 представлены значения деформаций несущих листов, полученные экспериментом (синяя линия) и расчетом (красная линия), соответствующие началу испытания и моменту проведения последней тензометрии при 108 000 полетных циклов (п.ц.). Среднее различие расчетных и экспериментальных деформаций в сечениях, где расположены датчики, составляет ~8 %. В табл. 3 приведены расчетные и экспериментальные значения деформаций, а также их относительная разница для каждого датчика, расположенного в регулярной зоне разрушенного листа. В модели внутреннего неразрушенного листа

**Таблица 3.** Результаты КЭ расчета ( $\bar{\epsilon}_{\text{рас}}$ ) и эксперимента ( $\bar{\epsilon}_{\text{эксп}}$ ) для датчиков, расположенных на верхней и нижней поверхностях разрушенного листа

| Номер датчика                                            | Количество полетных циклов     |                                |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                                                          | 0                              | 108 000                        |
| <b>Датчики на верхней поверхности разрушенного листа</b> |                                |                                |
| 1                                                        | $1,50e^{-3}/1,69e^{-3}$ (11,6) | $1,52e^{-3}/1,78e^{-3}$ (14,6) |
| 2                                                        | $1,51e^{-3}/1,68e^{-3}$ (10)   | $1,61e^{-3}/1,79e^{-3}$ (10)   |
| 3                                                        | $1,51e^{-3}/1,68e^{-3}$ (10,2) | $1,44e^{-3}/1,65e^{-3}$ (12,8) |
| 4                                                        | $1,51e^{-3}/1,59e^{-3}$ (5)    | $1,53e^{-3}/1,65e^{-3}$ (7,4)  |
| 5                                                        | $1,51e^{-3}/1,57e^{-3}$ (3,6)  | $1,67e^{-3}/1,66e^{-3}$ (5,7)  |
| 6                                                        | $1,51e^{-3}/1,57e^{-3}$ (4,8)  | $1,36e^{-3}/1,57e^{-3}$ (13,5) |
| <b>Датчики на нижней поверхности разрушенного листа</b>  |                                |                                |
| 29                                                       | $1,95e^{-3}/2,05e^{-3}$ (5,1)  | $2,02e^{-3}/2,01e^{-3}$ (0,5)  |
| 30                                                       | $1,95e^{-3}/2,07e^{-3}$ (5,7)  | $2,07e^{-3}/2,06e^{-3}$ (0,4)  |
| 31                                                       | $1,95e^{-3}/2,12e^{-3}$ (8,4)  | $1,82e^{-3}/2,01e^{-3}$ (9,5)  |
| 32                                                       | $1,95e^{-3}/2,15e^{-3}$ (9,4)  | $1,93e^{-3}/2,12e^{-3}$ (9)    |
| 33                                                       | $1,96e^{-3}/2,14e^{-3}$ (8,7)  | $2,12e^{-3}/2,17e^{-3}$ (2)    |
| 34                                                       | $1,95e^{-3}/2,14e^{-3}$ (9,1)  | $1,79e^{-3}/2,09e^{-3}$ (14)   |

**Примечание.** Числитель —  $\bar{\epsilon}_{\text{рас}}$ , знаменатель —  $\bar{\epsilon}_{\text{эксп}}$ ; в скобках указана разница расчетного и экспериментального значений деформаций (%).

**Таблица 4.** Результаты КЭ расчета и эксперимента для средних значений деформаций нижней и верхней поверхностей неразрушенного листа в местах установки датчиков

| Номер датчика | Количество полетных циклов    |                                |
|---------------|-------------------------------|--------------------------------|
|               | 0                             | 108 000                        |
| 23 и 47       | $1,72e^{-3}/1,84e^{-3}$ (6,4) | $1,77e^{-3}/1,92e^{-3}$ (8,2)  |
| 24 и 48       | $1,69e^{-3}/1,86e^{-3}$ (8,9) | $1,70e^{-3}/1,87e^{-3}$ (8,8)  |
| 25 и 49       | $1,68e^{-3}/1,88e^{-3}$ (10)  | $1,63e^{-3}/1,84e^{-3}$ (11)   |
| 26 и 50       | $1,68e^{-3}/1,86e^{-3}$ (9,8) | $1,64e^{-3}/1,84e^{-3}$ (10,8) |
| 27 и 51       | $1,69e^{-3}/1,84e^{-3}$ (7,9) | $1,68e^{-3}/1,86e^{-3}$ (9,3)  |
| 28 и 52       | $1,72e^{-3}/1,89e^{-3}$ (9)   | $1,71e^{-3}/1,85e^{-3}$ (7,7)  |

**Примечание.** Числитель —  $\bar{\epsilon}_{\text{рас}}$ , знаменатель —  $\bar{\epsilon}_{\text{эксп}}$ ; в скобках указана разница расчетного и экспериментального значений деформаций (%).

при расчете НДС использовали упрощенный тип элементов, позволяющий корректно рассчитывать средние напряжения и деформации по сечениям. Осредненные для двух поверхностей экспериментальные и расчетные значения деформаций для внутреннего листа приведены в табл. 4.

Сравнение результатов расчета и эксперимента позволило сделать следующие выводы:

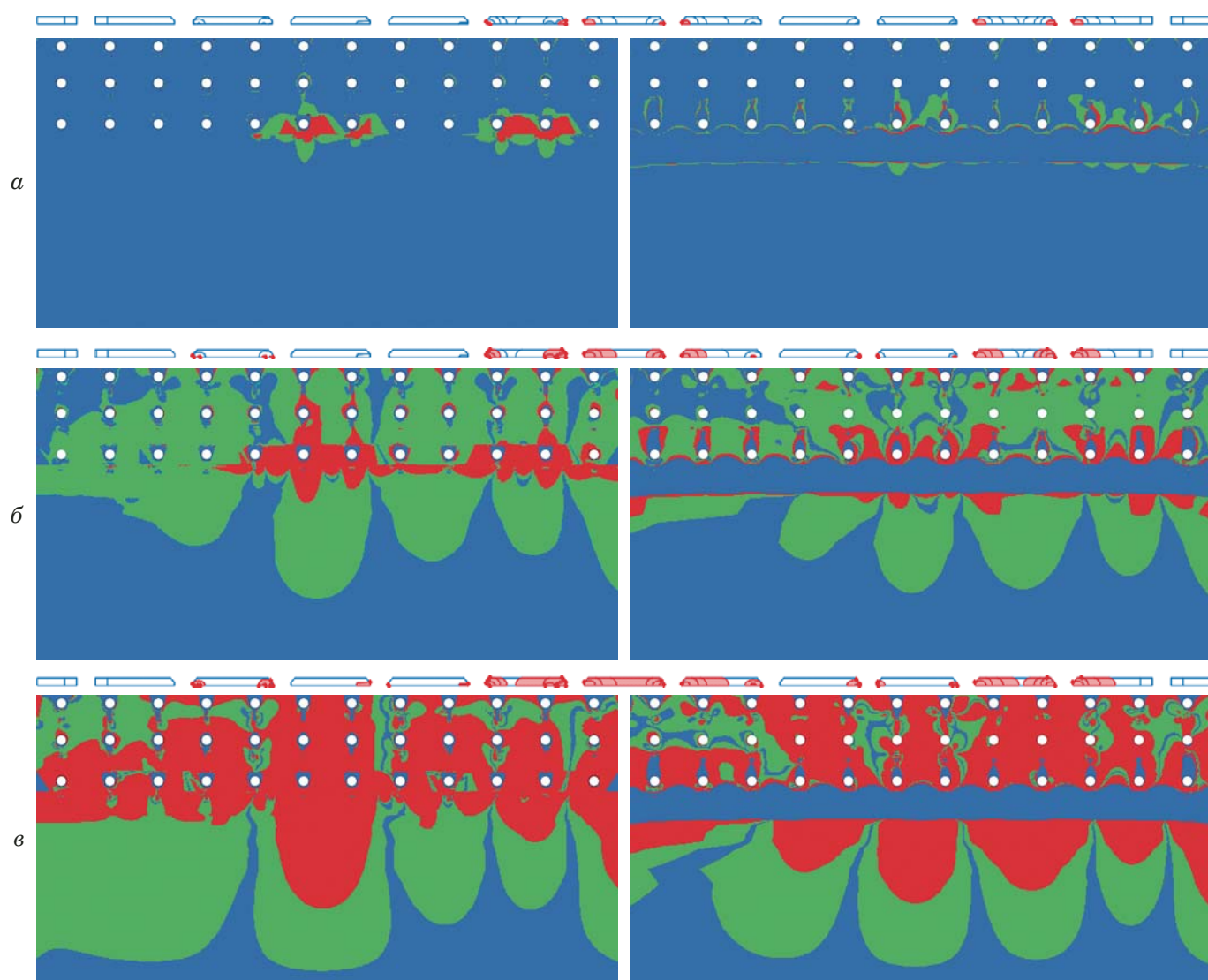
1) наилучшая сходимость (7 %) получена в области наибольших растягивающих деформаций, обусловленных растяжением и изгибом с внешней стороны листа (см. рис. 2, *a*) в регулярной зоне модели без повреждений;

2) в области растягивающих деформаций, частично скомпенсированных сжимающими деформациями от изгиба на верхней поверхности разрушенного листа, сходимость составила 7,5 %;

3) наихудшая сходимость (~14 %) получена на КЭ моделях с повреждениями в регулярной зоне (см. рис. 2, *б*);

4) отличие расчетных деформаций от экспериментальных, зафиксированных в неразрушенном листе, в среднем составило 9 % (см. табл. 4).

Отличие результата расчета деформаций в местах установки датчиков от показаний датчиков, полученных в эксперименте, обусловлено невозможностью: учета всех конструктивных факторов, которые могут влиять на местное НДС конструкции, — небольшой трапецевидности листов, неполной параллельности рядов связей, местных изгибов листов и т.д. (различие показаний датчиков, установленных с разных краев листа, достигает 5 %); точной наклейки датчиков без перекосов и смещений; точного определения фронтов трещин, определенных путем фрактографии; точного воспроизведения кон-



**Рис. 3.** Кинетика НДС, полученная КЭ моделированием стыка: *a – в* — схемы излома образца стыка при наработках 90 000, 108 000, 113 500 циклов соответственно; слева и справа — нижняя и верхняя поверхности внешнего листа стыка

фигурации определенных усталостных фронтов в КЭ модели.

При анализе кинетики использовали значения параметров НДС, полученные на неповрежденной и поврежденной моделях стыка (см. рис. 1) с учетом размеров повреждений, соответствующих определенным наработкам. По данным анализа кинетики НДС можно заключить следующее:

обширные зоны, в которых произошли изменения НДС, одинаково хорошо фиксируются сравнением НДС поврежденной модели и модели без повреждений на верхней и нижней поверхностях разрушенного листа;

наличие повреждений может быть зафиксировано заблаговременно, при этом существует несколько вариантов установки датчиков в зоне изменения НДС;

когда до полного разрушения стыка остается не менее 15 000 полетных циклов, область максимального изменения НДС охватывает примерно две трети от ширины верхнего листа и расположена в области крайнего ряда заклепок (рис. 3);

на основе анализа тензометрии и фрактурграфии изломов, с помощью КЭ моделирования для полученного в эксперименте типа усталостного

разрушения с множественными очагами трещин можно составить оптимальную схему наклейки датчиков, при которой будут гарантированы контроль большого количества мест и заблаговременное обнаружение усталостного повреждения;

для определения повреждений данного типа в соответствии с выполненными расчетными оценками необходимо устанавливать по одному датчику на каждые 10 – 15 см вдоль стыка листов обшивки фюзеляжа.

## ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Assessment of damage tolerance and fatigue strength of the structure. Advisory Circular AC-AP 25.571-1A, 2015. — Moscow: MAK, 2015 — 107 p. [in Russian].
2. **Pisupati P. et al.** Enabling Technology for paradigm shift in next generation Aircraft. Design and Maintenance, 2011. <https://www.semanticscholar.org/paper/Enabling-Technology-for-paradigm-shift-in-next-gen-Pisupati-Dewangan/a69ae2f9578d7a8ff62883ad3be613e1006fd272>.
3. **Kahandawa G. C.** Monitoring Damage in Advanced Composite Structures Using Embedded Fibre Optic Sensors / Toowoomba: University of Southern Queensland, 2012. P 1 – 257.
4. **Gardnier G.** Structural health monitoring: NDT-integrated aerostructures enter service, 2015; <http://short.composites-world.com/SHMupdate>.
5. [http://www.testing-control.ru/ru-RU/news/24707.aspx?utm\\_source=20-08-2015-10790&utm\\_medium=Email&utm\\_campaign=email](http://www.testing-control.ru/ru-RU/news/24707.aspx?utm_source=20-08-2015-10790&utm_medium=Email&utm_campaign=email), 2015.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-48-54

## АНАЛИЗ РИСКА АВАРИЙ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ В АРКТИЧЕСКИХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© Николай Андреевич Махутов<sup>1</sup>, Александр Михайлович Большаков<sup>2</sup>,  
Марина Ивановна Захарова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Москва, Россия; e-mail: kei51@mail.ru

<sup>2</sup> Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, г. Якутск, Россия; e-mail: a.m.bolshakov@mail.ru, marine3@yandex.ru

*Статья поступила 2 марта 2018 г. Поступила после доработки 24 апреля 2018 г.  
Принята к публикации 14 июня 2018 г.*

В условиях сурового климата Арктики вероятность аварийных ситуаций возрастает. Поэтому решение задач, связанных с оценкой риска аварий объектов нефтегазового комплекса в арктических зонах на основе критериев приемлемого риска, имеет особое значение. Неконтролируемое развитие аварийных ситуаций сопровождается выбросом значительного количества нефтепродуктов, что представляет серьезную экологическую опасность, а также может привести к значительным разрушениям и гибели людей в результате пожара и взрыва. Поэтому целью исследования явилось развитие методов анализа и оценки риска аварий резервуаров и газопроводов при низких температурах для повышения промышленной безопасности опасных производственных объектов, работающих в условиях Севера, Арктики. Представлены результаты анализа хрупкого разрушения и оценки риска аварий резервуаров и газопроводов в арктических климатических условиях. Статистическая обработка данных аварий позволила выявить основные причины разрушений резервуаров и газопроводов, разработать «дерево отказов» хрупкого разрушения резервуаров, «дерева событий» взрыва резервуаров и истечения газа из газопровода с определением частот реализации сценариев, предназначенных для количественной оценки риска. Статистические записи аварий и опыт предшествующих анализов риска вносят полезный вклад в процесс идентификации опасности. В работе основное внимание уделено сценарному подходу к решению задач идентификации опасностей и оценке вероятностей (частот) аварийных ситуаций на основе анализа и систематизации статистических данных по авариям на резервуарах и газопроводах при низких температурах окружающей среды — методом «дерева событий» и «дерева отказов». Эти методы позволяют найти наиболее критический вариант развития событий и оценить ожидаемый риск от аварий. Оценка риска аварий опасных производственных объектов в арктической зоне позволит оценить опасности с неприемлемым уровнем риска и разработать рекомендации и меры по их уменьшению.

**Ключевые слова:** хрупкое разрушение; оценка риска; частота аварийных ситуаций; низкие температуры.

## ACCIDENT RISK ANALYSIS OF OIL AND GAS FACILITIES IN ARCTIC CLIMATIC CONDITIONS

© Nikolay A. Makhutov<sup>1</sup>, Aleksander M. Bol'shakov<sup>2</sup>, Marina I. Zakharova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: kei51@mail.ru

<sup>2</sup> V. P. Lariionov Institut of Physical-Technical Problems of the North, Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia; e-mail: a.m.bolshakov@mail.ru, marine3@yandex.ru

*Received March 2, 2018. Revised April 24, 2018. Accepted June 14, 2018.*

The probability of occurring emergency situations increases in conditions of severe climate of the Arctic. Therefore, addressing the problems related to the risk assessment of accidents at oil and gas facilities in the Arctic zones based on acceptable risk criteria is of particular importance. Uncontrollable development of emergency situations is followed by emission of a significant amount of oil products and constitutes serious ecological danger, and also can lead to considerable destructions and death of people resulted from fire and explosion. Therefore, the goal of the study is development of the methods for analysis and assessment of the risk of accidents in reservoirs and gas pipelines at low temperatures to increase the industrial safety of hazardous production facilities operating in conditions of the Arctic North. The results of brittle fracture analysis and accident risk assessment for reservoir and gas pipeline under arctic climatic conditions are presented. Statistical data processing of accidents allowed us to determine the rupture sources, develop a “fault tree” of brittle fracture of reservoirs, “event trees” of reservoir explosion and gas outflow

from a gas pipeline, with allowance for the frequency of scenarios for quantitative risk assessment. Currently the probabilistic approach is considered one of the most promising. Accident statistics and experience of previous risk analyses can provide a useful contribution to the process of hazard identification. We focus on the scenario approach to the problems of hazard identification and assess the probability (frequency) of emergencies proceeding from the analysis and systematization of the statistical data on the accidents on reservoirs and gas pipelines at low ambient temperatures using the “event trees” and “fault trees” which provide determination of the most critical scenario and expected risk from accidents. Thus, risk assessment of accidents at hazardous production facilities in the Arctic zone using criteria of acceptable risk will allow estimation of hazards with unacceptable level of risk and development of recommendations and measures to reduce them.

**Keywords:** brittle fracture; risk assessment; frequency of emergency situations; low temperatures.

Арктика — кладезь неразработанных энергоресурсов — нефти и газа. При этом добыча природных ресурсов в Арктике крайне сложна и опасна, поскольку в условиях сурового климата вероятность аварийных ситуаций возрастает.

В сибирской части Арктики зимой развивается антициклоническая циркуляция, отмечаются очень низкие температуры воздуха, небольшая облачность, незначительное количество осадков и слабые или умеренные ветры. Средние температуры самого холодного зимнего месяца — января — составляют  $-45$  —  $-50$  °С. Минимальные температуры в этих районах иногда достигают  $-55$  —  $-60$  °С. В результате сильного выхолаживания поверхности возникают инверсии температуры воздуха [1].

Для элементов технических систем, эксплуатируемых в условиях Арктики, определяющим опасным фактором являются низкие температуры атмосферного воздуха, которые ухудшают основные физико-механические свойства конструкционных материалов, повышают их склонность к хрупкому разрушению как потенциальному источнику возможных аварий [2]. Неконтролируемое развитие аварийных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса может привести к значительным разрушениям и к гибели людей.

Анализ риска — один из существенных компонентов обеспечения безопасности — проводится для выявления отдельных источников опасности и оценки потенциального ущерба, которые они могут причинить населению, окружающей среде и хозяйственным объектам [3].

### Анализ аварий резервуаров и оценка экологического риска от разлива нефтепродуктов в условиях Арктики

Республика Саха (Якутия) наиболее контрастно демонстрирует присущие районам Арктики природно-климатические факторы [4]. Ее территория составляет пятую часть территории всей России, причем 40 % ее площади находится за Северным полярным кругом, а в районе Оймякона — Верхоянска находится «полюс холода» Се-

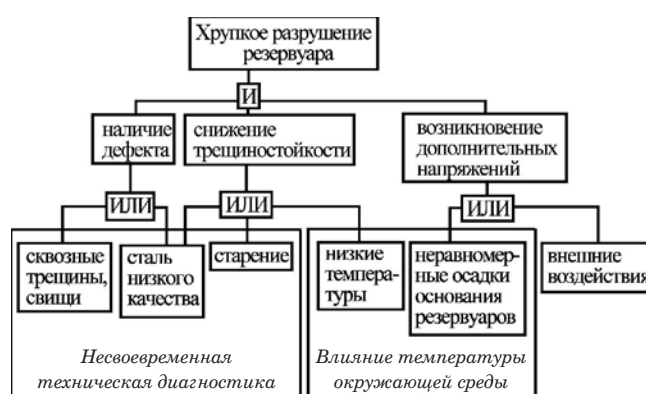
верного полушария, где температура зимой доходит до  $-70$  °С. При этом практически вся территория республики находится в зоне вечной мерзлоты, глубина которой местами достигает 500 м и более.

По результатам анализа аварий резервуаров, произошедших при низких температурах на территории Республики Саха (Якутия) с 1979 по 2014 г., выявлены основные причины хрупкого разрушения и разработано «дерево отказов» хрупкого разрушения резервуаров [5] (рис. 1).

Распределение основных причин хрупкого разрушения резервуаров при низких температурах таково: использование кипящей стали ВСтЗкп — 6,25 %; сквозные трещины — 31,25 %; неравномерная осадка основания резервуара — 18,75 %; охрупчивание материала резервуара из-за низких температур — 31,25 %; механические внешние воздействия — 6,25 %; старение металла — 6,25 %.

По результатам анализа статистических данных по авариям частота хрупкого разрушения резервуаров при экстремально низких температурах составляет  $1,0 \cdot 10^{-4}$  год<sup>-1</sup> [5].

Экологический риск  $R_e$  от разлива нефтепродукта при хрупком разрушении резервуара определяется как произведение величины ущер-



**Рис. 1.** «Дерево отказов» хрупкого разрушения резервуаров при низких температурах

ба  $Y_{\text{рн}}$  на частоту хрупкого разрушения резервуара  $\lambda_{\text{хр}}$  [6]:

$$R_e = Y_{\text{рн}} \lambda_{\text{хр}}. \quad (1)$$

Аналогично оценивается материальный риск при хрупком разрушении резервуара:

$$R_m = Y_m \lambda_{\text{хр}}, \quad (2)$$

$$Y_m = Y_{m1} + Y_{m2}, \quad (3)$$

где  $Y_{m1}$  — материальный ущерб от разрушения резервуара, руб.;  $Y_{m2}$  — ущерб от потерь нефтепродукта, руб.

Анализ разрушений резервуаров при низких температурах (ниже  $-50^\circ\text{C}$ ) эксплуатации показывает, что предельное состояние сооружения определяется как хрупкое разрушение, имеющее внезапный характер и происходящее при низкой температуре. Аварии сопровождаются выбросом значительного количества нефтепродуктов и представляют серьезную экологическую опасность. В силу природно-климатических условий мерзлотные почвы Арктики отличаются слабой устойчивостью к нефтяному загрязнению. Продолжительность самовосстановления почвы при среднем уровне загрязнения нефтепродуктами в условиях Севера, Арктики разные исследователи оценивают сроком от 10 до 15 лет [7].

Таким образом, к резервуарам, эксплуатирующимся в условиях низких климатических температур, предъявляются требования обеспечения хладостойкости материала и минимизации экологических рисков от разлива нефтепродуктов.

Решение проблемы реабилитации нарушенных экосистем должно опираться на комплексный подход, включающий экологический мониторинг загрязнений водных бассейнов, почвогрунтов, донных осадков, разработку на его основе интегрированных технологий реабилитации, контроль их эффективности и качества очистки [8].

### Оценка индивидуального риска от аварий резервуаров методом «деревьев событий»

Вероятностный метод считается одним из наиболее перспективных. Статистические записи аварий и опыт предшествующих анализов риска могут обеспечить полезный вклад в процесс идентификации опасности. Основные задачи этапа идентификации опасностей — выявление и четкое описание всех источников опасностей и путей — сценариев их реализации. Вероятности

аварий по различным сценариям удобнее всего обобщать методом «деревьев событий». Широкое использование этого метода вызвано простотой и ясностью исходной идеи, используемой при постановке задачи моделирования.

Построение «деревя событий» позволяет проследить за последствиями каждого возможного исходного события и вычислить максимальную вероятность главного события от каждого из исходных. Основная ценность метода «деревя событий» связана с возможностью на проектом уровне выявить различные последовательности событий, приводящих к главному, и тем самым определить возможные последствия каждого из исходных событий. В общем случае «деревя событий» являются лишь наглядной иллюстрацией к простейшим вероятностным моделям. Однако они представляют значительный интерес для специалистов, связанных с эксплуатацией, обслуживанием и надзором технических объектов. Имея такую схему, специалист, даже не обладая основательными знаниями по теории вероятностей, может не только найти наиболее критический вариант развития событий, но и оценить ожидаемый риск, если соответствующее «дерево событий» дополнено статистическими данными.

Основная опасность аварий резервуаров, приводящих к катастрофическим последствиям с большим материальным ущербом и гибелью людей, связана с возможностью взрыва и пожара.

В работе [6] по результатам анализа и систематизации данных по авариям на резервуарах с нефтепродуктами при низких температурах разработано «дерево событий» взрыва резервуара (рис. 2). По разработанному «дереву событий» взрыва резервуара оценивается индивидуальный риск при реализации наиболее опасного сценария 4. В зоне действия открытого пламени этот риск составляет  $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}$  [6].

Пожарный риск для персонала принимается безусловно приемлемым, если индивидуальный риск меньше  $10^{-6} \text{ год}^{-1}$ , и безусловно неприемлемым, если индивидуальный риск больше  $10^{-4} \text{ год}^{-1}$ . Если индивидуальный риск находится в диапазоне от  $10^{-6}$  до  $10^{-4} \text{ год}^{-1}$ , то принимается, что пожарный риск находится в зоне жесткого контроля [9]. В этой зоне риск считается допустимым только тогда, когда приняты меры, позволяющие снизить его настолько, насколько это практически целесообразно.



Рис. 2. «Дерево событий» взрыва резервуара с нефтепродуктом при отрицательных температурах

### Определение характеристик трещиностойкости и оценка сопротивления разрушению трубных сталей

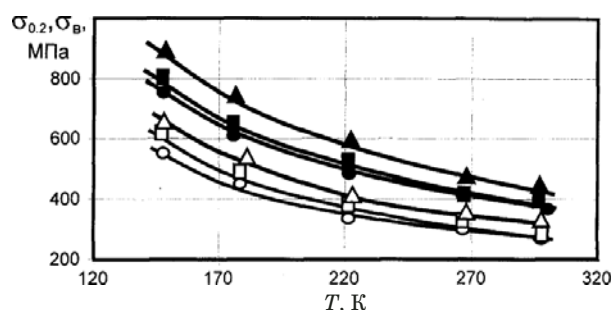
Газопроводы — объекты повышенной опасности из-за наличия большого числа сварных и фланцевых соединений, запорной и регулирующей арматуры. Кроме того, они постоянно работают при высоких внутренних давлениях и обеспечивают перемещение значительных объемов веществ в течение всего срока службы. Даже незначительное отклонение условий эксплуатации от расчетных может привести к аварии. Поэтому очень важно проанализировать риски работы газопроводов, особенно при низких температурах воздуха, которые значительно осложняют эксплуатацию газопровода. Такие температуры нарушают технологические режимы транспортировки газа, а также могут вызвать аварийную разгерметизацию трубопровода.

По результатам анализа аварий газопроводов при низких температурах установлены их основные причины и вероятности  $P$  возникновения: трещина в газопроводе —  $P = 0,09$ ; коррозия —  $0,27$ ; износ трубы —  $0,18$ ; деформации трубы в

результате усталости металла и перепада температур — по  $0,09$ ; отказ задвижки, разрушение шарового крана, разгерметизация стыка между изолирующим фланцевым соединением и фланцем подводящего газопровода —  $0,14$ ; повреждение трубы —  $0,14$  [10].

В результате анализа аварий на газопроводах при низких температурах установлено наличие внезапного хрупкого разрушения, т.е. мгновенного распространения магистральной трещины при максимальных эквивалентных напряжениях ниже предела текучести материала. В связи с этим требуются более достоверное определение характеристик трещиностойкости и оценка сопротивления разрушению трубных сталей, применяемых в строительстве магистральных трубопроводов. Для трубопроводов, эксплуатируемых в условиях Севера, широко применяются низколегированные стали (содержание легирующих элементов  $\leq 4\%$ ), которые обладают достаточно высокими механическими свойствами и сопротивлением хрупкому разрушению.

Исследования и статистический анализ характеристик трещиностойкости проводили на следующих марках трубных сталей: 09Г2С (применяется в строительстве газопроводов диамет-



**Рис. 3.** Температурные зависимости механических свойств металла трубы из стали 09Г2С после различных сроков эксплуатации: ○, □, △ —  $\sigma_{0,2}$ ; ●, ■, ▲ —  $\sigma_b$ ; ○, ● и □, ■ — после 10 и 5 лет эксплуатации; △, ▲ — в состоянии поставки

ром до 530 мм с рабочим давлением до 5,0 МПа); 16Г2САФ (для трубопроводов средней мощности); 18Г2ФБ, 06Г2МБ, 09Г2ФБ (используются для строительства трубопроводов большого диаметра с рабочим давлением 7,5 МПа). Данные стали отличаются высоким уровнем показателей вязкости и хладостойкости [11].

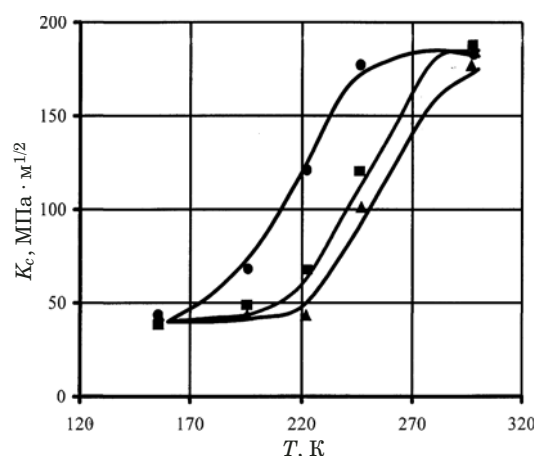
Образцы-свидетели для оценки характеристик трещиностойкости стали 09Г2С вырезали из трех труб. Две из них находились в эксплуатации различное время на линии магистрального газопровода Мастах – Бэргэ – Якутск: труба № 1 (толщина стенки 7 мм) — до 10 лет эксплуатации, труба № 2 (толщина стенки 9 мм) — до 5 лет эксплуатации. Трубу № 3 (толщина стенки 7 мм) импортного изготовления испытывали после заводской поставки. Температурные зависимости прочностных свойств стали 09Г2С приведены на рис. 3.

На рис. 4 представлены температурные зависимости трещиностойкости стали 09Г2С, полученные на образцах с различными сроками эксплуатации. Видно, что с увеличением срока эксплуатации характеристики трещиностойкости снижаются.

Связь трещиностойкости  $K_c$  с критическим размером трещины  $l_{кр}$  при низких температурах

| $T, K$ | $K_c, \text{МПа} \cdot \text{мм}^{0,5}$ | $l_{кр}, \text{мм}$ |
|--------|-----------------------------------------|---------------------|
| 210    | 1581/1265                               | 14,7/9,4            |
| 220    | 1897/1550                               | 21,1/14,1           |
| 230    | 2530/1739                               | 37,5/17,7           |
| 240    | 3162/2372                               | 58,7/33,0           |
| 250    | 3953/3162                               | 91,7/58,7           |
| 260    | 4743/4111                               | 132/99,1            |
| 270    | 5060/4427                               | 150,2/115           |

**Примечание.** В числителе и знаменателе приведены значения для труб после менее и более 10 лет эксплуатации.



**Рис. 4.** Температурные зависимости характеристик трещиностойкости металла трубы из стали 09Г2С при разных сроках эксплуатации: ▲ и ■ — после 10 и 5 лет эксплуатации; ● — в состоянии поставки

Показатель  $K_c$  трещиностойкости характеризует критическую интенсивность поля напряжений в вершине трещины и связывает разрушающие напряжения  $\sigma_p$  с критическим размером  $l_{кр}$  трещины. Для бесконечной пластины с трещиной [12] этот показатель определяется по формуле

$$K_c = \sigma_p \sqrt{\pi l_{кр}}. \quad (4)$$

Оценка критической длины  $l_{кр}$  трещины в зависимости от температуры воздуха  $T$  и срока эксплуатации  $t_{эк}$  представлена в таблице [13]. С понижением температуры критический размер трещины уменьшается.

Необходимым условием для начала процесса лавинообразного протяженного разрыва стенки газопровода при проектном давлении (когда напряжения в теле трубы должны быть заведомо ниже предела текучести используемой стали) является наличие критического сквозного дефекта (трещины), авария сопровождается разрывом газопровода на полное сечение. При разрывах газопровода происходит выброс значительного количества опасного вещества (газа).

### Оценка частот аварийных сценариев истечения газа из газопровода при низких температурах

Вероятности аварий, развивающихся по разным сценариям, удобнее всего обобщить методом «дерева событий». Для разработки «дерева событий» истечения газа из газопровода и определения условных вероятностей реализации сценариев (рис. 5) были собраны и проанализированы известные аварии газопроводов, произошедшие при минусовых температурах окружающей среды [6].

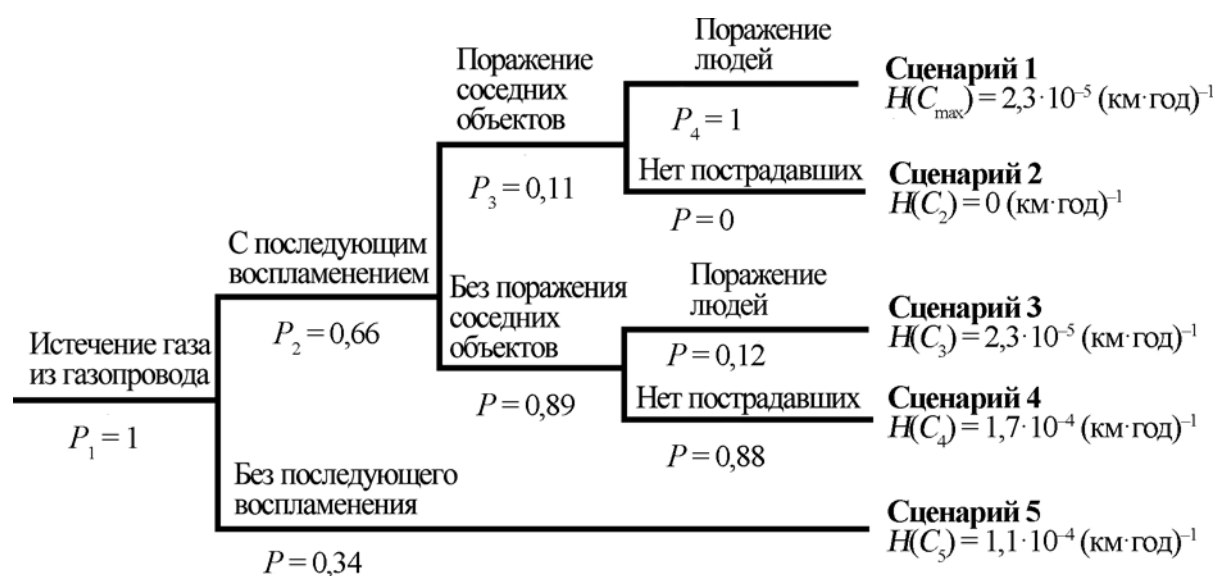


Рис. 5. «Дерево событий» истечения газа из газопровода при отрицательных температурах окружающей среды

Частоту истечения газа из газопровода при низкой температуре оценим по статистике аварий, произошедших при отрицательных температурах на действующей части магистрального газопровода Мастах – Берге – Якутск. Данный газопровод диаметром 530 мм и общей протяженностью 936 км эксплуатируется с 1967 года. За период с 1967 по 2016 г. при отрицательных температурах произошли 12 аварий с истечением газа. По результатам оценки частота истечения газа из газопровода при отрицательных температурах составила  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ (км} \cdot \text{год)}^{-1}$  [5], частота возникновения наиболее опасного сценария 1  $H(C_{\max}) = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ (км} \cdot \text{год)}^{-1}$ . Аналогично оценены частоты других сценариев реализации аварии при истечении газа из газопровода (см. рис. 5).

По разработанному «дереву событий» истечения газа из газопровода оценивали экологический риск от загрязнения атмосферы метаном при реализации сценария 5 как произведение величины удельного ущерба на массу аварийного выброса и на частоту возникновения сценария 5 [5]:

$$R_e = Y_e M_r H(C_5), \quad (5)$$

где  $Y_e$  — величина удельного ущерба, руб/кг;  $M_r$  — масса аварийного выброса, кг;  $H(C_5)$  — частота возникновения сценария 5  $\text{(км} \cdot \text{год)}^{-1}$  (см. рис. 5).

Аналогично определяли материальный риск от потерь газа  $R_{\text{пт}}$  и от проведения ремонтно-восстановительных работ  $R_{\text{рвр}}$ :

$$R_{\text{пт}} = Y_{\text{пт}} M_r H(C_5), \quad (6)$$

$$R_{\text{рвр}} = Y_{\text{рвр}} M_r H(C_5), \quad (7)$$

где  $Y_{\text{пт}}$  — удельный материальный ущерб от потери газа, руб/кг;  $Y_{\text{рвр}}$  — затраты на ремонтно-восстановительные работы, руб.

Необходимо отметить, что в сибирской части Арктики при низких температурах воздуха учитываются аномальные условия, определяемые образованием мощных продолжительных температурных инверсий в сочетании со штилем. Эти аномальные условия влияют на процесс рассеивания газа в атмосфере, способствуя его замедлению и образованию взрывоопасных концентраций газа у поверхности Земли. В результате возрастает опасность аварий газопроводов, происходящих по сценарию «истечение газа без последующего воспламенения». Образовавшееся скопление взрывоопасных концентраций газа у Земли в дальнейшем может привести к взрыву и пожару [14].

Повышение промышленной безопасности опасных производственных объектов в условиях Арктики требует всестороннего учета влияния специфических для данного района природно-климатических факторов на параметры риска. Оценка риска аварий опасных производственных объектов в Арктической зоне на основе критериев приемлемого риска позволит оценить опасности с неприемлемым уровнем риска и послужит основой для разработки рекомендаций и мер по уменьшению опасностей в условиях сурового климата Арктики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Арктика / Большая советская энциклопедия. Изд. 3-е. Т. 2. Ангола — Барзас / Гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Сов. энцикл., 1970. С. 203 – 205.

2. Махутов Н. А., Лыглаев А. В., Большаков А. М. Хладостойкость: метод инженерной оценки. — Новосибирск: Наука, 2011. — 195 с.
3. Акимов В. А., Лапин В. Л., Попов В. М. и др. Надежность технических систем и техногенный риск: учебное пособие. — М.: ЗАО ФИД «Деловой экспресс», 2002. — 368 с.
4. Махутов Н. А., Гаденин М. М., Лебедев М. П., Большаков А. М., Аммосов А. П., Сыромятникова А. С., Захарова М. И., Пермяков П. П., Глязнецова Ю. С., Чалая О. Н., Лифшиц С. Х., Зуева И. Н. Особенности возникновения чрезвычайных ситуаций в Арктической зоне России и пути их парирования на основе концепции риска / Арктика: экология и экономика. 2014. № 1(13). С. 10 – 29.
5. Захарова М. И. Анализ и оценка риска аварий резервуаров и газопроводов при низких температурах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Уфа, 2015.
6. Захарова М. И. Анализ риска аварий резервуаров и газопроводов в условиях Севера / Безопасность труда в промышленности. 2015. № 2. С. 54 – 64.
7. Маркарова М. Ю. Скорость очищения почв от нефти в условиях Севера / Вестник Башкир. ун-та. 2000. № 1. С. 48 – 51.
8. Махутов Н. А., Лебедев М. П., Большаков А. М., Захарова М. И., Глязнецова Ю. С., Зуева И. Н., Чалая О. Н., Лифшиц С. Х. Прогнозирование возникновения чрезвычайных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса и ликвидация последствий аварийных разливов нефтепродуктов в арктических климатических условиях / Арктика: экология и экономика. 2016. № 4(24). С. 90 – 99.
9. Руководство по оценке пожарного риска для промышленных предприятий. — М.: ВНИИПО, 2006.
10. Махутов Н. А., Большаков А. М., Захарова М. И. Возможные сценарии аварийных ситуаций на резервуарах и трубопроводах при низких температурах эксплуатации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 3. С. 49 – 53.
11. Большаков А. М. Вероятностные методы оценки хрупкого разрушения стальных конструкций. — Якутск: ИФТП Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, 2011. — 112 с.
12. Чувильдеев В. Н., Вирясова Н. Н. Деформация и разрушение конструкционных материалов: проблемы старения и ресурса. — Н. Новгород: ННГУ, 2012. — 67 с.
13. Большаков А. М., Захарова М. И. Идентификация опасностей эксплуатации газопроводов при низких температурах / Вестник машиностроения. 2015. № 10. С. 53 – 56.
14. Захарова М. И. Анализ аварий с истечением газа из магистральных газопроводов и с последующим рассеиванием при аномальных метеоусловиях Севера / Безопасность жизнедеятельности. 2016. № 1. С. 50 – 54.
2. Makhutov N. A., Lyglayev A. V., Bol'shakov A. M. Cold resistance: Method of an engineering assessment. — Novosibirsk: Nauka, 2011. — 195 p. [in Russian].
3. Akimov V. A., Lapin V. L., Popov V. M., et al. Reliability of technical systems and technogenic risk: tutorial. — Moscow: ZAO FID "Delovoj ehkspress", 2002. — 368 p. [in Russian].
4. Makhutov N. A., Gadenin M. M., Lebedev M. P., Bol'shakov A. M., Ammosov A. P., Syromyatnikova A. S., Zakharova M. I., Permyakov P. P., Glyaznetsova Yu. S., Chailaya O. N., Lifshits S. Kh., Zueva I. N. Occurrence peculiarities of emergency situations in the Arctic zone of Russia and a way of their parrying on the basis of the risk concept / Arktika: Ékol. Ékon. 2014. N 1(13). P. 10 – 29 [in Russian].
5. Zakharova M. I. Accidents risk analysis of reservoirs and gas pipelines at low temperatures: author's abstract of candidate's thesis. — Ufa, 2015. [in Russian]
6. Zakharova M. I. Accidents risk analysis of reservoirs and gas pipelines in the conditions of the North / Bezopasn. Truda Promyshl. 2015. N 2. P. 54 – 64.
7. Markarova M. Yu. Clarification speed of soils from oil in the conditions of the North / Vestn. Bashkir. Univ. 2000. N 1. P. 48 – 51 [in Russian].
8. Makhutov N. A., Lebedev M. P., Bol'shakov A. M., Zakharova M. I., Glyaznetsova Yu. S., Zueva I. N., Chailaya O. N., Lifshits S. Kh. Forecasting of emergency situations on objects of an oil and gas complex and mitigation of consequences of emergency oil spills in the Arctic climatic conditions / Arktika: Ékol. Ékon. 2016. N 4(24). P. 90 – 99 [in Russian].
9. Fire Risk Assessment Guide for Industrial Enterprises. — Moscow: VNIPO, 2006 [in Russian].
10. Makhutov N. A., Bolshakov A. M., Zakharova M. I. Possible scenarios of accidents in reservoirs and pipelines at low operating temperature / Inorganic materials. 2016. Vol. 52. N 15. P. 1524 – 1528.
11. Bol'shakov A. M. Probabilistic methods of fragile destruction assessment of steel structures. — Yakutsk: IFTP Severa im. V. P. Larionova SO RAN, 2011. — 112 p. [in Russian].
12. Chuvil'deev V. N., Viryasova N. N. Deformation and destruction of constructional materials: problems of aging and resource. — Nizhnii Novgorod: NNGU, 2012. — 67 p. [in Russian].
13. Bol'shakov A. M., Zakharova M. I. Operational risks for gas pipelines at low temperatures / Russ. Eng. Res. 2016. Vol. 36. N 1. P. 35 – 38.
14. Zakharova M. I. Accidents analysis of with the expiration of gas from the main gas pipelines and with the subsequent dispersion under abnormal meteconditions of the North / Bezopasn. Zhiznedeiat. 2016. N 1. P. 50 – 54 [in Russian].

## REFERENCES

1. Arctic / Great Soviet Encyclopaedia. 3rd ed. Vol. 2. Angola — Barzas, / A. M. Prohorov (editor-in-chief). — Moscow: Sovetskaya Éntsiklopediya, 1970. P. 203 – 205 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-55-59

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ НЕПЛОСКИХ ПЛЕНОК И МЕМБРАН СЛОЖНОЙ СТРУКТУРЫ

© Нух Махмудович Якупов, Наиль Курбанович Галимов,  
Самат Нухович Якупов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт механики и машиностроения — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, Россия; e-mail: yzsrr@kfti.knc.ru

*Статья поступила 14 февраля 2018 г. Поступила после доработки 6 апреля 2018 г.  
Принята к публикации 14 июня 2018 г.*

Среди тонкостенных элементов конструкций, отличающихся легкостью и высокой прочностью, широко применяются пленочные и мембранные элементы. Активно разрабатываются smart покрытия, имеющие сложную структуру. Из функционального назначения их целесообразно изготавливать неплоской формы — оболочечные пленки, мембраны и покрытия. При этом они могут иметь сложную структуру, заданную конструктором или приобретенную в процессе изготовления и эксплуатации. Исследование механических характеристик оболочечных пленок и мембран, имеющих сложную структуру, стандартным одноосным способом испытания не эффективно. Сложные структуры с макронеоднородностью малоэффективно исследовать методами индентирования, позволяющими судить о свойствах материала в окрестности рассматриваемой точки. В статье предложен экспериментально-теоретический метод определения механических характеристик неплоских пленочных и мембранных композиций сложной структуры. На экспериментальном этапе оценивается жесткость закрепленного по контуру неплоского образца, например, сферической, цилиндрической или тороидальной формы, нагруженного односторонним поверхностным давлением. Далее на базе соотношений, полученных из нелинейной теории оболочек, определяются интегральные механические характеристики материала оболочечного образца: приведенный модуль упругости (упругое деформирование) или приведенный условный модуль упругости (пластическое деформирование), кривые деформирования и т.д. Рассмотрены соотношения для тонких сферических мембран для случая больших перемещений и деформаций, а также соотношения для тонких цилиндрических мембран переменного радиуса. Методика продемонстрирована на примере исследования резиновой сферической мембраны с отверстиями и бездефектной катеноидальной оболочки.

**Ключевые слова:** оболочечные пленки и мембраны; smart покрытия; сложная структура; экспериментально-теоретический метод; нелинейная теория оболочек; интегральные механические характеристики; сферические мембраны; катеноидальная оболочка.

## METHODOLOGY OF STUDYING NON-PLANAR FILMS AND MEMBRANES OF COMPLEX STRUCTURE

© Nukh M. Yakupov, Nail K. Galimov, Samat N. Yakupov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Mechanics and Engineering — Subdivision of the Federal State Budgetary Institution of Science “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, Russia; e-mail: yzsrr@kfti.knc.ru

*Received February 14, 2018. Revised April 6, 2018. Accepted June 14, 2018.*

Among the thin-walled structural elements combining lightness and high strength, film and membrane elements are used most widely. Smart coatings with a complex structure are being actively developed nowadays. Proceeding from their functional duty, it is advisable to produce non-planar forms — shell films, membranes and coatings — which can have a complex structure specified by the designer or acquired in the process of manufacture and operation. Study of the mechanical properties of the shell films and membranes with a complex structure using standard uniaxial method of testing appeared ineffective. Complex structures with macro-heterogeneity should not be studied by indentation methods, capable of determining the material properties in the vicinity of the point in question. We developed an experimental-theoretical method for determination of the mechanical characteristics of non-planar films or membrane compositions of complex structure. At the stage of experiment, the stiffness of a non-planar sample (e.g., spherical, cylindrical or toroidal shape) fixed along the contour and loaded with by a unilateral surface pressure is estimated. Then, using the ratios derived from the nonlinear theory of shells, the integral mechanical characteristics of the shell sample material are determined: the reduced modulus of elasticity (elastic strain) or

reduced conditional modulus of elasticity (plastic strain), deformation curves, etc. The relations for thin spherical membranes for the case of large displacements and deformations, as well as relations for thin cylindrical membranes of variable radius are considered. Results of the case study of rubber spherical membrane with holes and defect-free catenoidal shell are presented to illustrate the developed methodology.

**Keywords:** shell films and membranes; smart coatings; complex structure; experimental-theoretical method; non-linear theory of shells; the integral mechanical properties; spherical membrane; catenoidal shell.

Среди тонкостенных элементов конструкций, отличающихся легкостью с высокой прочностью, особо выделяются пленочные и мембранные элементы, к которым относятся и различные покрытия. Благодаря достаточной надежности и относительно низкой стоимости они находят широкое применение во многих отраслях промышленности [1, 2]. Активно разрабатываются функциональные и интеллектуальные (smart) покрытия.

Для безопасной (безаварийной) работы тонкостенных конструкций необходимо достоверно оценивать их прочность и жесткость, грамотно проектировать и диагностировать элементы конструкции [3, 4].

Стандартный одноосный способ испытаний не эффективен или вовсе не применим для пленок и мембран, имеющих сложную структуру [1, 4]. Для исследования сложных структур с макронеоднородностью малоэффективны инденторные методы [5, 6], позволяющие судить о свойствах материала в окрестности рассматриваемой точки.

В работах [7, 8] описан двумерный экспериментально-теоретический метод исследования механических характеристик плоских пленок и мембран. Он позволяет оценивать интегральные механические свойства (жесткостные свойства, модуль упругости и условный модуль упругости) тонкослойных образцов.

Из функционального назначения пленки и мембраны целесообразно изготавливать неплюской формы. Это так называемые «материал-конструкции», или оболочечные пленки и мембраны, в том числе покрытия. Наряду с неплюской исходной геометрией они могут иметь различную сложную структуру, заданную конструктором или приобретенную в процессе изготовления и

эксплуатации. В связи с этим возникает необходимость развития экспериментально-теоретического метода для определения приведенных механических свойств оболочечных пленок и мембран.

В работе рассмотрен эффективный экспериментально-теоретический метод исследования механических свойств пленок и мембран исходно неплюской формы, основанный на синтезе экспериментальных данных и теоретических соотношений, полученных из нелинейной теории тонких оболочек, теории упругости и пластичности.

На экспериментальном этапе оценивали жесткость закрепленного по контуру неплюского образца, например, сферической, цилиндрической (рис. 1) или тороидальной формы, нагруженного односторонним поверхностным давлением.

В общем случае исследуемый образец может иметь сложную структуру. Проводили мониторинг формы образуемого купола и строили экспериментальные кривые прогиб  $w$  – давление  $p$ .

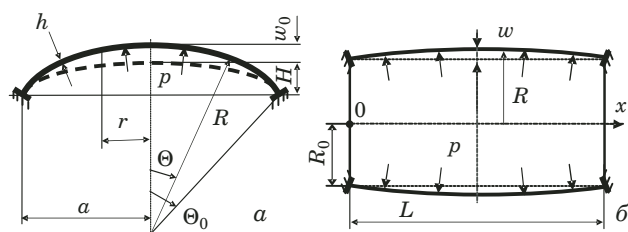
Далее на базе соотношений, полученных из нелинейной теории оболочек, определяли интегральные механические характеристики материала оболочечного образца: приведенный модуль упругости (при упругом деформировании) или приведенный условный модуль упругости (при пластическом деформировании), кривые деформирования, и т.д.

Точность получаемых результатов зависит от точности используемых измерительных приборов и от точности теоретических соотношений.

На экспериментальном этапе использовали цифровые индикаторы ИЦ-50 с точностью 0,001 мм (ГОСТ 577–68) и цифровые манометры ДМ-5001 с погрешностью  $\pm 1\%$  (ТУ 4212-039-00225590–2003). Используя аппарат статистической обработки, проводили фильтрацию экспериментальных данных, обеспечивая достоверный интервал с надежностью 95 %.

На теоретическом этапе на базе соотношений, полученных из нелинейной теории оболочек, определяли механические характеристики оболочечного образца.

*Тонкие сферические мембраны.* Рассмотрим сферическую мембрану радиусом  $R$  с исходной толщиной  $h_0$ , радиусом опорного круга  $a$  (см.



**Рис. 1.** Геометрия образцов сферической (а) и цилиндрической (б) мембраны



Рис. 2. Мембрана из группы «с» в процессе испытания

рис. 1, а). Мембрана крепится по контуру и нагружается внутренним давлением  $p$ . Используем следующие обозначения:  $H$  — высота подъема сегмента оболочки до подачи давления;  $w_0$  — прогиб центра оболочки;  $r$  — радиальная координата.

Расчетные соотношения для тонких сферических мембран для случая больших перемещений и деформаций [9] получим из системы разрешающих уравнений

$$\int_0^a \{ (T_1 + T_2) [a^4 - a^2 r^2 + (c + w_0/R) \times (a^4 - 4a^2 r^2 + 3r^4)] - 2T_1 a^2 r^2 \} r dr = 0,$$

$$\int_0^a (T_1 K_1^* + T_2 K_2^*) (a^2 - r^2) r dr = p \int_0^a (a^2 - r^2) r dr, \quad (1)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — радиальные и кольцевые усилия;  $K_1^*$  и  $K_2^*$  — кривизна деформированного купола в радиальном и окружном направлениях;  $0 \leq r \leq a$ .

Постоянная  $c$  определяется при заданной величине  $w_0$ . Поскольку в выражения усилий  $T_1$  и  $T_2$  входит модуль упругости  $E$  или условный модуль упругости  $E_{\text{усл}} = d\sigma_i/de_i$ , из уравнений (1) при заданной величине нагрузки  $p$  можно определить  $E$  или  $E_{\text{усл}}$ , а далее — вычислить усилия  $T_1$  и  $T_2$ .

Исследовали сферическую мембрану из резины с отверстиями со следующими параметрами (рис. 3):  $H = 10,2$  мм;  $a = 36$  мм;  $h_0 = 0,591$  мм;  $\nu = 0,5$ . Рассмотрены четыре группы мембран:  $a$  — без отверстий;  $b$  — с одним центральным отверстием;  $c$  — с семью отверстиями — одним центральным и шестью по кругу диаметром 20 мм;  $d$  — с тринадцатью отверстиями — одним центральным, шестью по кругу диаметром 20 мм и шестью по кругу диаметром 40 мм. Диаметр отверстий  $d_{\text{отв}} = 1$  мм.

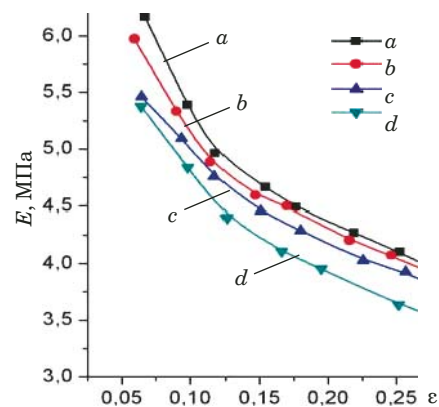


Рис. 3. Зависимости модуля упругости  $E$  от деформации  $\varepsilon_0$  для четырех групп мембран

При испытаниях всех образцов использовали подкладку из мягкого полимерного материала толщиной 0,008 мм (жесткость на растяжение подкладки более чем на два порядка меньше соответствующей жесткости мембраны). На рис. 3 приведена зависимость модуль упругости  $E$  (МПа) — деформация  $\varepsilon_0$  ( $\varepsilon_0$  — деформация в вершине купола). Видно, что для образца с тринадцатью отверстиями наблюдается большее падение модуля упругости с увеличением деформации по сравнению с образцом без отверстия. Максимальная величина модуля упругости находится в интервале от 5,42 до 6 МПа в зависимости от количества отверстий. Для бездефектной резины модуль упругости [10] изменяется от 3 до 12 МПа в зависимости от типа резины, т.е. полученные результаты согласуются с известными данными.

*Тонкие цилиндрические мембраны переменного радиуса.* Рассмотрим цилиндрическую оболочку переменного радиуса  $R$ , длиной  $L$  и толщиной  $h$  (см. рис. 1, б), которая закреплена по торцам и нагружена внутренним давлением  $p$ . Прогибы предполагаются малыми.

Соотношения для тонких цилиндрических мембран переменного радиуса получены из общих уравнений равновесия оболочек:

$$\frac{d(A_2 T_1)}{dx} - T_2 \frac{dA_2}{dx} + A_1 A_2 K_1 N = 0,$$

$$\frac{d(A_2 N)}{dx} - A_1 A_2 (K_1 T_1 + K_2 T_2 - p) = 0,$$

$$N = \frac{1}{A_1 A_2} \left[ \frac{d(A_2 M_1)}{dx} - M_2 \frac{dA_2}{dx} \right], \quad (2)$$

где  $T_1$ ,  $K_1$ ,  $A_1$  и  $T_2$ ,  $K_2$ ,  $A_2$  — усилие, кривизна и параметр Ламе в продольном и в окружном направлениях;  $N$  — перерезывающая сила в продольном направлении;  $x$  — продольная координата ( $0 \leq x \leq L$ ).

Значения параметров исследованных образцов

| Номер образца | Геометрические параметры, мм |       |       |     |      | $p$ , МПа | $w(L/2)/(D_1/2)$ | $E_{\text{кат}}$ , МПа |
|---------------|------------------------------|-------|-------|-----|------|-----------|------------------|------------------------|
|               | $D_1$                        | $D_2$ | $D_3$ | $L$ | $h$  |           |                  |                        |
| 1             | 95                           | 70    | 71,9  | 75  | 0,20 | 0,20      | 0,020            | 1340                   |
| 2             | 90                           | 72    | 74,0  | 90  | 0,20 | 0,20      | 0,022            | 1260                   |
| 3             | 90                           | 75    | 76,9  | 105 | 0,20 | 0,20      | 0,021            | 1320                   |

Усилия и моменты выражаются линейно через компоненты деформаций, а деформации — линейно через перемещения:

$$\begin{aligned}
 T_1 &= B(\varepsilon_1 + \nu \varepsilon_2), \quad T_2 = B(\varepsilon_2 + \nu \varepsilon_1), \\
 M_1 &= -D(\chi_1 + \nu \chi_2), \quad M_2 = -D(\chi_2 + \nu \chi_1), \\
 B &= \frac{Eh}{(1-\nu^2)}, \quad D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}, \quad \varepsilon_1 = \frac{1}{A_1} \frac{du}{dx} + K_1 w, \\
 \varepsilon_2 &= \frac{u}{A_1 A_2} \frac{dA_2}{dx} + K_2 w, \quad \omega = \frac{1}{A_1} \frac{dw}{dx} - K_1 u, \\
 \chi_1 &= \frac{-1}{A_1} \frac{d\omega}{dx}, \quad \chi_2 = -\frac{\omega}{A_1 A_2} \frac{dA_2}{dx}. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Для рассматриваемой оболочки средней длины выводят уравнения типа Мейсснера относительно перерезывающей силы  $N$  и поворота  $\omega$ . Корни этой системы уравнений являются большими величинами, что позволяет пренебречь малыми величинами в данной системе.

Для вычисления прогиба образующей цилиндрической оболочки переменного радиуса, закрытой торцевыми днищами и нагруженной внутренним давлением, при  $x = 0,5L$  получена приближенная формула

$$\begin{aligned}
 w|_{x=0,5L} &= \frac{pR_0^2}{Eh} \left\{ \left(1 - \frac{a}{R_0}\right)^2 + \frac{4aR_0}{L^2} \left[ \left(1 - \frac{a}{R_0}\right)^3 + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \cos \frac{4a}{L} \right] - \nu \frac{(1 - a/R_0)^3 + \cos(4a/L)}{2(1 - a/R_0)} \right\}, \quad (4)
 \end{aligned}$$

где  $p$  — давление;  $E$  и  $\nu$  — модуль упругости и коэффициент Пуассона материала мембраны;  $h$  — толщина;  $a = R_0 - R|_{x=0,5L}$ ,  $R_0 = R|_{x=0,5L}$ .

Приняв в (4)  $a = 0$ , получим прогиб в середине пролета для тонкой цилиндрической оболочки (при  $h/R \leq 0,01$ ), находящейся под действием внутреннего давления:

$$w = \frac{pR_0^2(1-0,5\nu)}{Eh}. \quad (5)$$

Из соотношения (4) или (5), зная из эксперимента значения  $p$  и  $w$ , можно определить модуль упругости  $E$  (при известном значении  $\nu$ ). Так, ис-

ходя из (5), для тонкой цилиндрической оболочки модуль упругости

$$E = \frac{pR_0^2(1-0,5\nu)}{wh} \quad (6)$$

(для полимера можно принять коэффициент поперечного сжатия  $\nu = 0,4$ ).

Исследования проводили на катеноидальной оболочке. Параметры образцов приведены в таблице, где:  $D_1$  — диаметр основания оболочки;  $D_2$  — диаметр ее шейки;  $D_3$  — диаметр шейки под давлением;  $L$  — длина. Здесь же представлены результаты расчета модулей упругости рассмотренных образцов ( $E_{\text{кат}}$ ), полученные исходя из (4); среднее значение модуля упругости материала оболочек:  $E = 1307$  МПа.

Таким образом, разработан экспериментально-теоретический метод определения интегральной жесткости на растяжение неплоских пленочных или мембранных композиций сложной структуры. Метод — эффективный инструмент для анализа жесткостных характеристик тонкостенных образцов сложной структуры, применимый практически для всех типов материалов. При исследовании системы «пленка — подложка» метод пригоден только для случая немассивной подложки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Якупов Н. М., Якупов С. Н. Пленки неоднородной структуры / Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2009. № 1. С. 60 – 70.
2. Якупов С. Н., Якупов Н. М. Тонкослойные покрытия / Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2017. № 1. С. 6 – 14.
3. Махутов Н. А. Прочность и безопасность. Фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 523 с.
4. Якупов Н. М. Механика «лечения» тонкостенных конструкций / XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Казань, 20 – 24 августа 2015. С. 4320 – 4322.
5. Oliver W., Pharr G. / J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1997. Vol. 57. P. 473.
6. Шугуров А. Р., Панин А. В., Оскомов К. В. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования / Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 6. С. 1007 – 1012.
7. Якупов Н. М., Нургалиев А. Р., Якупов С. Н. Методика испытания пленок и мембран в условиях равномерного распределенного поверхностного давления / Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2008. Т. 74. № 11. С. 54 – 56.

8. **Якупов Н. М., Галимов Н. К., Леонтьев А. А.** Экспериментально-теоретический метод исследования прочности полимерных пленок / Механика композиционных материалов и конструкций. 2000. Т. 6. № 2. С. 238 – 243.
9. **Галимов Н. К., Якупов Н. М., Якупов С. Н.** Экспериментально-теоретический метод определения механических характеристик сферических пленок и мембран со сложной структурой / Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 3. С. 58 – 66.
10. Энциклопедия полимеров. Т. 3. — М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1972. С. 310 – 333.

## REFERENCES

1. **Yakupov N. M., Yakupov S. N.** Films of heterogeneous structure / Stroit. Mekh. Inzh. Konstr. Sooruzh. 2009. N 1. P. 60 – 70 [in Russian].
2. **Yakupov S. N., Yakupov N. M.** Thin Coatings / Stroit. Mekh. Inzh. Konstr. Sooruzh. 2017. N 1. P. 6 – 14 [in Russian].
3. **Makhutov N. A.** Strength and safety. Fundamental and applied research. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 523 p. [in Russian].
4. **Yakupov N. M.** Mechanics of “treatment” of thin-walled structures / XI All-Russian Congress on Fundamental Problems of Theoretical and Applied Mechanics. 2015. Kazan. P. 4320 – 4322 [in Russian].
5. **Oliver W., Pharr G.** / J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1997. Vol. 57. P. 473.
6. **Shugurov A. R., Panin A. V., Oskomov K. V.** Features of the determination of the mechanical characteristics of thin films by the method of nanoindentation / Fiz. Tverd. Tela. 2008. N 6. P. 1007 – 1012 [in Russian].
7. **Yakupov N. M., Nurgaliev A. R., Yakupov S. N.** Method for testing films and membranes under conditions of uniform distributed surface pressure / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. N 11. P. 54 – 56 [in Russian].
8. **Yakupov N. M., Galimov N. K., Leontiev A. A.** Experimental-theoretical method for studying the strength of polymer films / Mekh. Kompozits. Mater. Konstr. 2000. Vol. 6. N 2. P. 238 – 243 [in Russian].
9. **Galimov N. K., Yakupov N. M., Yakupov S. N.** Experimental-theoretical method for determining the mechanical characteristics of spherical films and membranes with a complex structure / Izv. RAN. Mekh. Tv. Tela. 2011. N 3. P. 58 – 66 [in Russian].
10. Encyclopedia of polymers. Vol. 3. — Moscow: Sovetskaya éntsiklopediya, 1972. P. 310 – 333 [in Russian].

## Обмен опытом

## Exchange of experience

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-60-64

## ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ РАЗРЫВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЛОКОН И НИТЕЙ ПРИ СКОРОСТНОМ РАСТЯЖЕНИИ

© Евгений Львович Пашин<sup>1</sup>, Александр Валерьевич Орлов<sup>2</sup><sup>1</sup> Костромская государственная сельскохозяйственная академия, г. Кострома, Россия; e-mail: evgpashin@yandex.ru<sup>2</sup> Костромской государственный университет, г. Кострома, Россия; e-mail: aorlov@list.ru

*Статья поступила 15 февраля 2018 г. Поступила после доработки 28 октября 2018 г. Принята к публикации 19 декабря 2018 г.*

Отмечены недостатки существующих методов анализа текстильных волокон и нитей при разрыве, обусловленные несоответствием лабораторных испытаний условиям их силового нагружения при эксплуатации и переработке. Предложен метод, основанный на принципе работы маятникового копра. Разработан алгоритм, позволяющий определить работу разрыва, разрывную нагрузку и относительную величину деформации материала, основываясь на изменении угловой координаты маятника. В итоге создана испытательная система контроля в виде программно-аппаратного комплекса, реализующая новый метод и позволяющая визуализировать результаты при определении разрывных характеристик. Представлены примеры практического использования системы с применением различных типов пряжи и нитей. Проведено сравнение полученных результатов с данными их испытаний на типовой разрывной машине РМ-30-1. Дана интерпретация отличий полученных значений деформационных характеристик анализируемых материалов.

**Ключевые слова:** волокно; пряжа; разрыв; маятниковый копёр; разрывная нагрузка; работа разрыва; относительная деформация.

## TEST SYSTEM FOR MONITORING THE TENSILE CHARACTERISTICS OF FIBERS AND FILAMENTS UNDER HIGH-SPEED STRETCHING

© Eugeny L. Pashin<sup>1</sup>, Alexander V. Orlov<sup>2</sup><sup>1</sup> Kostroma Agricultural Academy, Kostroma, Russia; evgpashin@yandex.ru<sup>2</sup> Kostroma State University, Kostroma, Russia; aorlov@list.ru

*Received February 15, 2018. Revised October 28, 2018. Accepted December 19, 2018.*

The drawbacks of the existing methods of analysis of textile fibers and threads at break, due to the incompatibility of the laboratory tests with conditions of their strength loading during operation and processing are considered. A method of testing based on a pendulum impact tester and algorithm for determination of the work of rupture, tensile strength and relative deformation of the material using angular coordinate of the pendulum are developed. The developed device provides visualization of the testing results for various types of yarn and threads. The results are compared with the data obtained on a standard tensile strength machine RM-30-1. Differences in the relative deformation values of tested materials are described and interpreted.

**Keywords:** fiber; yarn; stretching; pendulum hammer; tensile strength; force of rupture; work of rupture; relative deformation.

Современные стандартные методы исследования текстильных волокон и нитей не обеспечивают сходства режимов испытаний с условиями их переработки и эксплуатации [1, 2]. Особенно это касается технического текстиля, служащего для армирования композитов, изготовления пара-

шютных строп, буксирных тросов, корда в автомобильных покрышках и других изделий, подвергающихся кратковременным и интенсивным нагрузкам при скорости нагружения более 30 м/с. Одна из причин несоответствия нагрузок при испытании и эксплуатации — особенность кон-

струкции разрывных машин. При высоких скоростях разрыва в них возникают инерционные нагрузки, что в условиях податливости элементов конструкции приводит к снижению точности измерений [3].

В этой связи создание эффективных способов и средств испытания волокон и нитей на разрыв, обеспечивающих прогнозирование характера поведения готовых текстильных материалов в процессе их переработки и эксплуатации, является актуальной задачей.

Теоретические исследования разрушения ориентированных полимеров при высоких скоростях нагружения выявили особенности формирования их разрывных характеристик [4, 5]. Идеи скоростных испытаний волокнистых материалов развиты в работах отечественных и зарубежных материаловедов [6 – 8].

Первые разработки в этом направлении связаны с созданием копров по испытанию текстильных волокон на растяжение [9]. Однако методы и средства контроля в этом случае были использованы при проведении научных исследований и нашли широкое применение в стандартных системах испытаний текстильных материалов.

Поэтому требовалась разработка портативной инструментальной системы определения разрывных характеристик при скоростном одноосном растяжении. При ее создании за основу принят принцип, реализуемый при использовании копров [10].

Рабочий подвижный боёк копра рассматривали как физический маятник, в результате перемещения которого происходит разрыв испытываемого образца. Основой способа определения максимальной разрывной нагрузки явилось использование уравнения динамики для вращательного движения твердого тела. Согласно ему, произведение момента инерции тела  $J_y$  на его угловое ускорение  $\varepsilon$  равно сумме моментов  $\sum M_i$  всех сил, прилагаемых относительно оси вращения. В общее число оцениваемых моментов входит момент от действия искомой силы, формирующейся при разрыве волокна или нити ( $R_{\text{раз}}$ ). Ее действие при плече  $L_{\text{раз}}$  создает момент  $M_{\text{раз}} = R_{\text{раз}}L_{\text{раз}}$ . С учетом действия всех сил

$$R_{\text{раз}} = \frac{J_y \varepsilon - M_c - mgL_{\text{ц.т}} \sin \varphi}{L_{\text{раз}}}, \quad (1)$$

где  $J_y$  — момент инерции маятника;  $\varepsilon$  — угловое ускорение;  $M_c$  — момент сил сопротивления;  $mg$  — сила тяжести маятника;  $L_{\text{ц.т}}$  — расстояние от оси вращения до центра тяжести маятника;  $L_{\text{раз}}$  — расстояние от оси вращения до точки при-

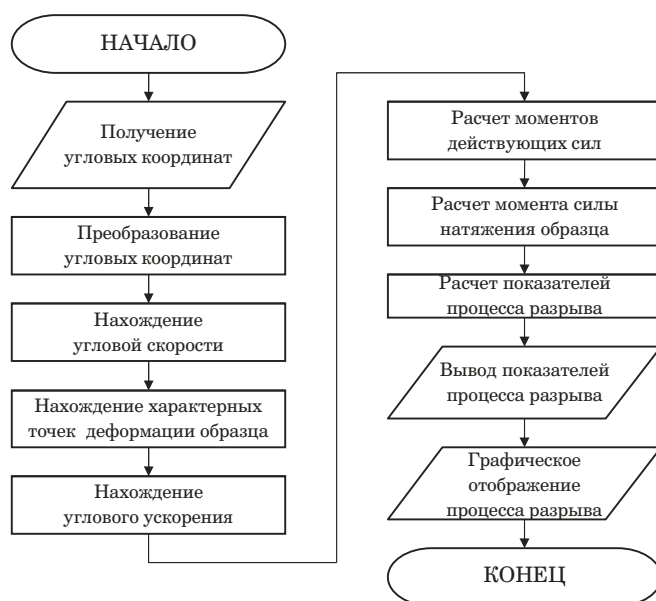


Рис. 1. Блок-схема алгоритма расчета разрывных и деформационных характеристик

ложения разрывной нагрузки;  $\varphi$  — угловая координата при перемещении маятника.

При наличии информации о величинах  $J_y$ ,  $M_c$ ,  $L_{\text{ц.т}}$ ,  $L_{\text{раз}}$ ,  $mg$ ,  $\varphi$  основной задачей применения (1) является расчет ускорения  $\varepsilon$ . Это возможно путем нахождения второй производной угловой координаты маятника во времени. При этом источником контроля времени испытания является ЭВМ. Имея максимальное по модулю значение  $\varepsilon_{\text{мах}}$ , можно согласно (1) рассчитать разрывное усилие  $R_{\text{раз}}$ . Зная моменты начала и окончания формирования ускорения при разрыве  $\varepsilon$ , определяют величины деформации. По разнице максимальных углов отклонения маятника рассчитывают работу разрыва  $A_{\text{раз}}$ . Таким образом, по итогам испытания определяют следующие характеристики: разрывное усилие, работу разрыва, общую относительную деформацию образца при разрыве с выделением доли деформации до момента достижения  $R_{\text{раз}}$ .

Указанные характеристики рассчитывали по специально разработанной программе для ЭВМ, блок-схема алгоритма которой представлена на рис. 1.

В результате была создана испытательная система контроля разрывных характеристик волокон и нитей при скоростном растяжении, состоящая из блоков механического испытания (БМИ) (рис. 2) и расчетов (БР).

Конструкция БМИ включает остов 1 с шарнирным подвесом маятника 2. Его ось вращения 3 связана с серийно выпускаемым датчиком угла поворота 4, сигналы от которого передаются к ЭВМ. На маятнике закреплен один из зажимов 5

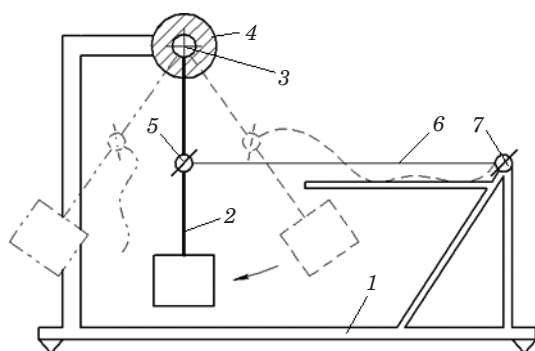


Рис. 2. Схема блока механического испытания

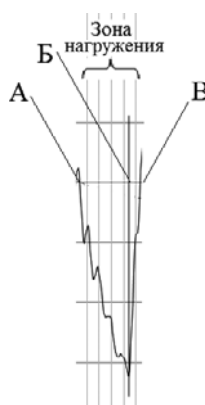


Рис. 4. Изменение углового ускорения в зоне нагружения и деформации испытываемого образца

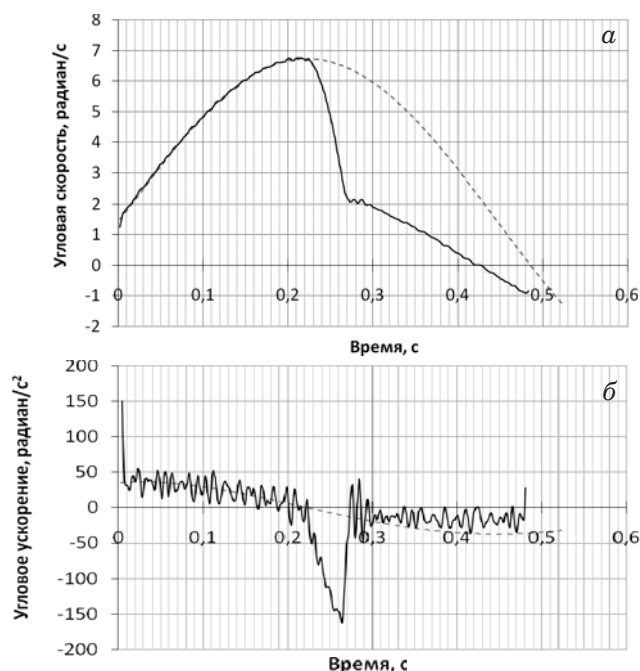


Рис. 3. Изменение угловой скорости (а) и углового ускорения (б)

испытываемого образца 6. Другой зажим 7 установлен на остоле (см. рис. 2).

Испытания проводят следующим образом. Образец волокна или нити определенных массы и длины закрепляют в зажимах БМИ при условии нахождения маятника в начальном положении. Далее маятник отводят вправо на начальный угол подъема и фиксируют его положение. Значение начального угла подъема определяет величину скорости приложения усилия для разрыва образца. Программу ЭВМ приводят в состояние ожидания, после чего фиксатор маятника освобождают, и маятник перемещается за счет силы тяжести. В момент прохождения им начального положения образец начинает разрываться. После разрушения образца маятник по инерции продолжает перемещаться до момента его останова, когда испытание завершается.

Весь объем расчетов и определений реализуется программой для ЭВМ по специальному алгоритму (см. рис. 1). По завершении испытания на дисплее ЭВМ появляются значения указанных выше характеристик. Программа также обеспечивает визуализацию характера формирования угловой скорости и ускорения, по величине которого рассчитывается разрывное усилие.

Были проведены тестовые испытания новой системы контроля. Анализ полученных временных зависимостей формируемых скоростей и ускорения при движении маятника подтвердил возможность ее использования для определения разрывных характеристик текстильных волокон и нитей. Рассмотрим пример испытания нити из углеродного волокна.

Представленные на рис. 3 зависимости иллюстрируют протекающие при растяжении процессы движения маятника, нагружения и деформирования испытываемого образца. Свободному перемещению маятника (см. рис. 3, а, пунктирная линия) соответствует изменение его угловой скорости по синусоидальному закону. При разрыве образца закономерности движения маятника отличаются от свободного перемещения (см. рис. 3, а, сплошная линия). В начальный момент разрыва наблюдается изменение угловой скорости, соответствующее отрицательному ускорению (см. рис. 3, б). Анализ величины и характера его изменения (рис. 4) позволяет определить начало деформирования образца (координата т. А по оси X), величину разрывного усилия по формуле (1) и значение  $\varepsilon_{\max}$  (в момент достижения координаты т. Б по оси X), а также завершение периода деформирования (координата т. В по оси X).

Новую систему контроля апробовали с использованием пряжи и нитей различных волокнистых составов и линейных плотностей. Параллельно проводили их испытания по стандартной методике, предусматривающей использование разрывной машины РМ-30-1, позволяющей определять только два показателя — разрывное

**Таблица 1.** Результаты анализа пряжи (нити) по стандартному методу

| Вид материала, волокнистый состав | Линейная плотность, текс | Усилие разрыва $R_{\text{раз}}$ , Н | Относительная деформация до $R_{\text{раз}}$ , % |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Пряжа, хлопок                     | 100                      | $23,9 \pm 0,50$                     | $6,9 \pm 0,10$                                   |
| Нить, углерод                     | 100                      | $21,7 \pm 0,80$                     | $1,1 \pm 0,06$                                   |
| Пряжа мокрого прядения, лен       | 130                      | $18,3 \pm 0,50$                     | $2,3 \pm 0,10$                                   |
| Нить (армированная), лавсан       | 40                       | $19,8 \pm 0,10$                     | $18,0 \pm 0,10$                                  |

**Таблица 2.** Результаты анализа пряжи (нити) с использованием новой системы испытаний

| Вид материала, волокнистый состав | Линейная плотность, текс | Усилие разрыва $R_{\text{раз}}$ , Н | Работа разрыва $A_{\text{раз}}$ , мДж | Относительная деформация до $R_{\text{раз}}$ , % | Относительная деформация после $R_{\text{раз}}$ , % |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Пряжа, хлопок                     | 100                      | $22,3 \pm 0,2$                      | $186,7 \pm 6,1$                       | $2,2 \pm 0,50$                                   | $1,1 \pm 0,40$                                      |
| Нить, углерод                     | 100                      | $14,0 \pm 0,8$                      | $59,6 \pm 3,3$                        | $0,7 \pm 0,05$                                   | $0,3 \pm 0,02$                                      |
| Пряжа мокрого прядения, лен       | 130                      | $21,6 \pm 2,2$                      | $82,6 \pm 6,1$                        | $0,8 \pm 0,20$                                   | $0,2 \pm 0,10$                                      |
| Нить (армированная), лавсан       | 45                       | $20,7 \pm 0,8$                      | $565,0 \pm 12,5$                      | $11,7 \pm 0,50$                                  | $1,1 \pm 0,50$                                      |

усилие и деформацию до момента достижения максимальной разрывной нагрузки. Разрыв производили при межзажимном расстоянии 500 мм. Скорость перемещения активного зажима при новой системе контроля превышала в два раза аналогичный показатель при стандартных испытаниях по ГОСТ ISO 2062–2014.

Результаты испытаний пряжи по стандартному методу представлены в табл. 1, а с использованием новой системы испытаний — в табл. 2.

Анализ опытных данных позволил констатировать следующее. В сравнении с вариантом применения разрывной машины РМ-30-1 новая система испытания позволяет получать дополнительную информацию о свойствах испытываемого материала, в частности, определять работу разрыва и составляющие общей деформации как до момента формирования  $R_{\text{раз}}$ , так и после достижения  $R_{\text{раз}}$  до полного разрушения образца. Возникновение второй составляющей деформации объясняется различием разрывных и деформационных характеристик структурных элементов, составляющих пряжу или нить. В этом случае процесс разрыва происходит согласно закономерностям, описывающим разрыв пучка волокон [11]. Волокна разрываются не одновременно, так как распределение их прочности носит статистический характер. В таких условиях максимальная разрывная нагрузка формируется ранее момента полного разрушения материала, что объясняет существование второй составляющей деформации. Поэтому ее величина представляет интерес для оценки структурных параметров материала.

Установлены различия разрывных характеристик испытываемых образцов, полученных по сравниваемым методикам оценки. При стан-

дартных испытаниях наименее деформируемой до момента возникновения наибольшего разрывного усилия является нить из углеродного волокна. Наибольшее удлинение отмечено у лавсановой нити. Льняная пряжа мокрого прядения деформируется в меньшей степени, чем хлопковая, которая оказалась наиболее прочной. Наименьшей прочностью обладает льняная пряжа.

При новой системе контроля при повышенной в два раза скорости нагружения образцов в момент разрыва получены результаты, во многом сходные с данными стандартных испытаний. Однако выявлены и отличия. Так, усилие разрыва углеродной нити оказалось ниже, что, вероятно, обусловлено меньшим временем нагружения при разрыве.

Следует отметить, что при испытании по новому методу с повышенной скоростью нагружения величина относительной деформации до  $R_{\text{раз}}$  снижается у всех видов нитей и пряжи. Поэтому в реальных условиях переработки, при которых скорости нагружения значительно больше, чем при стандартных испытаниях [12], анализируемый материал будет менее деформируемым. Данное несоответствие свидетельствует о недостатках стандартных методов испытания, существующих в настоящее время. При их использовании невозможен прогноз поведения пряжи и нити в ходе их обработки на всех стадиях технологического цикла.

Таким образом, результаты апробации новой системы испытаний образцов пряжи и нитей различного состава показали возможность ее применения для определения разрывных характеристик при одноосном скоростном растяжении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кудряшова Н. И., Кудряшов Б. А. Высокоскоростное растяжение текстильных материалов. — М.: Легкая индустрия, 1974. — 267 с.
2. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. — М.: Изд-во «Научные основы и технологии», 2009. — 658 с.
3. Голубков В. С., Пирогов К. М., Смушкович Б. Л. Испытательные машины в текстильном материаловедении. — М.: Легпромбытиздат, 1988. — 208 с.
4. Журков С. Н., Томашевский Э. Е., Санфиорова Т. П. Механические свойства материалов при больших скоростях деформирования / Техническая физика. 1953. Т. 23. Вып. 6. С. 933 – 939.
5. Перепелкин К. Е., Ройтих А. М. Зависимость физико-механических свойств ориентированных полимерных материалов (пленок, волокон) от скорости деформирования / Физико-химическая механика материалов. 1968. Т. 4. № 3. С. 271 – 278.
6. Казале А., Потрер Р. Реакция полимеров под действием напряжений / Пер. с англ.; под ред. А. Я. Малкина. — Л.: Химия, 1983. — 320 с.
7. Перепелкин К. Е. Структура и свойства волокон. — М.: Химия, 1985. — 208 с.
8. Цой Б., Карташов Э. М., Шевелев В. В. Прочность и разрушение полимерных пленок и волокон. — М.: Химия, 1999. — 496 с.
9. Крагельский И. В. Динамическое определение прочности текстильных материалов. — М.: Гизлегпром, 1933. — 51 с.
10. А. с. 33330 СССР. Динамометр маятниково-копровой типа для определения крепости текстильных материалов / И. В. Крагельский; заявл. 12.03.33; опубл. 30.11.1933.
11. Щербakov В. П. Прикладная и структурная механика волокнистых материалов: монография. — М.: Тисо Принт, 2013. — 304 с.
12. Банакoва Н. В., Крутикова В. Р. Анализ параметров технологических процессов приготoвительного, ткацкого и трикотажного производств по тензoгаммам нити / Изв. вузов. Технологии текстильной промышленности. 2015. № 5. С. 100 – 105.

## REFERENCES

1. Kudryashova N. I., Kudryashov B. A. High-speed stretching of textile materials. — Moscow: Legkaya industriya, 1974. — 267 p. [in Russian].
2. Perepelkin K. E. Reinforcing fibers and fiber-polymer composite materials. — Moscow: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2009. — 658 p. [in Russian].
3. Golubkov V. S., Pirogov K. M., Smushkovich B. L. Testing machines used in textile material science. — Moscow: Legprombytizdat, 1988. — 208 p. [in Russian].
4. Zhurkov S. N., Tomashevskii E. E., Sanfirova T. P. Mechanical properties of materials undergoing high-speed deformation / Tekhn. Fiz. 1953. Vol. 23. N 6. P. 933 – 939 [in Russian].
5. Perepelkin K. E., Roitikh A. M. Relation between physical and mechanical properties of oriented polymer materials (membranes, fibers) and deformation speed / Fiz.-Khim. Mekh. Mater. 1968. Vol. 4. N 3. P. 271 – 278.
6. Casale A., Porter P. Polymer stress reactions. Vol. 1 — Introduction, Academic. — New York, 1978. — 118 p. [in Russian].
7. Perepelkin K. E. Structure and properties of fibers. — Moscow: Khimiya, 1985. — 208 p. [in Russian].
8. Tsoi B., Kartashov E. M., Shevelev V. V. Tensile strength and disintegration of polymer membranes and fibers. — Moscow: Khimiya, 1999. — 496 p. [in Russian].
9. Kragel'skii I. V. Dynamic method of estimating strength of textile materials. — Moscow: Gizlegprom, 1933. — 51 p. [in Russian].
10. USSR Inventoris certificate 33330. Pendulum-based dynamometer for determining strength of textile materials / I. V. Kragel'skii; appl. 12.03.1933, publ. 30.11.1933.
11. Shcherbakov V. P. Applied and structural mechanics of fibrous materials: monograph. — Moscow: Tiso Print, 2013. — 304 p. [in Russian].
12. Banakova N. V., Krutikova V. R. Analysis of parameters of preprocessing, weaving and warp-knitting production using thread tensograms / Izv. Vuzov. Tekhnol. Tekstil'. Promyshl. 2015. N 5. P. 100 – 105.

# Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-65-72

## ВЛИЯНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ВОЛНОДИСПЕРСИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

© Николай Яковлевич Варкентин, Ольга Алексеевна Караваева

АО Чепецкий механический завод, г. Глазов, Россия; e-mail: NYVarkentin@rosatom.ru

*Статья поступила 6 июля 2018 г.*

На примере литературных данных показано влияние на интенсивность флуоресценции таких инструментальных параметров рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра, как тип применяемых детекторов, кристалл-анализаторов и фильтров первичного излучения; режим работы рентгеновской трубки; угловое расхождение коллиматоров и установки окна амплитудного анализатора. Посредством регулировки соответствующих узлов спектрометра можно добиться улучшения метрологических характеристик измерений. На примере определения Al, Si, Ti, Fe и Sn во фторцирконате калия в диапазоне  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  % изучено влияние вышеперечисленных параметров, а также времени экспозиции, на метрологические характеристики результатов измерений. Оценены контрастность аналитического сигнала, предел обнаружения и среднеквадратичное отклонение результатов определения элементов. Показано, что влияние инструментальных параметров спектрометра критично только при определении элементов при их содержании  $10^{-3}$  % и менее. Оптимальный режим работы рентгеновской трубки зависит от атомного номера элемента: например, для легких элементов целесообразно использовать более высокую силу тока при меньшем напряжении. При этом отмечено отсутствие положительного влияния фильтров первичного излучения. Наилучшие характеристики результатов измерений получили при сочетании кристалл-анализатора LiF200 и коллиматора  $0,25^\circ$ . Установки амплитудного дискриминатора предпочтительны на полуширину пика, однако при крайне низких, сравнимых с фоном интенсивностях аналитического сигнала возникает обратная ситуация. Длительность экспозиции также существенно влияет на разброс результатов измерений только при содержании элементов  $10^{-3}$  %, где необходимо увеличивать время измерений до 90 с и более. Для олова же в силу крайне низкой контрастности увеличение длительности экспозиции более 60 с не приводит к уменьшению разброса результатов измерений.

**Ключевые слова:** детектор; кристалл-анализатор; коллиматор; амплитудный дискриминатор; контрастность; ОСКО; предел обнаружения.

## THE EFFECT OF INSTRUMENT PARAMETERS OF X-RAY FLUORESCENCE WAVELENGTH-DISPERSIVE SPECTROMETER ON THE METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF MEASUREMENTS

© Nikolai Ya. Varkentin, Olga A. Karavaeva

Stock Company Chepetsky Mechanical Plant, Glazov, Russia; e-mail: NYVarkentin@rosatom.ru, nvarkentin@yandex.ru

*Received July 6, 2018.*

The effect of the instrument parameters (such as types of the detectors, crystal analyzers, and primary radiation filters, as well as x-ray tube operation modes, angular spread of collimators and settings of the window of the amplitude analyzer) of an x-ray fluorescence wavelength-dispersive spectrometer on the fluorescence intensity is shown using the literature data. Adjustment of the corresponding nodes of the spectrometer can result in improvement of the metrological characteristics of measurements. The influence of

the aforementioned nodes and time of exposure on the metrological characteristics of measurements is exemplified in determination of Al, Si, Ti, Fe and Sn content in a range of  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  % in potassium fluorozirconate. Determined values of the contrast of the analytical signal, detection limit and standard deviation of the results showed that the effect of the instrumental parameters of the spectrometer is critical only when the content of the elements is  $10^{-3}$  % or less. The optimal operation modes of the x-ray tube depend on the atomic number of the element, e.g., for light elements it is advisable to use a higher current strength at a lower voltage, whilst filters of primary radiation have no positive effect. The best characteristics of the measurement results were obtained with LiF200 crystal-analyzer and 0,25° collimator. Settings of the amplitude discriminator to a half-width of the peak are preferable, but at extremely low intensities of the analytical signal, comparable to the background, the opposite situation occurs. The exposure time also significantly affects the spread of measurements only at a  $10^{-3}$  % element content region which entails the necessity of increasing the measurement time up to more than 90 seconds. However, for tin due to extremely low contrast, an increase in the exposure time to more than 60 seconds does not reduce the spread of measurement results.

**Keywords:** detector; analyzing crystal; collimator; amplitude discriminator; contrast; relative standard deviation; detection limit

Спектральные методы анализа построены на определении вида зависимости аналитического сигнала от концентрации аналита  $I = f(C)$ , регистрации аналитического сигнала и его переводе в единицы концентрации. Аналитический сигнал, с момента его генерации в материале пробы до отображения в единицах концентрации, проходит множество этапов, на каждом из которых существуют различные факторы, так или иначе влияющие на интенсивность и разброс значений сигнала. В рентгенофлуоресцентном методе применяется сложное оборудование, включающее оптические, механические и электронные узлы. В связи с этим нахождение оптимальных инструментальных параметров возбуждения, выделения и регистрации аналитических линий играет важную роль, особенно при работе в диапазонах содержаний, близких к пределу обнаружения [1, 2].

На характеристики аналитического сигнала влияют следующие узлы рентгеновского волнодисперсионного спектрометра: 1) рентгеновская трубка (РТ); 2) коллиматор; 3) кристалл-анализатор; 4) детектор; 5) фильтр первичного излучения; 6) амплитудный дискриминатор.

Параметры приведенных узлов можно регулировать, например, изменяя угловое расхождение коллиматоров или тип кристалл-анализатора. Другие параметры, такие как толщина бериллиевого окна РТ, материал анода, точность и воспроизводимость гониометра и детекторов, стабильность электрических схем, термостабилизация и прочие технические характеристики в стандартном коммерческом оборудовании, обычно фиксированы и являются данностью при проведении исследовательских работ.

Влияние инструментальных параметров на интенсивность флуоресценции известно. Например, в ряду кристалл-анализаторов  $\text{LiF200} \rightarrow \text{LiF220} \rightarrow \text{LiF420}$  падает интенсивность как следствие разуплотняющейся атомной упаковки, но

по той же причине возрастает разрешающая способность [3]. Схожее действие на интенсивность флуоресценции оказывает и коллимация излучения. В ряду угловой расходимости коллиматоров  $0,6 \rightarrow 0,25 \rightarrow 0,15^\circ$  возрастает разрешение наряду со снижением интенсивности аналитической линии [4]. Например, в работе [5] определено, что в случае использования коллиматора с угловой расходимостью  $0,17^\circ$  интенсивность линий  $\text{CsLa}$ ,  $\text{CeL}\beta$  и  $\text{NdLa}$  (в горных породах различного состава) уменьшается в два раза, а интенсивность фона — в три раза по сравнению с коллиматором  $0,23^\circ$ . В этой же работе проведен обзор использования фильтров первичного излучения. Фильтрация тонкой фольгой из Al и Cu создает низкофоновые области в различных диапазонах энергий излучения, в результате чего повышается контрастность аналитического сигнала.

Интенсивность флуоресценции зависит, в том числе, от режимов работы РТ. В экспериментальных работах, посвященных рентгенофлуоресцентному анализу самых различных материалов, рекомендованы значения напряжения и силы тока  $U(\text{kV})/I(\text{mA}) = 60(50)/50$ . В работе [6] для определения следовых количеств всех элементов использовали указанный режим, а снижение напряжения или силы тока допускается только для основных элементов. Таким образом, преимущественно используют высокое напряжение при невысоких значениях силы тока. Напротив, в работе [7] рекомендованы следующие режимы работы РТ:  $U(\text{kV})/I(\text{mA}) = 30/80$  для элементов с порядковым номером до 24 (Cr), а начиная с номера 25 (Mn) —  $50/50$ .

Доля поглощенного и преобразованного в электрический сигнал излучения в зависимости от типа детектора также различна. Сцинтилляционные счетчики обладают высокой эффективностью, достигающей до 90 – 100 % в области коротковолнового излучения. Газовые же счетчи-

ки характеризуются эффективностью на уровне 50 – 60 % [8, 9]. Однако фон сцинтилляционного счетчика обусловлен наличием ложных импульсов темнового тока фотоэлектронного умножителя и явлением послесвечения. Действие этих дополнительных факторов, а также высокая эффективность приводят к тому, что фон сцинтилляционных счетчиков, как правило, выше, чем у газовых [10].

Влияние инструментальных параметров на относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) результатов измерений аналитического сигнала низкой интенсивности неоднозначно. Меры, направленные на получение как можно большей скорости счета и, как следствие, снижение статистической погрешности импульса, могут приводить к повышенному вкладу фона, что при крайне низкой интенсивности окажет противоположный эффект увеличения коэффициента вариации аналитического сигнала.

**Объект исследований.** В качестве объекта исследований использован порошок кристаллов фторцирконата калия  $K_2ZrF_6$  (ФЦК). Данное соединение играет ключевую роль в гидрометаллургическом производстве ядерночистого циркония. Содержание примесей в сплавах циркония в максимальной степени определяется эффективностью перекристаллизационного аффинажа фторцирконата калия как промежуточного соединения между вскрытием рудного концентрата и электролитическим получением металла.

Большое количество анализируемых проб и необходимость быстрого получения результатов анализа для своевременной корректировки технологического процесса обуславливают необходимость применения экспрессного метода анализа химического состава. Рентгенофлуоресцентный метод удовлетворяет данным требованиям, однако нормируемое содержание примесей в ФЦК находится в диапазоне  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  %. Данное обстоятельство определяет задачу изучения

влияния используемых узлов спектрометра на характеристики аналитического сигнала.

ФЦК характеризуется стабильностью стехиометрии, высокой чистотой и однородностью распределения примесей. Содержание всех примесных элементов менее  $10^{-4}$  %, за исключением железа, кремния и гафния, массовая доля которых составляет 0,01 %, а также олова, титана и алюминия с массовой долей 0,001 %. Соединение также очень устойчиво и негигроскопично. Крупность кристаллов лежит в диапазоне 10 – 100 мкм с фракционным распределением, близким к нормальному.

ФЦК содержит в своем составе легкие атомы фтора и калия (89 % ат.), в связи с чем формирует фон рентгеновской флуоресценции в основном рассеянием первичного рентгеновского излучения. Таким образом, интенсивность флуоресценции аналитов отягощена высокими значениями фона.

В ходе работ варьировали узлы спектрометра и оценивали метрологические характеристики измерений интенсивности флуоресценции (Ка линии) и концентрации Si, Fe (0,01 %) и Al, Ti, Sn (0,001 %). Необходимо отметить, что указанные элементы, пары Al/Si и Ti/Fe, это легкие и средние элементы с близкими энергиями излучения, что позволяет сравнить влияние узлов спектрометра в обеих областях атомных масс. В табл. 1 приведены варьируемые узлы спектрометра.

Интенсивность флуоресценции измеряли с использованием волнодисперсионного спектрометра ARL Advant'X с Rh-трубкой мощностью 3,6 кВт. ФЦК прессовали в таблетку с усилием 80 кН без использования каких-либо связующих веществ. Для каждого элемента и набора узлов спектрометра строили градуировочную зависимость и проводили 20 параллельных измерений интенсивности флуоресценции аналитической линии и фона. Интенсивность фона рассчитывали как среднее значение интенсивностей с двух сторон от аналитического пика. Длительность

**Таблица 1.** Узлы спектрометра

| Узлы спектрометра                             | Элементы (содержание в ФЦК, %) |           |                                 |
|-----------------------------------------------|--------------------------------|-----------|---------------------------------|
|                                               | Al (0,001)                     | Si (0,01) | Ti (0,001) Fe (0,01) Sn (0,001) |
| РТ: $U(\text{кВ})/I(\text{мА})$               | 30/100                         |           | 60/50 60/50**                   |
| Кристалл-анализатор                           | PET                            |           | LiF200 LiF220                   |
| Детектор*                                     | FPC                            |           | FPC SC SC                       |
| Коллиматор                                    |                                |           | 0,6°; 0,25°                     |
| Ширина окна амплитудного дискриминатора (PHD) | Ширина всего пика              |           | Полуширина пика                 |

\* SC — сцинтилляционный детектор на основе NaI(Tl); FPC — пропорциональный газопоточный детектор со смесью Ar + 10 % CH<sub>4</sub>.

\*\* Линия SnK $\alpha$  при напряжении 30 кВ не возбуждается.

экспозиции составила 30 и 60 с для элементов с содержанием 0,01 и 0,001 % соответственно.

Для набора статистических данных и в целях устранения влияния качества поверхности и крупности кристаллов для параллельных измерений использовали результаты анализа одной и той же таблетки. Полученные результаты проверяли на наличие промахов по критерию Граббса и использовали для расчета ОСКО и предела обнаружения по формуле [11]:

$$C_{\min} = 3S_{\phi}/a, \quad (1)$$

где  $S_{\phi}$  — среднеквадратичное отклонение интенсивности фона;  $a$  — чувствительность (численно равна тангенсу угла наклона градуировочного графика).

Режимы измерений варьировали при прочих равных условиях, измерения проводили последовательно в один период времени во избежание влияния временного дрейфа градуировочных характеристик и значений интенсивности.

*Режим работы рентгеновской трубки.* Интенсивности как характеристического, так и тормозного характеристического первичного излучения зависят от электрических характеристик работы рентгеновской трубки. Зависимость интенсивности  $I$  от силы тока для обеих компонент одинакова и прямо пропорциональна силе тока  $i$ :

$$I = k_1 i. \quad (2)$$

Зависимость же от напряжения различна:

$$I_{\text{торм}} = k_2 U^2, \quad (3)$$

$$I_{\text{характ}} = k_3 (U - U_0)^N, \quad (4)$$

где  $U_0$  — возбуждающее напряжение данной характеристической линии, кВ;  $U$  — рабочее напряжение рентгеновской трубки, кВ;  $N$  — сте-

пенный показатель, численно равный  $3/2$  для  $K$ -серии и  $2$  для  $L$ -серии в области напряжений до  $U_0 \leq 3U$ .

В связи с наличием степенной зависимости работать в области низких концентраций определяемых элементов целесообразно с повышенными значениями напряжения. Однако эффект такого увеличения интенсивности флуоресценции может быть нивелирован непропорционально большим увеличением интенсивности фона для легких элементов. В табл. 2 приведены соотношения интенсивностей аналитических линий и фона при режимах работы РТ 60/50 и 30/100 кВ/мА. Данное сочетание напряжения и силы тока соответствует одной и той же мощности 3,0 кВт.

Для коротковолнового излучения Ti и Fe изменение характеристик РТ пропорционально изменяет как интенсивность аналитической линии, так и интенсивность фона. Для более легких элементов Al и Si повышение напряжения вызывает большее увеличение интенсивности фона, что снижает контрастность аналитического сигнала. За счет снижения чувствительности ухудшается также предел обнаружения: для алюминия, например, он изменяется от  $1,5 \cdot 10^{-4}$  до  $5,2 \cdot 10^{-4}$  % при режимах РТ 30/100 и 60/50 кВ/мА соответственно, ОСКО интенсивности фона ( $S_{\phi}$ ) при этом остается практически неизменным.

В табл. 3 приведены значения ОСКО результатов определения элементов при различных режимах работы РТ.

Применение для легких элементов «токового» режима 30/100 кВ/мА с точки зрения снижения погрешности более целесообразно, однако это оправдано только при концентрациях определяемого элемента на уровне 0,001 %. При содержаниях аналита 0,01 % и более влияние режима работы РТ практически отсутствует.

Необходимо также заметить, что несмотря на квадратичную зависимость первичного излучения от напряжения максимальными значениями интенсивностей флуоресценции легких элементов Al и Si характеризуется режим повышенной силы тока ( $I = 100$  мА).

*Фильтры первичного излучения.* Для повышения контрастности и снижения предела обнаружения Ti и Sn, аналитические сигналы которых характеризуются в данных условиях крайне

**Таблица 2.** Соотношения интенсивностей при различных режимах работы РТ ( $I_{60/50}/I_{30/100}$ )

| Измеряемое соотношение интенсивностей | Определяемый элемент |     |     |     |
|---------------------------------------|----------------------|-----|-----|-----|
|                                       | Al                   | Si  | Ti  | Fe  |
| Аналитической линии                   | 1,3                  | 1,1 | 1,4 | 1,3 |
| Фона                                  | 1,8                  | 1,5 | 1,4 | 1,3 |

**Таблица 3.** ОСКО результатов определения элементов при различных режимах работы РТ

| Режим работы РТ,<br>$U(\text{кВ})/I(\text{мА})$ | ОСКО концентрации, % |             |             |              |
|-------------------------------------------------|----------------------|-------------|-------------|--------------|
|                                                 | Al (0,001 %)         | Si (0,01 %) | Fe (0,01 %) | Ti (0,001 %) |
| 30/100                                          | 6,5                  | 2,6         | 1,9         | 21,6         |
| 60/50                                           | 13,4                 | 3,1         | 1,8         | 13,2         |

низкой интенсивностью, применили имеющиеся в комплектации спектрометра Be-, Cu- и Al-фильтры первичного излучения. Использование фильтров не привело к каким-либо улучшениям, проявился лишь отрицательный эффект еще большего снижения интенсивности как фона, так и аналитических сигналов во всей области спектра.

**Детекторы.** Сравнить различные типы детекторов возможно лишь при регистрации интенсивности флуоресценции железа и титана, так как для регистрации длинноволнового излучения Al и Si применим FPC детектор, а в случае высокоэнергетических квантов SnK $\alpha$  — только SC детектор.

ОСКО концентрации железа при его содержании 0,01 % при использовании обоих типов детекторов сопоставимы. Преимущество FPC детектора заключается только лишь в большей чувствительности градуировочной зависимости, за счет чего расчетный предел обнаружения Fe в ФЦК составляет  $0,17 \cdot 10^{-3}$  %, тогда как при использовании SC детектора —  $0,39 \cdot 10^{-3}$  %.

Однако при определении Ti с содержанием 0,001 % SC детектор обладает явно лучшими характеристиками. Значения ОСКО концентрации титана составляют 7,8 и 17,2 % в случае SC и FPC детекторов соответственно.

**Коллиматоры и кристалл-анализаторы.** В табл. 4 приведены значения ОСКО результатов определения элементов и контрастность аналитической линии при различных сочетаниях коллиматоров и кристалл-анализаторов. Измерения проводили при режиме работы РТ 60/50 кВ/мА.

Коллимация пучка вторичного излучения во всех случаях приводит к лучшим показателям измерений. Применение коллиматора 0,25° повышает контрастность сигнала и снижает предел обнаружения как легких, так и средних элементов. Однако влияние коллиматора на ОСКО концентрации ярко выражено лишь для Al и Ti при их содержании 0,001 %. Случайная погрешность

результатов определения Fe и Si (0,01 %) сопоставима в случае коллиматоров 0,6° и 0,25°.

Скорости счета импульсов линии и фона AlK $\alpha$  малы и составляют 0,08 и 0,06 кимп/с соответственно. Однако несмотря на столь низкие интенсивности коллиматор 0,25° наряду со снижением интенсивности (примерно в 2,4 раза в сравнении с коллиматором 0,6°) снижает также и ОСКО концентрации.

В силу крайне низкой контрастности сигнала при использовании коллиматора 0,6° невозможно определить содержание олова (0,001 %) как с кристаллом LiF220, так и LiF200. Использование же наиболее «тонкого» коллиматора с угловым расхождением 0,15° не выявило его преимуществ по сравнению с коллиматором 0,25° с точки зрения минимизации ОСКО концентрации олова.

Использовать кристалл-анализатор с более высокой разрешающей способностью нецелесообразно. Его применение не только увеличивает ОСКО концентрации, но и снижает контрастность аналитического сигнала как легких, так и средних элементов. Так, например, при использовании кристалла LiF220 (с коллиматором 0,6°) значения интенсивностей фона и аналитической линии TiK $\alpha$  практически уравниваются и концентрация титана в 0,001 % не поддается определению.

Исходя из вышеперечисленного, сочетания кристалл-анализаторов и коллиматоров по возрастанию ОСКО концентрации можно расположить в ряд: LiF200/0,25  $\rightarrow$  LiF200/0,6  $\rightarrow$  LiF220/0,25  $\rightarrow$  LiF220/0,6.

Необходимо также заметить, что коллимация вторичного излучения примерно в равной степени уменьшает как интенсивность фона, так и интенсивность аналитической линии. Это заметно и по близким значениям контрастности, приведенным в табл. 4. Кратность уменьшения находится в диапазоне 2,3 – 3,0 в зависимости от элемента. При измерениях не было выявлено

**Таблица 4.** Метрологические характеристики результатов определения элементов при использовании различных узлов спектрометра

| Элемент<br>(содержание) | Кристалл-<br>анализатор | ОСКО концентрации, % |           | Контрастность |           |
|-------------------------|-------------------------|----------------------|-----------|---------------|-----------|
|                         |                         | Коллиматор           |           | Коллиматор    |           |
|                         |                         | 0,6°                 | 0,25°     | 0,6°          | 0,25°     |
| Fe (0,01 %)             | LiF200/LiF220           | 2,1/3,4              | 2,0/3,9   | 2,31/1,64     | 2,79/1,70 |
| Si (0,01 %)             | PET                     | 3,1                  | 2,2       | 2,35          | 2,72      |
| Al (0,001 %)            | PET                     | 13,5                 | 7,0       | 1,20          | 1,33      |
| Ti (0,001 %)            | LiF200/LiF220           | 19,4/—*              | 12,3/18,3 | 1,09/—        | 1,09/1,01 |
| Sn (0,001 %)            | LiF200/LiF220           | —/—                  | 30,3/42,5 | —/—           | 1,02/1,03 |

\* Аналитический пик данного элемента в данных условиях отсутствует.

преимущественного подавления интенсивности фона ни при одном из вариантов сочетания.

**Амплитудный дискриминатор.** На интенсивность аналитического сигнала влияют также настройки амплитудного дискриминатора. Интенсивность определяется посредством подсчета электрических импульсов, генерируемых детектором, во времени. Количество импульсов в определенной пропорции соответствует реальному количеству рентгеновских квантов, а их амплитуда пропорциональна энергии квантов. Диапазон амплитуд импульсов в случае определения примесных элементов в ФЦК с использованием ARL Advant'X лежит в диапазоне 200 – 2200 мВ. Исходя из значений амплитуд, необходимые для подсчета импульсы выбираются из общего амплитудного диапазона окном дискриминации. Окно дискриминации (*PHD* — pulse-height discriminator) характеризуется положением нижнего и верхнего порогов и шириной (разницей между значениями порогов).

При малых скоростях счета импульсов на уровне  $N_{\Sigma} + N_{\Phi} \approx 2N_{\Phi}$  (где  $N_{\Sigma}$  — суммарная интенсивность аналитической линии и фона,  $N_{\Phi}$  — интенсивность фона) в области предельно малых концентраций влияние инструментальной погрешности очень значительно, и в данном случае статистическая погрешность счета импульсов еще более сильно зависит от установок дискриминатора [12]. Необходимо добавить, что надлежащей установкой порогов можно существенно уменьшить и даже совсем устранить вклад импульсов линий более высоких порядков отражения, а также снизить уровень фонового излучения.

Для достижения наибольшей контрастности аналитического сигнала как соотношения интенсивностей пика и фона рекомендуется устанавливать окно на ширину, примерно равную полуширине самого пика [13]. Однако при низких концентрациях элементов и низких соответствующих интенсивностях сужение окна дискриминатора снижает скорость счета. В данном случае необходимо искать баланс между контрастностью и приемлемой интенсивностью.

Влияние установок дискриминатора в случае анализа ФЦК изучено по описанной выше процедуре. *PHD* устанавливали в двух вариантах: значения порогов, охватывающие весь пик интенсивности, и установка порогов на «полуширину пика».

При определении Fe и Si (0,01 %) не найдено какого-либо влияния ширины порогов *PHD*. Данные для Al, Ti и Sn (0,001 %) приведены в табл. 5.

Использование суженного амплитудного диапазона повышает контрастность сигнала элементов и снижает разброс результатов параллельных определений. В связи с этим для определения Al и Ti можно рекомендовать установку *PHD* на «полуширину пика».

Однако для олова как наиболее сложного для определения элемента результаты несколько различаются. При работе на всей ширине пика контрастность сигнала падает, и в ряде случаев спектрометр регистрирует отрицательную интенсивность: это происходит, когда за счет естественной вариации интенсивность фона обладает большим значением, чем интенсивность аналитической линии. ОСКО результатов определения в таком случае составляет 45 %. Однако при отбрасывании отрицательных значений интенсивности (30 – 40 % от общего количества результатов) ОСКО концентрации резко снижается до значения ~17 %. В таком случае можно рекомендовать установку окна *PHD* на всю ширину амплитудного пика, однако при этом количество параллельных измерений интенсивности должно быть не менее пяти с исключением из расчета среднего отрицательных значений интенсивности.

С точки зрения практического использования дискриминатора необходимо отметить случай сбоя калибровки в цепочке «гониометр – кристалл – детектор», когда автоматическая установка окна дискриминатора не полностью покрывает амплитудный пик, который смещается относительно своего оптимального положения. Смещение амплитудного пика *FPC* детектора может происходить при замене баллона с аргон-метановой смесью, а также при изменении материала или протяженности газовой линии от баллона до спектрометра.

**Таблица 5.** Контрастность и ОСКО результатов определения Al, Ti и Sn при различных установках дискриминатора

| Элемент | ОСКО, %                |                              | Контрастность          |                              |
|---------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|
|         | Ширина пика <i>PHD</i> | Полуширина порога <i>PHD</i> | Ширина пика <i>PHD</i> | Полуширина порога <i>PHD</i> |
| Al      | 15,1                   | 11,0                         | 1,28                   | 1,54                         |
| Ti      | 14,0                   | 8,9                          | 1,10                   | 1,13                         |
| Sn      | 16,8 (45,0*)           | 29,6                         | 1,005                  | 1,02                         |

\* С учетом отрицательных значений интенсивности.

**Таблица 6.** Значения ОСКО интенсивности аналитических линий при различных положениях окна дискриминации

| Элемент<br>(концентрация, %) | ОСКО интенсивности, % (FPC детектор:<br>со смещением пика/без смещения пика) |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Fe (0,01)                    | 1,7/1,5                                                                      |
| Si (0,01)                    | 1,4/1,2                                                                      |
| Al (0,001)                   | 10,9/5,3                                                                     |
| Ti (0,001)                   | 23,4/16,3                                                                    |

В табл. 6 приведены значения ОСКО интенсивности элементов при двух вариантах измерений:

со смещенным амплитудным пиком относительно автоматически установленных порогов (в случае смещения окна дискриминатора охватывает половину пика);

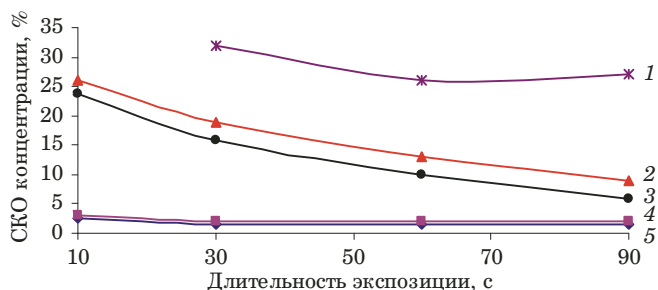
с установленными вручную порогами дискриминатора, охватывающими весь пик.

Из таблицы видно, что сбой автоматических установок окна не влияет на ОСКО интенсивности линий элементов с содержанием от 0,01 %. Однако в случае низких содержаний элементов на уровне 0,001 % ОСКО интенсивности вырастает примерно в два раза.

Несоответствующая автоматическая установка порогов дискриминатора устраняется высоковольтной калибровкой гониометра (в терминологии технической документации на ARL Advant'X).

**Длительность экспозиции.** При нахождении оптимальных условий формирования аналитического сигнала необходимо учитывать, что методы рентгеновской спектрометрии являются счетными. Увеличение экспозиции уменьшает ОСКО, но до определенных пределов. Бесконечное уменьшение реальных пределов определения и обнаружения с увеличением времени счета является иллюзией, так как при экспозиции  $\rightarrow \infty$  (случай «хорошей статистики») пределы будут целиком определяться аппаратными погрешностями, всегда имеющими конечные значения [14]. Аппаратурная же погрешность спектрометра ARL Advant'X, определяемая как ОСКО интенсивности линий  $WLa$ ,  $MnKa$  и  $NiKa$  ГСО состава углеродистых сталей 4165-91П (образец УГ5и или УГ7и), — не более 1 %. При этом режим работы РТ — 50/20 кВ/мА, время экспозиции — 60 с, кристалл-анализатор — LiF200, проводят 10 параллельных определений. Содержание W, Mn и Ni в ГСО составляет 0,31; 0,44 и 0,44 % соответственно [15].

Для оценки зависимости ОСКО интенсивностей от времени было выполнено по 20 параллельных измерений интенсивности флуоресцен-



Зависимость ОСКО концентрации от длительности экспозиции: 1 — Sn; 2 — Al; 3 — Ti; 4 — Si; 5 — Fe

ции  $Ka$  линий Fe и Si (0,01 %); Al, Ti и Sn (0,001 %) для одной и той же прессованной таблетки ФЦК при различной длительности экспозиции. Зависимость ОСКО от времени экспозиции приведена на рисунке.

Увеличивать время экспозиции более 30 с для определения Fe и Si (0,01 %) нецелесообразно. При определении содержаний в области 0,001 % время экспозиции существенно влияет на ОСКО результатов. На примере Al и Ti видно, что длительность измерения должна составлять 90 с и более. Однако в случае Sn увеличение длительности более 60 с не приводит к снижению ОСКО концентрации, хотя ОСКО интенсивности аналитической линии закономерно падает. Данное обстоятельство можно объяснить крайне низкой контрастностью сигнала, находящейся в интервале значений 1,01 – 1,02.

Таким образом, при использовании современных волнодисперсионных рентгеновских спектрометров, обладающих чувствительными детектирующими системами и высокоинтенсивными рентгеновскими трубками, специальный подбор инструментальных узлов практически не влияет на метрологические характеристики определения элементов в ФЦК при их содержании 0,01 %.

В работе показано, что при концентрациях элементов в ФЦК на уровне 0,001 % оптимальные инструментальные настройки существенно снижают случайную погрешность детектирования интенсивности вторичной флуоресценции.

Для определения легких элементов целесообразно использовать режим работы РТ с высокой силой тока (100 мА). Для средних элементов, напротив, снижает случайную погрешность режим работы РТ с повышенным напряжением (50 – 60 кВ), которое, как правило, по умолчанию задано в настройках спектрометров. Высокую эффективность с точки зрения снижения ОСКО концентрации и предела обнаружения для всех элементов показали применение кристалла LiF200, коллиматора 0,25° и установка порогов амплитудного дискриминатора на полуширину

пика. Необходимо также увеличивать время экспозиции.

Однако при определении элементов, аналитические сигналы которых характеризуются крайне низкой контрастностью (1,01 – 1,02 для Sn), вблизи предела обнаружения указанные выше настройки не всегда эффективны. Так, например, использование больших времен экспозиции не улучшает какие-либо показатели определения. Может быть целесообразно также устанавливать окно амплитудного дискриминатора на всю ширину пика.

## ЛИТЕРАТУРА

- Афонин В. П., Гуничева Т. Н., Пискунова Л. Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. — Новосибирск: Наука, 1984. — 227 с.
- Вольдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. — М.: Атомиздат, 1977. — 192 с.
- Мазурицкий М. И. Способы фокусировки и разложения в спектр рентгеновского излучения / Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 10. С. 95 – 101.
- Михайлов И. Ф. Рентгеновские методы анализа состава материалов. — Харьков: Пидручник, 2015. — 204 с.
- Суворова Д. С. Выбор оптимальных условий и разработка методик рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний редких элементов в горных породах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Иркутск, 2017. 19 с.
- Черноруков Н. Г., Нипрук О. В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: уч.-метод. пособие. — Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, 2012. — 57 с.
- Наместникова А. А., Гончаренко Г. А., Тихова Т. Ю. Анализ медных сплавов методами рентгенофлуоресцентной и эмиссионной спектроскопии в ОАО «Северсталь» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 1. С. 21 – 23.
- Бетенев Н. Д., Денисов Е. И., Пузако В. Д. Элементы радиометрии и спектрометрии ионизирующих элементов: уч.-метод. пособие. — Екатеринбург: Уральский государственный технический университет. — 65 с.
- Иванов А. Н. Дифракционные методы исследования материалов. Конспект лекций. — М.: Государственный технический университет «Московский институт стали и сплавов», 2008. — 99 с.
- Шендрик Р. Ю. Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Часть 3. Введение в физику сцинтилляторов: уч. пособие. — Иркутск: Иркутский государственный университет, 2013. — 110 с.
- Смагунова О. Н., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии: уч. пособие. — Ростов н/Д: Феникс, 2012. — 346 с.
- Мамиконян С. В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. — М.: Атомиздат, 1976. — 280 с.
- Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. — М.: Мир, 1984. — 303 с.
- Сб. материалов шестого ежегодного семинара «Спектрометрический анализ. Аппаратура и обработка данных на ПЭВМ». 22 – 26 ноября 1999 / Под ред. А. Я. Карпенко — Обнинск: ГЦИПК, 2000. — 112 с.
- МП-242-1691–2013. Методика поверки. Спектрометры рентгенофлуоресцентные моделей ARL 9800, ARL 9900, ARL Advant’X. — СПб: ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2013. — 7 с.

## REFERENCES

- Afonin V. P., Gunicheva T. N., Piskunova L. F. X-ray Fluorescence Silicate Analysis. — Novosibirsk: Nauka, 1984. — 227 p. [in Russian].
- Woldseth R. X-Ray Energy Spectrometry. — Burlingame, CA: Kevex Corp., 1973. — 323 p.
- Mazuritskiy M. I. Methods of X-Ray Focusing and Spectral Analysis / Soros. Obrazovat. Zh. 2001. Vol. 7. N 10. P. 95 – 101 [in Russian].
- Mikhailov I. F. X-Ray Methods of Analysis of Material Composition. Monograph. — Kharkov: Pidruchnik, 2015. — 204 p. [in Russian].
- Suvorova D. S. Selection of Optimal Conditions and Development of Methods of X-ray Fluorescence Determination of Low Contents of Rare Elements in Rocks: Author's abstract from Chem. Sci. Cand. Dissertation PhD Thesis in chemistry. — Irkutsk, 2017. — 19 p. [in Russian].
- Chernorukov N. G., Nipruk, O. V. Theory and Practice of X-ray Fluorescence Analysis: Guide for students. — Nizhny Novgorod: N. I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 2012. — 57 p. [in Russian].
- Namestnikova A. A., Goncharenko G. A., Tikhova T. Yu. Analysis of Copper Alloys by Methods of X-ray Fluorescence and Emission Spectroscopy in the JSC “Severstal” / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2006. Vol. 72. N 1. P. 21 – 23 [in Russian].
- Betenekov N. D., Denisov E. I., Puzako V. D. Elements of Radiometry and Spectrometry of Ionizing Elements: Guide for Students. — Yekaterinburg: Izd. UGTU, 2004. — 65 p. [in Russian].
- Ivanov A. N. Diffraction Methods of Materials Research. Compendium of Lectures. — Moscow: Moscow Institute of Steel and Alloys, 2008. 99 p. [in Russian].
- Shendrik R. Yu. Methods of Experimental Condensed Matter Physics. Part 3. Introduction to the Physics of Scintillators. — Irkutsk: Irkutsk State University, 2013. — 110 p. [in Russian].
- Smagunova O. N., Karpukova O. M. Methods of Mathematical Statistics in Analytical Chemistry. — Rostov-on-Don: Feniks, 2012. — 346 p. [in Russian].
- Mamikonyan S. V. Equipment and Methods of Fluorescent X-ray Radiometric Analysis. — Moscow: Atomizdat, 1976. — 280 p. [in Russian].
- Goldstein J., Newbury D., Joy D., et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 3<sup>rd</sup> edition. — Kluwer Academic, 2003. — 689 p.
- Proc. of Sixth Annual Seminar “Spectrometric Analysis. Equipment and Data Processing by PC”. November 22 – 26, 1999 / Karpenko A. Ya. (ed.). — Obninsk: GCIPK, 2000. — 112 p. [in Russian].
- MP-242-1691–2013. Method of verification. X-Ray Fluorescence Spectrometers ARL 9800, ARL 9900, ARL Advant’X. — St. Petersburg: D. I. Mendeleev VNIIM, 2013. 7 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-73-78

## АЛГОРИТМЫ КЛАССИФИКАЦИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОМЫШЛЕННО ПРОИЗВОДИМЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

© Дмитрий Валерьевич Юновидов<sup>1,2</sup>, Валерий Васильевич Соколов<sup>1,2</sup>, Алексей Сергеевич Бахвалов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Череповецкий государственный университет, г. Череповец, Россия; e-mail: Dm.Yunovidov@gmail.com

<sup>2</sup> АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова» (АО «НИУИФ»), г. Череповец, Россия.

<sup>3</sup> АО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург, Россия.

*Статья поступила 13 июня 2018 г. Поступила после доработки 14 ноября 2018 г.  
Принята к публикации 20 декабря 2018 г.*

Проведено сравнение различных алгоритмов классификации для динамического описания качества промышленно производимых минеральных удобрений. Проанализировано пять брендов удобрений (NPK 16-16-8, NP(S) 12-40(10), NPK(S) 4-30-15(16), NPK(S) 0-20-20(5), МАФ (NP) 12-52). Сбор данных осуществляли с использованием визуального оптического и рентгенофлуоресцентного методов контроля. Описан способ выделения характеристических свойств промышленно производимых минеральных удобрений с построением матрицы «объекты-признаки». Приведены оценки качества определения физико-химических параметров удобрений (содержания N, P, K и общего содержания S, типа крупности запрессованных частиц и наличия предварительной сушки). Показана процедура нахождения оптимальных параметров каждого из исследованных алгоритмов классификации. Работа алгоритмов оценена с использованием F-меры (гармоническое среднее точности и полноты классификации). Обучение алгоритмов классификации и оценку качества их работы проводили по стратегии кросс-валидации на 10 наборах данных (фолдах) с отложенной выборкой (30 % от общего объема данных). Итоговое значение метрики качества рассчитывали как среднее по всем классам. Описано использование процедуры проекции на две главные компоненты для информативного представления исследуемых объектов на плоскости. В результате предложен комбинированный метод анализа для автоматизированного и информативного исследования производимой продукции.

**Ключевые слова:** многомерная классификация; проекция на главные компоненты; качество работы алгоритмов; энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ; визуальный оптический контроль поверхности.

## CLASSIFICATION ALGORITHMS FOR QUALITY CONTROL OF INDUSTRIALLY MANUFACTURED MINERAL FERTILIZERS

© Dmitry V. Yunovidov<sup>1,2</sup>, Valery V. Sokolov<sup>1,2</sup>, Aleksey S. Bakhvalov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Cherepovets State University, Cherepovets, Russia; e-mail: Dm.Yunovidov@gmail.com

<sup>2</sup> JSC “The Research Institute for Fertilizers and Insectofungicides” (JSC “NIUIF”), Cherepovets, Russia.

<sup>3</sup> JSC “Science Instruments”, St. Petersburg, Russia.

*Received June 13, 2018. Revised November 14, 2018. Accepted December 20, 2018.*

A comparison of different classification algorithms for dynamic description of the quality of industrially produced mineral fertilizers is presented. Five brands of fertilizers (NPK 16-16-8, NP(S) 12-40 (10), NPK(S) 4-30-15 (16), NPK(S) 0-20-20 (5), MAP (NP) 12-52) were analyzed using optical and X-ray fluorescence methods of control. A method of identifying the characteristic features of industrially produced mineral fertilizers using constructed “objects-characteristics” data array is described. Estimates of the quality of determination of physicochemical parameters of fertilizers (the content of N, P, K and total content of S, types of the particle size of the press-fitted granules and the pre-drying conditions) are given. The procedure of choosing optimal parameters for each considered classification algorithm is shown. The algorithms were estimated using the F-measure (harmonic mean of “precision” and “recall” of classifier). The training of the classification algorithms and assessment of the quality of their “work” were carried out according to the cross-validation strategy on 10 data sets (folds) with a delayed test (30% of the total data volume). The total value of the quality metric was calculated as the average for all classes. The use of the principal component analysis for informative representation of the studied objects on the plane is de-

scribed. Finally, a combined method of analysis for automated and informative study of industrial products was proposed.

**Keywords:** multidimensional classification; principal component analysis; quality of algorithm; energy dispersive X-ray fluorescence analysis; visual optical control of the surface.

Современная промышленность минеральных удобрений постоянно стремится к упрощению и автоматизации контроля качества выпускаемой продукции [1, 2]. Производство нуждается в экспрессной и информативной системе контроля и сортировки готовой продукции как единого целого, объединяя физические и химические свойства в одно понятие — качество [3]. Для этой цели хорошо подходит метод энергодисперсионного (ЭД) рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) за счет своей информативности, экспрессности и многоэлементности [4 – 7]. Несмотря на широкую распространенность методов многомерного анализа свойств различных объектов [3, 8 – 11], в промышленности минеральных удобрений данные подходы используют нечасто. В настоящей работе предложена программно-аппаратная установка, объединяющая ЭД РФА и оптическое распознавание поверхности исследуемых объектов, для сбора физико-химических параметров сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений. На основании полученных данных построена матрица «объекты-признаки» и исследована работа различных алгоритмов многомерной классификации для мониторинга качества производимых удобрений и качества их пробоподготовки для рентгенофлуоресцентного анализа по таким параметрам, как содержание N, P, K и общей S, тип крупности запрессованных частиц и наличие предварительной сушки удобрений. Дополнительно изучена возможность непрямого определения азота с помощью предложенного подхода.

*Методы и объекты исследования.* Объектом исследования являются пять брендов сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений с известным содержанием питательных элементов и серы (NPK 16-16-8, NP(S) 12-40(10), NPK(S) 4-30-15(16), NPK(S) 0-20-20(5), МАФ (NP) 12-52). Так, тип удобрения отражает наличие тех или иных макро- и микрокомпонентов (например, NP(S + S) + Zn содержит общую и элементную серу и цинк). Марка удобрения отражает содержание компонентов, указанных в типе (12-40(6 + 3) + 1). Бренд удобрения подразумевает тип и марку (например, NPK 16-16-8). В отечественной литературе синонимом бренда часто выступает понятие марки. Предложенная система сбора данных на основе комбинации ЭД РФА и оптического распознавания поверхности может работать как в промышленных, так и в лабораторных

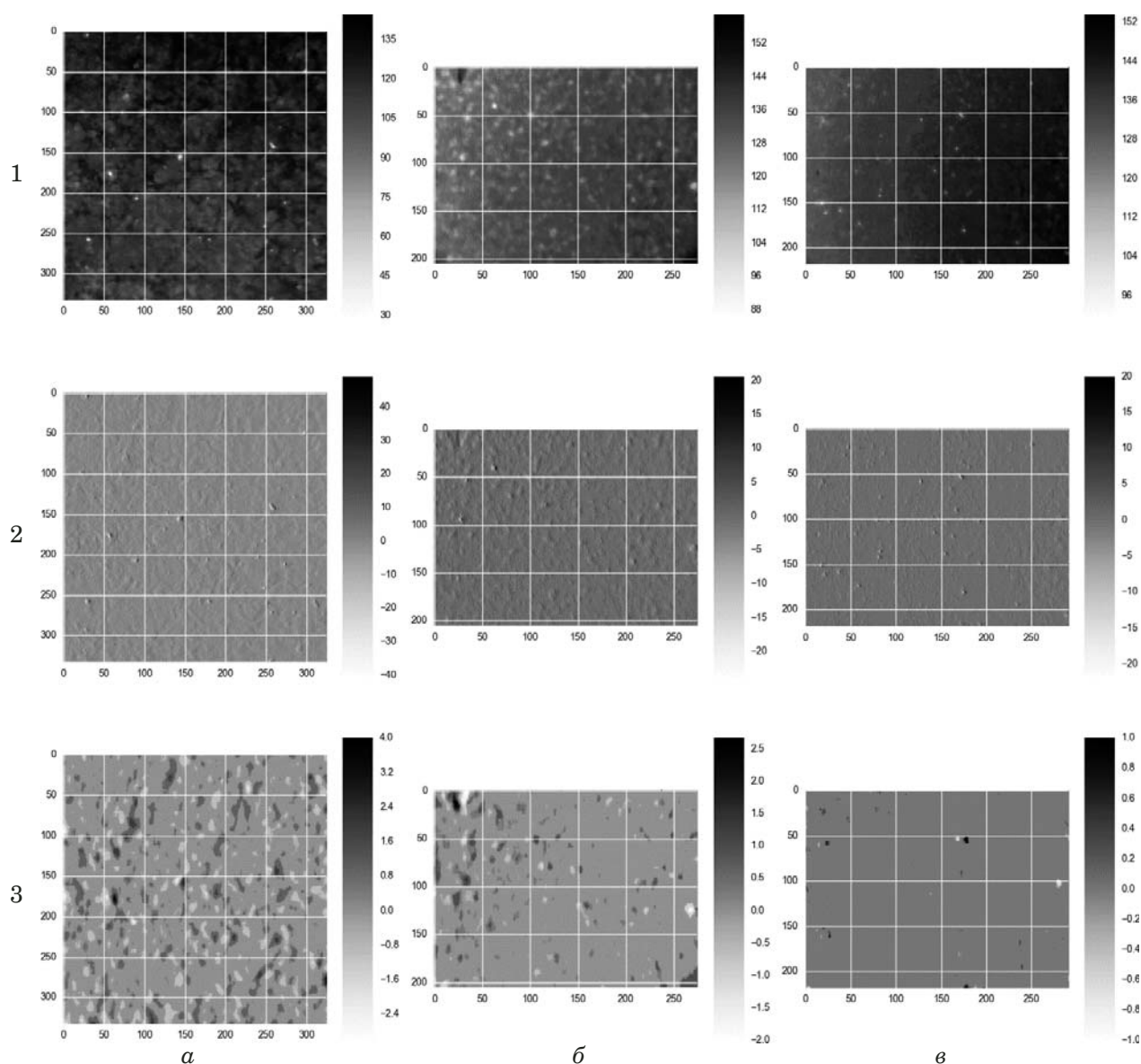
условиях и требует определенной подготовки пробы к анализу. Каждую пробу готовили в виде «сэндвич-структуры»: прессовали на подложке из борной кислоты для трех типов крупности частиц: гранулы, порошок фракции менее 500 мкм и порошок фракции менее 100 мкм. Часть навесок порошковых проб удобрений до прессования сушили при 60° С до постоянной массы. Исследовали также гранулы, насыпанные в кювету с лавсановым дном (толщина дна кюветы — 4 мкм). Все полученные данные (изображения и спектры) заносили в общую матрицу данных «объекты-признаки». Согласно параметрам контроля технологического производства, желательно, чтобы время анализа не превышало 15 мин. Предложенный способ пробоподготовки удовлетворяет данному требованию.

Каждую пробу анализировали с использованием ЭД рентгенофлуоресцентного спектрометра «РЕАН», производства АО «Научные приборы» с молибденовой трубкой (25 кэВ, 100 мкА, 50 с) и делали фотографию поверхности. По фотографии рассчитывали среднюю яркость, количество и площадь определенных аномалий с использованием собственного алгоритма распознавания [11] (рис. 1).

Из полученных спектров извлекали информацию об интенсивности характеристических линий всех обнаруженных элементов (в общем случае присутствовали Si, P, S, K, Cl, Ca, Fe, Sr), интенсивности когерентного и некогерентного рассеяния трубки и площади базовой линии. Для проведения дальнейшего статистического анализа строили матрицу «объекты-признаки» размером порядка 272 × 25.

В работе использовали различные методы многомерной классификации. Для каждого метода находили оптимальные параметры работы с использованием «перебора по сетке» (табл. 1). Все описанные подходы реализованы на языке программирования Python 2.7 [11].

Классификация используется для информативного отслеживания качества выпускаемого продукта и его пробоподготовки. Данная информация особенно актуальна при контроле перехода производства с одного бренда удобрений на другой. Точная и воспроизводимая классификация обеспечивает быстрый и информативный вывод о качестве исследуемой пробы. Для срав-



**Рис. 1.** Пример работы алгоритма: *а* — запрессованные гранулы; *б* — запрессованный порошок <500 мкм; *в* — запрессованный порошок <100 мкм (в 1-м ряду — исходные черно-белые изображения поверхности, во 2-м ряду — поверхность после дифференцирования, в 3-м ряду — карта поверхности после сглаживания медианным фильтром с аномалиями — областями высокой и низкой интенсивности пикселей)

нения различных алгоритмов классификации использовали Ф-метрику качества (табл. 2).

Точность, полноту и Ф-меру рассчитывают по формулам:

$$\text{Точность}(a, X) = \frac{\text{ВП}}{\text{ВП} + \text{НП}}, \quad (1)$$

$$\text{Полнота}(a, X) = \frac{\text{ВП}}{\text{ВП} + \text{НО}}, \quad (2)$$

$$\Phi = \frac{2 \times \text{Точность} \times \text{Полнота}}{\text{Точность} + \text{Полнота}}. \quad (3)$$

Обучение алгоритмов классификации и оценку качества их работы проводили по стратегии

кросс-валидации на 10 наборах данных (фолдах) с отложенной выборкой (30 % от общего объема данных). Итоговое значение метрики качества рассчитывали как среднее по всем классам.

Отдельно стоит отметить минимальную подготовку данных: классы разбалансированы и данные не стандартизованы.

Для информативного обобщенного представления всех исследуемых объектов использовали программную свертку всех признаков каждого из объектов в пространство двух координат (двух главных компонент). Использовали линейный метод проекции дисперсии на две главные компоненты (РСА). Для качественной работы метода данные предварительно стандартизовали на среднее и дисперсию (Z-преобразование). Коли-

чество главных компонент обусловлено дальнейшим представлением общей картины в наиболее понятной и интерпретируемой форме — на плоскости (каждая компонента использована как соответствующая координата).

**Результаты и обсуждение.** Проанализировано пять типов удобрений с известным содержанием питательных элементов и серы (NPK 16-16-8, NP(S) 12-40(10), NPK(S) 4-30-15(16), NPK(S) 0-20-20(5), МАФ (NP) 12-52). С исполь-

зованием полученной информации создана единая база данных «объекты-признаки» и проведена классификации объектов по основным показателям качества (табл. 3). Для построения регрессионных уравнений использовали сведения о содержании исследуемых элементов в удобрениях. В случае NP(S + S) + Zn удобрения исследовали общее содержание серы (особенность выбранного метода анализа). Полученные данные размещены в открытом доступе [11].

**Таблица 1.** Алгоритмы обработки данных и их параметры

| Алгоритм                                                                | Параметр                                                         | Значение параметра                       |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Линейный классификатор с градиентным спуском                            | Функция потерь (loss)                                            | hinge, log, squared_loss, modified_huber |
|                                                                         | Количество итераций градиентного спуска (n_iter)                 | 1000 – 15 000                            |
| Линейный классификатор с градиентным спуском с L1 или L2 регуляризацией | loss                                                             | hinge, log, squared_loss, modified_huber |
|                                                                         | n_iter                                                           | 1000 – 15 000                            |
|                                                                         | Коэффициент перед регуляризацией (alpha)                         | 0,0001 – 1                               |
| Классификатор «Случайного Леса»                                         | Количество решающих деревьев (n_estimators)                      | 2 – 100                                  |
|                                                                         | Ограничение на максимальное количество свойств (max_features)    | None, sqrt, log2                         |
|                                                                         | Ограничение на максимальную глубину решающего дерева (max_depth) | None, 2 – 13                             |
|                                                                         | Бутстрап (bootstrap)                                             | True, False                              |
|                                                                         | Балансировка классов (class_weight)                              | Balanced, None                           |

**Таблица 2.** Тип классификационных ошибок

| Решение алгоритма на наборе данных X, $a(X)$  | Истинные значения для набора данных y |                                      |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
|                                               | 1 (принадлежат к данному классу)      | -1 (не принадлежат к данному классу) |
| 1 (положительное — отнесено к верному классу) | верное положительное (ВП)             | неверное положительное (НП)          |
| -1 (отрицательное — не отнесено)              | неверное отрицательное (НО)           | верное отрицательное (ВО)            |

**Таблица 3.** Качество классификации

| Диапазон значений                                                                        | Содержание, % масс. |             |            |            | Тип крупности*              | Влага**   |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------|------------|------------|-----------------------------|-----------|
|                                                                                          | N                   | P           | K          | S общая    |                             |           |
|                                                                                          | [0; 16]             | [15; 52]    | [0; 20]    | [0; 20]    |                             | [0; 1]    |
| <b>Ф-мера, % (СКО, %)***</b>                                                             |                     |             |            |            |                             |           |
| Линейная                                                                                 | 99,8 (0,7)          | 99 (2)      | 99 (2)     | 98 (3)     | 55 (7)                      | 60 (9)    |
| Линейная с L1                                                                            | 99,8 (0,7)          | 99 (2)      | 99 (2)     | 98 (3)     | 56 (5)                      | 65 (5)    |
| Линейная с L2                                                                            | 99 (1)              | 99 (2)      | 99 (2)     | 96 (4)     | 35 (11)                     | 51 (10)   |
| «Случайный Лес»                                                                          | 100 (—)****         | 100 (—)**** | 99,8 (0,6) | 99 (3)     | 98 (2)                      | 74 (6)    |
| <b>Наиболее важный признак для алгоритма «Случайного Леса» (% объясненной дисперсии)</b> |                     |             |            |            |                             |           |
|                                                                                          | Cl (15,50)          | Ca (14,77)  | K (19,95)  | Ca (26,12) | Количество аномалий (25,28) | P (26,69) |

\* Гранулы, таблетки запрессованных гранул и порошков фракции менее 500 мкм и менее 100 мкм.

\*\* Бинарное свойство: 0 — отсутствие предварительного высушивания удобрений, 1 — предварительное высушивание до постоянной массы при 60 °С.

\*\*\* Среднеквадратическое отклонение Ф-меры при оценке по стратегии кросс-валидации.

\*\*\*\* На всех десяти отложенных выборках при кросс-валидации выпадало 100 % для всех классов, и СКО не оценивали.

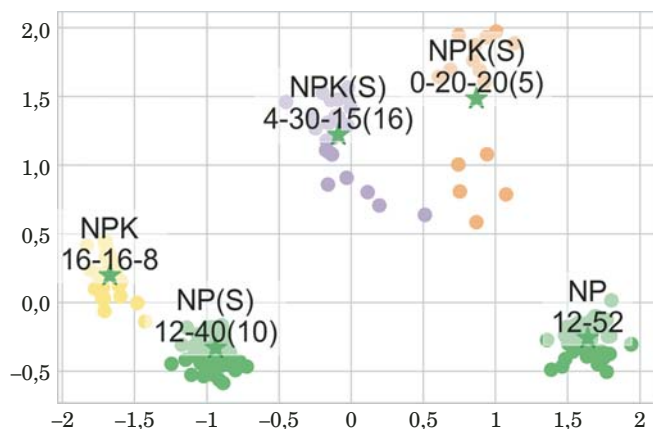
Полученные результаты по выбранным метрикам качества говорят о высоком качестве проведенной классификации (Ф-мера больше 96 %). Более того, созданная база данных позволяет проводить автоматическое распознавание бракованной продукции, обеспечивая более эффективный переход производства с изготовления одного бренда удобрений на другой. Так, с использованием проекции на две главные компоненты по всей совокупности выделенных свойств построена карта всех исследованных удобрений (рис. 2).

Проекция на главные компоненты является очень информативным и полезным методом анализа исследуемых объектов. Так, используя например, евклидову метрику для определения расстояния между новым исследуемым объектом и центрами соответствующих классов, можно количественно оценить близость их свойств (а значит, и качества как единого понятия).

Интересно заметить, что исходные свойства удобрений являются «хорошими» данными (т.е. они содержат мало шумов и хорошо разделимы по классам — имеют явно выраженные свойства для классификации). Стоит также отметить, что для классификации по химическому составу интенсивности линий определяемых элементов зачастую оказываются не так значимы, как интенсивности линий более тяжелых атомов. Это обусловлено сложным составом матрицы исследуемых удобрений, различием их типов и широким диапазоном определяемых содержаний компонентов. При учете матричных влияний классификатор настраивается на наиболее значимо влияющие элементы — обладающие большим коэффициентом поглощения рентгеновского излучения или являющиеся показателями технологического процесса (как, например, кремний или кальций). Тем самым удается нивелировать матричное влияние и обеспечить универсальность классификации для широкого круга объектов, в том числе, произведенных на разных предприятиях по разным технологическим схемам.

В результате были достигнуты необходимые показатели работы алгоритмов по выбранным метрикам качества без предварительной обработки данных (более 96 % по Ф-мере). Наилучший результат показал алгоритм «Случайного Леса», что вполне ожидаемо, поскольку алгоритм является нелинейным и достаточно устойчив к качеству данных и наличию выбросов. Поэтому даже на таких неявных и зашумленных данных, как содержание влаги в удобрениях (обычно не более 1,5 % масс.), «Случайный Лес» показывает высокие результаты (более 70 % по Ф-мере на необработанных данных).

Как следует из представленных данных (см. табл. 3), исследованные алгоритмы позволяют



**Рис. 2.** Проекция дисперсий свойств на две главные компоненты (отложены по осям) для всех исследованных объектов

косвенно определить содержание азота и наличие предварительной сушки удобрений методом ЭД РФА. Хотя точность подхода не оценивали внутри одного класса удобрений, полученные результаты важны для информативного представления промышленных процессов и классификации удобрений по типу, марке и качеству пробоподготовки к РФА (наличие влаги оказывает влияние на качество определения легких элементов).

Таким образом, предложенный комбинированный метод анализа включает ЭД РФА, визуальное оптическое исследование поверхности, собственный алгоритм распознавания изображения и автоматическую многомерную классификацию данных. Разработанная техника позволяет проводить быстрый, дешевый и чрезвычайно информативный анализ промышленно выпускаемой продукции. Использование разработанной схемы обеспечивает экономию ресурсов промышленного комплекса и расширяет область применения ЭД РФА, позволяя определять азот и наличие предварительной сушки минеральных удобрений. Показано, что алгоритм «Случайного Леса», как правило, является более точным и полным при использовании на необработанных данных. Все предложенные алгоритмы и подходы автоматизированы и обеспечивают быструю оценку качества промышленно выпускаемой продукции и ее пробоподготовки. Рассмотренные методы обеспечивают универсальный контроль выбранных параметров качества в широких диапазонах определяемых свойств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Remes A., Saloheimo K., Jämsä-Jounela S. L. Effect of speed and accuracy of on-line elemental analysis on flotation control performance / Miner. Eng. 2007. Vol. 20. N 11. P. 1055 – 1066.

2. Юновидов Д. В., Соколов В. В., Бахвалова Е. В., Донских В. А. Разработка стандартного образца апатитового концентрата. Эффективный контроль однородности с помощью рентгенофлуоресцентных методов анализа / ГИАБ. 2016. № 7. С. 131 – 144.
3. Offroy M., Duponchel L. Topological data analysis: a promising big data exploration tool in biology, analytical chemistry and physical chemistry / Anal. Chim. Acta. 2016. Vol. 910. N 3. P 1 – 11.
4. Sharma A. et al. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH) / Geoderma. 2014. Vol. 232 – 234. P 141 – 147.
5. Юновидов Д. В., Соколов В. В., Бахвалов А. С. Метод оценки влияния стадий пробоподготовки NPKS удобрений на результаты рентгенофлуоресцентного анализа по спектру пробы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 9. С. 15 – 21.
6. Angeyo K. H. et al. Feasibility for direct rapid energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and scattering analysis of complex matrix liquids by partial least squares / Appl. Radiat. Isot. 2012. Vol. 70. N 11. P 2596 – 2601.
7. Bueno Guerra M. B. et al. Comparison of analytical performance of benchtop and handheld energy dispersive X-ray fluorescence systems for the direct analysis of plant materials / J. Anal. At. Spectrom. 2014. Vol. 29. N 9. P 1667 – 1674.
8. Moran K. Big Data in Chemical Toxicity Research: The Use of High-Throughput Screening Assays To Identify Potential Toxicants / Chem. Res. Toxicol. 2014. Vol. 27. N 10. P. 1643 – 1651.
9. Kaniu M. I. et al. Energy dispersive X-ray fluorescence and scattering assessment of soil quality via partial least squares and artificial neural networks analytical modeling approaches / Talanta. 2012. Vol. 98. P. 236 – 240.
10. Kunz M. R., Kalivas J. H., Andries E. Model updating for spectral calibration maintenance and transfer using 1-norm variants of tikhonov regularization / Anal. Chem. 2010. Vol. 82. N 9. P 3642 – 3649.
11. <https://github.com/DimYun/DSpectra> (дата обращения 13.06.2018).
- tion control performance / Miner. Eng. 2007. Vol. 20. N 11. P. 1055 – 1066.
2. Yunovidov D. V., Sokolov V. V., Bakhvalov A. S., Don-skikh V. A. Develop of reference sample of apatite concentrate. The effective control of homogeneity with X-ray fluorescence / GИAB. 2016. Vol. 7. P. 131 – 144 [in Russian].
3. Offroy M., Duponchel L. Topological data analysis: a promising big data exploration tool in biology, analytical chemistry and physical chemistry / Anal. Chim. Acta. 2016. Vol. 910. N 3. P 1 – 11.
4. Sharma A. et al. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH) / Geoderma. 2014. Vol. 232 – 234. P 141 – 147.
5. Yunovidov D. V., Sokolov V. V., Bakhvalov A. S. The Use of the Sample Spectrum for Assessing the Impact of Different Stages of the NPKS Fertilizer Preparation on the Results of X-Ray Fluorescence Analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 9. P. 15 – 21 [in Russian].
6. Angeyo K. H. et al. Feasibility for direct rapid energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and scattering analysis of complex matrix liquids by partial least squares / Appl. Radiat. Isot. 2012. Vol. 70. N 11. P 2596 – 2601.
7. Bueno Guerra M. B. et al. Comparison of analytical performance of benchtop and handheld energy dispersive X-ray fluorescence systems for the direct analysis of plant materials / J. Anal. At. Spectrom. 2014. Vol. 29. N 9. P 1667 – 1674.
8. Moran K. Big Data in Chemical Toxicity Research: The Use of High-Throughput Screening Assays To Identify Potential Toxicants / Chem. Res. Toxicol. 2014. Vol. 27. N 10. P. 1643 – 1651.
9. Kaniu M. I. et al. Energy dispersive X-ray fluorescence and scattering assessment of soil quality via partial least squares and artificial neural networks analytical modeling approaches / Talanta. 2012. Vol. 98. P. 236 – 240.
10. Kunz M. R., Kalivas J. H., Andries E. Model updating for spectral calibration maintenance and transfer using 1-norm variants of tikhonov regularization / Anal. Chem. 2010. Vol. 82. N 9. P. 3642 – 3649.
11. <https://github.com/DimYun/DSpectra> (accessed June 13, 2018).

## REFERENCES