

№3

2019
Том 85

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

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 «Заводская лаборатория.
Диагностика материалов» включен
в список изданий, рекомендованных
ВАК при защите кандидатских
и докторских диссертаций.

Учредитель

© ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2019

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

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 21.03.2019
Формат 60 × 88 ¹/₈.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Куликова И. М., Набелкин О. А.** Определение легких элементов С, N, О в различных минералах и синтетических соединениях методом рентгено-спектрального микроанализа. 5
- Морев А. А., Виноградова О. В.** Определение макро- и микроэлементов в молочных, мясных, рыбных продуктах питания методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. 14
- Вячеславов А. В., Цепкова В. В., Титова А. Д., Рыбин Д. С., Ермолаева Т. Н.** Разработка методики анализа вольфрамсодержащего шлама методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. 20

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Труханович Т. Ю., Лунькова М. Х., Паутова Н. Н.** Исследование гранулометрического состава и содержания железа в смазке для сухого волочения проволоки в процессе ее эксплуатации. 26
- Андронов И. Н., Савич В. Л.** Исследование деформированного состояния стальных пластин малой толщины с использованием коэрцитиметрического метода. 31
- Скорняков Л. Г., Дёмин А. В., Денисова О. В.** Методики обработки результатов измерения спектров интенсивности источников излучения спектрофотометра СФ-56. 36

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Петухов А. Н., Киселев Ф. Д.** Диагностика эксплуатационных разрушений турбинных лопаток авиационных двигателей. 41
- Бутусова Е. Н., Мишакин В. В.** Исследование коррозионного растрескивания под напряжением малоуглеродистых низколегированных сталей вихретоковым методом. 52
- Кирилин С. Г., Семенчиков В. В.** Модернизация установки «ИМАШ 20-78» путем применения компьютерной системы управления испытаниями и обработки полученных результатов. 59

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Скибицкий Н. В.** Решение задачи аналитического описания статических характеристик в условиях интервальной неопределенности. 64
- Филаретов Г. Ф., Червова А. А.** Последовательный алгоритм обнаружения момента изменения дисперсии временного ряда. 75

Редакционная коллегия:

Главный редактор

КАРПОВ Юрий Александрович,
академик РАН, ИОНХ РАН
им. Н. С. Курнакова, Москва

БАРИНОВ Сергей Миронович,
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

БЕРТО Филиппо,
профессор Норвежского университета
науки и технологии, Норвегия, Тронхейм

БУБЛИК Владимир Тимофеевич,
профессор докт. физ.-мат. наук, МИСиС,
Москва

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

ДЕДОВ Алексей Георгиевич,
акад. РАН, РГУНИГ им. И. М. Губкина,
Москва

ЖУКОВА Валентина Анатольевна,
профессор Университета страны басков,
Испания, Сан-Себастьян

ЗОЛОТОВ Юрий Александрович,
академик РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова,
Москва

ИСАЕВ Лев Константинович,
докт. техн. наук, ВНИИМС, Москва

КАЗАРЯН Сергей Гургенович,
профессор Лондонского имперского
колледжа, Великобритания, Лондон

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета,
ЮАР, Претория

КЛЮЕВ Владимир Владимирович,
академик РАН,
ЗАО НИИМ МНПО «Спектр»

КОЖАК Дражан,
профессор Университета имени Йосипа
Юрая Штросмайера, Хорватия, Осиек

КУСЕЛЬМАН Илья,
докт. техн. наук, Израиль, Модиин

МАТВИЕНКО Юрий Григорьевич,
профессор докт. техн. наук,
Институт машиноведения
им. А. А. Благонравова РАН, Москва

МАТЮНИН Вячеслав Михайлович,
профессор докт. техн. наук,
Национальный исследовательский
университет «МЭИ», Москва

МАХУТОВ Николай Андреевич,
чл.-корр. РАН, Институт машиноведения
им. А. А. Благонравова РАН, Москва

МОРОЗОВ Евгений Михайлович,
профессор докт. техн. наук,
Московский инженерно-физический
институт (МИФИ), Москва

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселоны, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,
чл.-корр. РАН, Институт проблем
управления им. В. А. Трапезникова РАН,
Москва

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

ОРЛОВ Александр Иванович,
профессор докт. техн. наук, докт. экон.
наук, МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва

ШПИГУН Олег Алексеевич,
чл.-корр. РАН,
МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

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

№3 2019
VOL. 85

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

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia,
"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnosticska materialov"

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.

Founder

© JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL", 2019

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

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 21.03.2019
Format 60 × 88 1/8.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

CONTENTS

SUBSTANCES ANALYSIS

- Kulikova I. M., Nabelkin O. A.** Determination of light elements C, N, O in various minerals and synthetic compounds using X-ray microanalysis 5
- Morev A. A., Vinogradova O. V.** Determination of macro- and microelements in dairy, meat, and fish food products using microwave plasma — atomic emission spectroscopy 14
- Vyacheslavov A. V., Tsepikova V. V., Titova A. D., Rybin D. S., Ermolae-va T. N.** Development of a technique for analysis of tungsten-containing sludge using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) 20

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Truhanovich T. Yu., Lunkova M. H., Pautova N. N.** Study of the granulometric composition and iron content in the dry wire drawing grease during operation 26
- Andronov I. N., Savich V. L.** Study of the strained state of steel plates of small thickness using coercimetry. 31
- Skornyakov L. G., Dyomin A. V., Denisova O. V.** Approximation methods used for processing measurements of the intensity spectra of radiation sources of SF-56 spectrophotometers 36

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Petukhov A. N., Kiselev F. D.** Diagnostics of the operational damage to the turbine blades of aircraft engines 41
- Butusova E. N., Mishakin V. V.** Study of the stress corrosion cracking of low-carbon low-alloy steels using the eddy current method 52
- Kirilin S. G., Semenychev V. V.** Upgrading of "IMASh 20-78" unit with a computerized test management system and data processing 59

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Skibitskiy N. V.** Solving the problem of analytical description of static characteristics in conditions of interval uncertainty 64
- Filaretov G. F., Chervova A. A.** Sequential algorithm for detecting changes in the variance of time series 75

Editorial Board:

Editor-in-chief

KARPOV Yuri A.,

Academician of RAS, Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: karpov-yury@yandex.ru

BARINOV Sergey M.,

Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

BERTO Filippo,

Prof., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norge

BUBLIK Vladimir T.,

Prof., National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia

GRIGOROVICH Konstantin V.,

Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

DEDOV Alexey G.,

Academician of RAS, Gubkin Russian State Oil and Gas University, Moscow, Russia

ZHUKOVA Valentina A.,

Prof., University of the Basque Country, San Sebastian, Spain

ZOLOTOV Yuri A.,

Academician of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia

ISAEV Lev K.,

Doctor of Technical Sciences, All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia; e-mail: isaev-vm@vniims.ru

KAZARIAN Sergei G.,

Prof., Imperial College London, London, UK

KATSKOV Dmitry A.,

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

KLYUEV Vladimir V.,

Academician of RAS, Scientific Research Introscopy Institute "SPEKTR," Moscow, Russia

KOŽAKH Dražan,

Prof., J. J. Strossmayer University of Osijek, Croatia

KUSELMAN Ilya,

Independent Consultant on Metrology, Modiin, Israel

MATVIENKO Yuri G.,

Prof., Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

MATYUNIN Vyacheslav M.,

Prof., National Research "Moscow Power Engineering Institute," Moscow, Russia

MAKHUTOV Nikolay A.,

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

MOROZOV Evgeny M.,

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

MURAVIEV Dmitri N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

Corresponding member of RAS, V. A. Trapeznikov Institute of Control Sciences, Moscow, Russia; e-mail: novikov@ipu.ru

NOSOVA Marina E.

Deputy Editor-in Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

SHPIGUN Oleg A.,

corresponding member of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia; e-mail: shpigun@igic.ras.ru

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: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-5-13>**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С, N, O В РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛАХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА**© **Инна Михайловна Куликова, Олег Анатольевич Набелкин***Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ФГБУ ИМГРЭ), Москва, Россия;
e-mail: kulikova@imgre.ru, *mulderfw@yandex.ru*Статья поступила 28 сентября 2018 г. Поступила после доработки 9 января 2019 г.
Принята к публикации 23 января 2019 г.*

Цель исследования — разработка методики рентгеноспектрального определения легких элементов С, N и O, совместно входящих в состав различных минералов и синтетических соединений, в том числе, ультрадисперсных алмазов, углеродных нитевидных волокон и др. Основную проблему представляло нахождение оптимальных условий возбуждения и регистрации $K\alpha$ -линий С, N, O. Использовали ускоряющее напряжение 10 кВ, достаточно высокое для того, чтобы уменьшить вклад от поверхности образцов в интенсивность линий, и в то же время позволяющее не завышать поправки на поглощение линий; ток пучка — 90 – 120 нА. Линии азота и кислорода особенно сильно поглощаются углеродом. Интенсивность фона измеряли рядом с линией. В области $K\alpha$ -линий С и O фон меняется линейно, но для кислорода — с большим наклоном. Форму непрерывного рентгеновского спектра от образца при 10 кВ в области линии азота можно аппроксимировать полиномиальной зависимостью. В анализе используется дифференциальный режим дискриминации амплитуды сигнала. Показано, что на положение и форму линии углерода влияет вид химической связи: от ковалентной (алмаз, графит) до более ионной связи с кислородом (карбонаты). Широкие в алмазе и графите $K\alpha$ -линии в карбонатах смещаются в коротковолновую область и существенно сужаются, появляется дополнительный максимум, обусловленный примешиванием волновой функции $2p$ -электронов углерода к волновым функциям $2s$ -электронов кислорода. Избежать ошибок, связанных с влиянием типа химической связи на форму спектров, позволяет анализ по интегральным интенсивностям. В некоторых случаях устойчивость образцов к воздействию электронного пучка повышается режимом раstra размером 5 – 8 мкм или перемещением образца в пределах площадки $\sim 100 \times 100$ мкм². Расчет концентраций проводили в программе PAP с использованием коэффициентов поглощения В. L. Henke. Отдельные ошибки в поправочных факторах на поглощение линий обычно исправляют подбором коэффициентов поглощения. Предел обнаружения углерода составляет 0,10 % масс., а кислорода в карбонатах — 0,39 – 0,90 % масс., в образцах, выращенных из наноалмазных коллоидов, — 0,75 % масс.

Ключевые слова: рентгеноспектральный микроанализ; углерод; кислород; азот; минералы; синтетические соединения.

DETERMINATION OF LIGHT ELEMENTS C, N, O IN VARIOUS MINERALS AND SYNTHETIC COMPOUNDS USING X-RAY MICROANALYSIS© **Inna M. Kulikova, Oleg A. Nabelkin***Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystallochemistry of Rare Elements (FGBU IMGRE), Moscow, Russia;
e-mail: kulikova@imgre.ru, *mulderfw@yandex.ru*Received September 28, 2018. Revised January 9, 2019. Accepted January 23, 2019.*

The goal of the study is developing of the methodology of X-ray microanalysis of light elements C, N and O which are jointly present in various minerals and synthetic compounds, including ultrafine diamonds, carbon filamentous fibers, etc. An accelerating voltage of 10 kV, high enough to reduce the contribution of the sample surface to the intensity of the lines, and at the same time prevent from the overestimation of the corrections for the line absorption was used. The beam current ranged within 90 – 120 nA. The lines of nitrogen and oxygen are particularly strongly absorbed by carbon. The background intensity is measured

near the line. In the region of $K\alpha$ lines of C and O, the background changes linearly, while for oxygen exhibits a large slope. The shape of continuous X-ray spectrum from the sample at 10 kV in the region of the nitrogen line can be approximated by a polynomial dependence. We used a differential mode of the amplitude discrimination of the signal. It is shown that the position and shape of the carbon line depends on the type of the chemical bond: from covalent (diamond, graphite) to a more ionic bond with oxygen (carbonates). Wide in diamond and graphite $K\alpha$ lines are shifted in carbonates to the shortwave region and substantially narrowed. An additional maximum appears due to admixing of the wave functions of $2p$ electrons of carbon to the wave functions of $2s$ electrons of oxygen. The errors related to the influence of the type of chemical bond on the shape of the spectra can be avoided by the analysis of the integrated intensities. In some cases, the resistance of the samples to the impact of the electron beam is increased by the raster mode of size 5 – 8 micron or by moving the sample within the area $\sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Calculation of the concentrations was carried out in the PAP program using B. L. Henke absorption coefficients. Some errors in the correction factors for the line absorption are usually corrected by selecting the absorption coefficients. The detection limit of carbon is 0.10 % wt. and for oxygen in carbonates it ranges within 0.39 – 0.90 % wt., whereas in the samples grown from nano-diamond colloids attains 0.75 wt. %.

Keywords: X-ray microanalysis; carbon; oxygen; nitrogen; minerals; synthetic compounds.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) различных минералов и химических соединений на легкие элементы от бора до фтора давно привлекает внимание аналитиков [1 – 6]. Разработаны методики анализа боридов, нитридов, оксидов, карбидов. Однако при анализе нитратов, карбонатов в минералогии, материаловедении и других отраслях науки возникают трудности, которые появляются и при микроанализе углеродных объектов микронных размеров, ультрадисперсных алмазов, углеродных нитевидных волокон и др. [7].

Легкие элементы (B, C, N, O, F) определяют методом РСМА по соответствующей $K\alpha$ -линии, возникающей при электронных переходах из валентных $2p$ -состояний в $1s$ -внутренние состояния. Поэтому на положение и форму линии оказывает сильное влияние химическая связь, обуславливая сдвиг максимума и изменение ширины $K\alpha$ -линии, наличие сателлитов кратной ионизации, расщепление на компоненты и т.д. Например, для бора сдвиг основного максимума линии в $\text{BN}_{\text{гекс}}$ и бораците $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ относительно ковалентного B, обусловленный увеличением эффективного заряда на атомах бора в более ионных соединениях, составляет –1,9 и –2,8 эВ соответственно [8]. В $K\alpha$ -спектрах фтора в минералах коротковолновые сателлиты кратной ионизации $KL_{\text{III}} - L_{\text{III}}^2$, находящиеся на расстоянии 5,5 эВ от основной $K\alpha$ -линии F, достигают 40 % ее интенсивности. В спектрах бора относительная интенсивность этих сателлитов (на расстоянии 8 – 12 эВ от линии B $K\alpha$) составляет 26 %. Коротковолновые сателлиты наблюдаются и в $K\alpha$ -спектрах Na и Mg.

Влияния химической связи в различных минералах могут быть настолько велики, что приводят к ошибкам в анализе, достигающим 26 % отн. [8 – 10] и более. Помимо этого, из-за больших коэффициентов поглощения $K\alpha$ -линий легких элементов в минералах, особенно для бора

(например, коэффициент поглощения кремнием линии B $K\alpha$ составляет $84\,000 \text{ см}^2/\text{г}$ [11]), и, следовательно, больших поправок на матричные эффекты повышаются требования к модели расчета концентраций и точности измерения интенсивности. Методики определения B и F в минералах давно широко и успешно применяются при микроанализе [8 – 10].

Данная работа посвящена разработке методики рентгеноспектрального определения легких элементов C, N и O, совместно входящих в состав различных минералов и синтетических соединений, в том числе ультрадисперсных алмазов. При этом необходимо было решить главную проблему — найти оптимальные условия возбуждения и регистрации $K\alpha$ -линий C, N, O. На первом этапе методика опробована при анализе карбонатов.

Приведенные ниже аналитические и технические параметры анализа получены с использованием модернизированного микроанализатора Camebax-microbeam (Франция) с волновой дисперсией.

Экспериментальные условия

Легкие элементы C, N, O определяют методом РСМА по $K\alpha$ -линиям. В качестве кристалла-анализатора использовали кристалл ODPB ($2d = 99,98 \text{ \AA}$), наклонный спектрометр с тонким полипропиленовым окном.

Выбор ускоряющего напряжения и тока. Энергия $K\alpha$ -линий C, N и O равна соответственно 277, 392,4 и 524,9 эВ. Для возбуждения рентгеновского излучения легких элементов использовали ускоряющее напряжение 10 кВ, ток пучка электронов — 90 – 120 нА. При меньшем ускоряющем напряжении вклад в интенсивность излучения дефектного поверхностного слоя образца достаточно большой. Это необходимо учитывать при анализе частиц минералов микрон-

ных размеров, когда не удастся создать хорошо отполированные поверхности зерен, особенно таких, как ультрадисперсные алмазы. С ростом ускоряющего напряжения увеличивается глубина излучающего слоя. Однако из-за больших коэффициентов поглощения (табл. 1) это приводит к росту поправок на поглощение при расчете концентраций, а иногда — к уменьшению измеренных интенсивностей линий. Наибольшие поправки на поглощение возникают при определении азота в углеродной матрице.

Выбор образцов сравнения. В качестве образцов сравнения для С, N и O используют образцы известного состава — ультрадисперсные алмазы, синтетические $\text{BN}_{\text{куб}}$ и Fe_2O_3 , упакованные в шашку из эпоксидной смолы. Чтобы исключить подзарядку образцов электронным пучком, эталоны были покрыты тонкой углеродной пленкой. Вклад этой пленки в интенсивность линии углерода контролировали по пленке на соседнем с алмазами зерне Fe_2O_3 . Образцы сравнения были проверены на устойчивость к воздействию электронного пучка в течение 200 с.

Стабильность интенсивности. Экспозиция при определении С, N и O составляла обычно 10, 100 и 30 с соответственно. Чтобы обеспечить устойчивость образцов к воздействию электронного пучка, анализ проводили в режиме раstra размером 5–10 мкм и, если размеры образца позволяли, — с перемещением образца в пределах площадки $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ (рис. 1). При больших размерах раstra угол падения пучка электронов на образец сильно отклоняется от нормали к поверхности образца.

Относительные стандартные отклонения за первые 240 с составили: для замеров в точке — 3,5 % (1), для замеров в режиме раstra размером $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ — 1,75 % (2), для замеров в режиме перемещения раstra размером $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ — 0,83 % (3). Интенсивность К α -линии углерода измеряли в первые 10 с анализа.

Интерференция линий. В табл. 1 приведены линии некоторых элементов, накладывающиеся на аналитические линии. Это линии высших порядков отражения от кристалла ODPB, поэтому при анализе используется дифференциальный режим дискриминации амплитуды сигнала. Пример такого наложения представлен на рис. 2.

Выбор подложки для образцов. Иногда при микроанализе частиц микронных размеров требуется осадить их на подложку, которая должна отвечать следующим требованиям:

- 1) проводимость подложки должна обеспечивать стекание заряда электронного пучка;
- 2) подложка не должна содержать определяемые элементы;

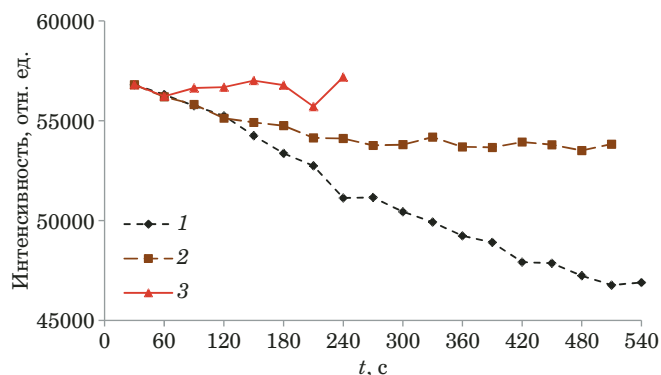


Рис. 1. Изменение интенсивности К α -линии углерода от образца, выращенного из наноалмазных коллоидов [7], при последовательных замерах: 1 — в режиме точки; 2 — в режиме раstra ($10 \times 10 \text{ мкм}^2$, увеличение $\times 2000$); 3 — в режиме раstra с перемещениями в области $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ (ускоряющее напряжение — 10 кВ, ток пучка — 90 нА, экспозиция одного замера — 30 с)

3) вблизи аналитических линий элементов подложка не должна давать рентгеновские характеристические линии даже высоких порядков отражения.

Так, удельная электропроводность индия и бериллия составляет $1,2 \cdot 10^7$ и $2,5 \cdot 10^7 \text{ См/м}$ соответственно, что на два порядка величины больше, чем у графита ($1,25 \cdot 10^5 \text{ См/м}$).

По этим признакам в качестве подложки можно использовать металлы In и Be. Следует учитывать, что поверхность этих металлов может быть слегка окислена. Установлено содержание кислорода в используемом нами In и Be — 1,3 и 3,7 % масс. соответственно.

Таблица 1. Коэффициенты поглощения $\mu(M; X \text{ К}\alpha)$ К α -линий ряда элементов X различными элементами M по данным [11], некоторые мешающие линии и образцы сравнения

Аналитическая линия X К α	Поглотитель M	$\mu(M, X \text{ К}\alpha)$, $\text{см}^2/\text{г}$	Мешающие линии, $10^{-5} \Delta \sin \theta$	Образцы сравнения
O К α	C	12 400	—	Fe_2O_3
	N	17 300		
	O	1 200		
	Ca	22 000		
	Fe	4 000		
N К α	B	15 800	Fe $L\beta_1$ II: +700	$\text{BN}_{\text{куб}}$
	C	25 500	Al К α и К β_1 IV: +1223	
	N	1 810	и -286	
	O	2 530		
	Al	13 300		
C К α	C	2 350	O К α II: +1938,	Алмаз
	N	4 220	Co $L\alpha$ III: +2566	
	O	6 040		
	Ca	6 840		

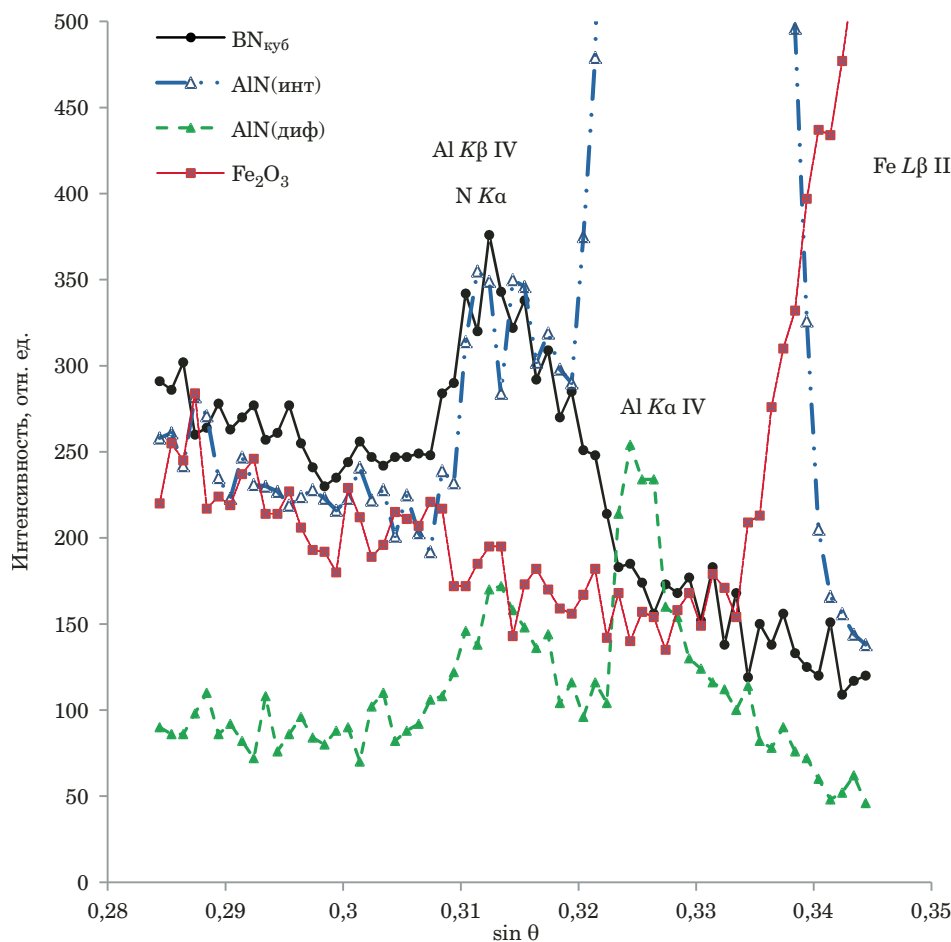


Рис. 2. Область спектра $K\alpha$ -линии азота в образцах $BN_{\text{куб}}$, AlN (в интегральном и дифференциальном режимах дискриминации сигнала) и в Fe_2O_3

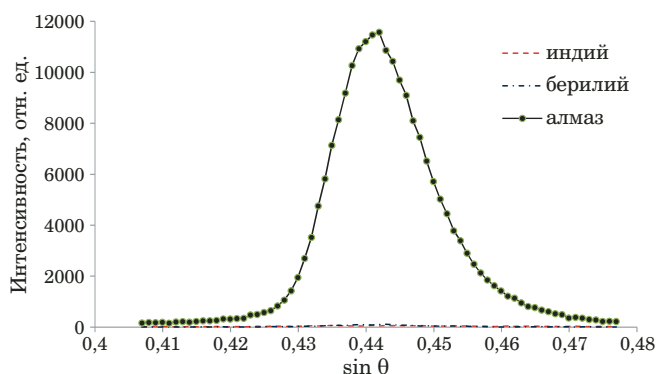


Рис. 3. Участок спектра в области линии $C K\alpha$

Определение фона. Интенсивность фона $I_{\phi\pm}$ измеряли рядом с аналитической линией с длинноволновой (отмечены «+») или коротковолновой (отмечены «-») стороны от ее максимума. В табл. 2 приведены параметры для определения интенсивности фона в максимуме аналитической линии ($I_{\phi}^{\max}$), где γ_+ , γ_- — наклон фона:

$$I_{\phi}^{\max} = \gamma_+ I_{\phi+} = \gamma_- I_{\phi-}.$$

Для углерода в области $K\alpha$ -линии $\gamma_+ = \gamma_- = 1$ (рис. 3).

Линии азота и кислорода попадают на наклонный участок непрерывного рентгеновского спектра от образца при 10 кВ (рис. 4). При этом в области линии азота в интервале точек измерения $I_{\phi+}$ и $I_{\phi-}$ фон можно аппроксимировать полиномиальной зависимостью:

$$I_{\phi} = ax^2 + b = \gamma_{\pm} I_{\phi\pm},$$

где $x = 1 - (\sin \theta - \sin \theta_{\phi-}) / (\sin \theta_{\phi+} - \sin \theta_{\phi-})$; $a = I_{\phi-} - I_{\phi+}$; $b = I_{\phi+}$, $0 \leq x \leq 1$;

$$\gamma_+ = (c - 1)x^2 + 1;$$

$$\gamma_- = [(c - 1)x^2 + 1]/c.$$

В исследованных образцах (см. рис. 4), в отличие от величин $I_{\phi\pm}$, параметр $c = I_{\phi-}/I_{\phi+}$ не зависит от материала излучателя. В области максимума линии $N K\alpha$ параметр x равен 0,479. Величины $\gamma_{\pm}$ приведены в табл. 2. При использовании подложки In фон лучше измерять с коротковолновой стороны из-за возможного наложения линии $Al K\alpha$ в IV-м порядке отражения (примесь Al) (см. табл. 2).

При определении кислорода технические ограничения микроанализатора позволили определять фон только с длинноволновой стороны и,

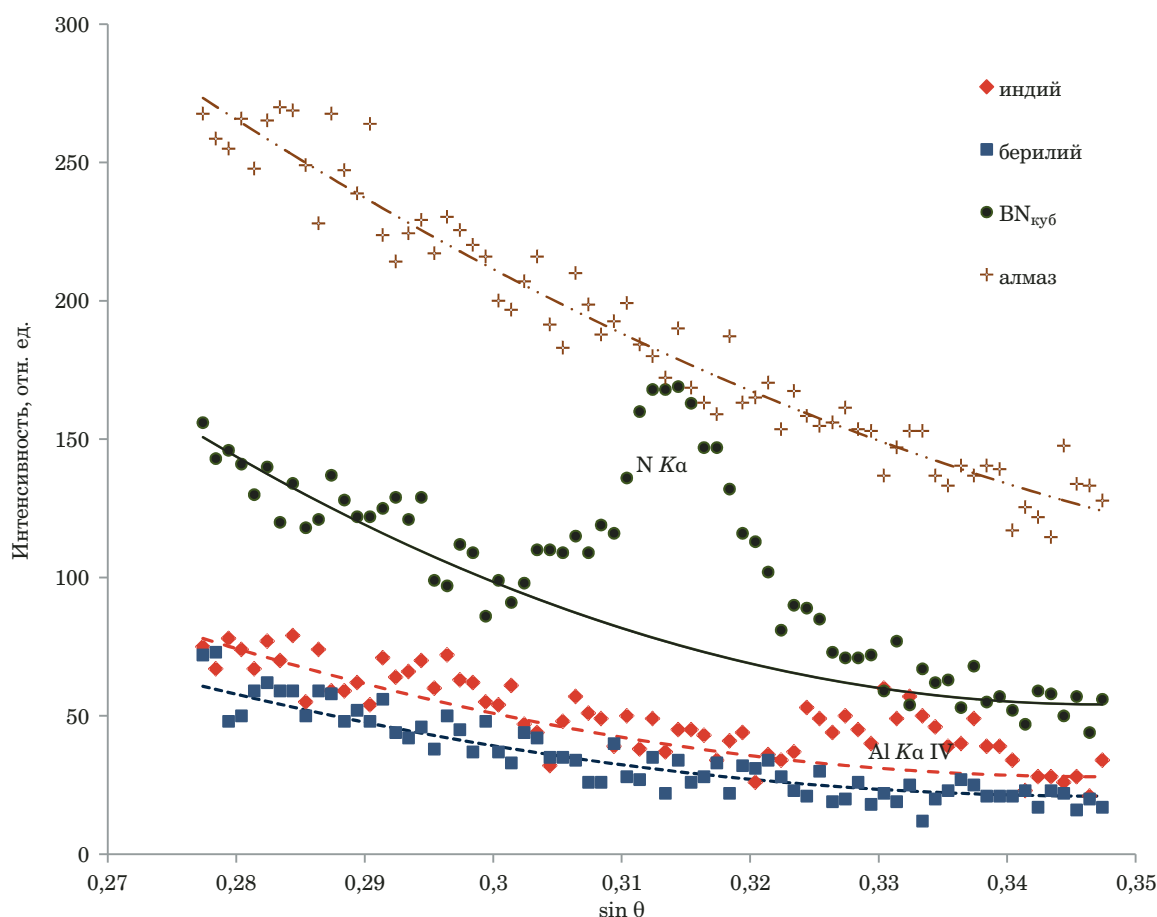


Рис. 4. Изменения интенсивности фона в области линии N Kα: экспериментальные (точки) и расчетные (линии) данные

как видно из рис. 5, интенсивность фона меняется линейно, но с большим наклоном (табл. 2).

Влияние типа химической связи на форму Kα-спектров углерода. Связь в большинстве соединений углерода имеет ярко выраженный ковалентный характер. Тип химической связи оказывает сильное влияние на форму Kα-спектров углерода — элемента с большим числом аллотропных модификаций, среди которых выделяются алмаз и графит. В алмазе атом углерода в центре тетраэдра связан четырьмя эквивалентными σ -связями, которые образуются при sp^3 -гибридизации, с атомами углерода в вершинах тетраэдра. Для графита характерна тригональная геометрия: атом углерода имеет три равноценные σ -связи, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу, которые образуются при sp^2 -гибридизации. Не участвующая в гибридизации p -орбиталь, расположенная перпендикулярно плоскости σ -связей, образует π -связи с другими атомами.

В карбонатах, минералах группы кальцита CaCO_3 , к которой относятся родохрозит MnCO_3 , сферокобальтит CoCO_3 и др., а также в группе арагонита CaCO_3 , каждая группа $(\text{CO}_3)^{2-}$ состоит из трех атомов кислорода, образующих равносто-

ронный треугольник, в центре которого расположен атом углерода.

Структура карбонатов группы доломита (доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})(\text{CO}_3)_2$, кутнагорит $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, минрекордит $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$) аналогична структуре кальцита, но вдоль каждой из тройных осей атомы Ca через один заменены атомами Mg (Mn, Fe, Zn).

Kα-спектры углерода в графите и в ультрадисперсных алмазах, полученные с помощью микроанализатора, представляют собой широкие линии одинаковой ширины (максимум A на рис. 6). В карбонатах Kα-спектр углерода смеща-

Таблица 2. Параметры для определения интенсивности фона

Аналитическая линия	Позиция максимума интенсивности $10^{-5} \cdot \sin \theta_{\text{max}}$	Позиция точек измерения фона $10^{-5} \cdot \Delta \sin \theta_{\text{ф}} \pm$	Коэффициент наклона фона $\gamma \pm$
O Kα	23 100	$I_{\text{ф}+} + 3000$	1,60
N Kα	31 341	$I_{\text{ф}-} - 3700$	0,503
		$I_{\text{ф}+} + 3400$	1,417
C Kα	44 193	$I_{\text{ф}-} - 3200$	1,0
		$I_{\text{ф}+} + 4100$	1,0

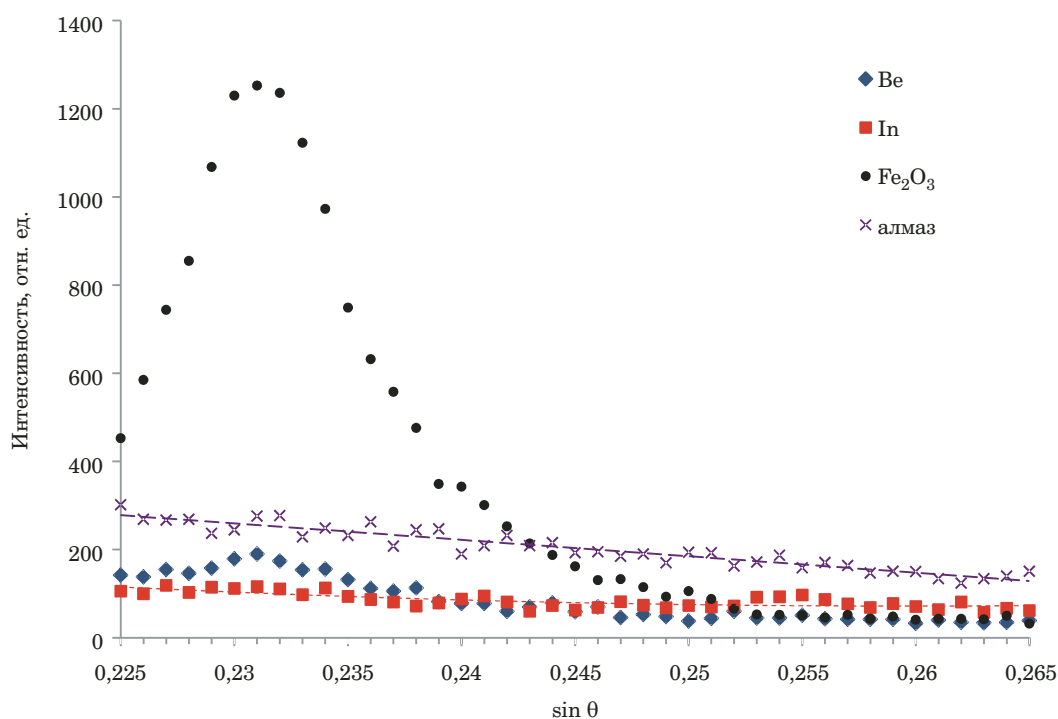


Рис. 5. Участок спектра в области линии $O\ K\alpha$ (ограничения линии с коротковолновой стороны — технические)

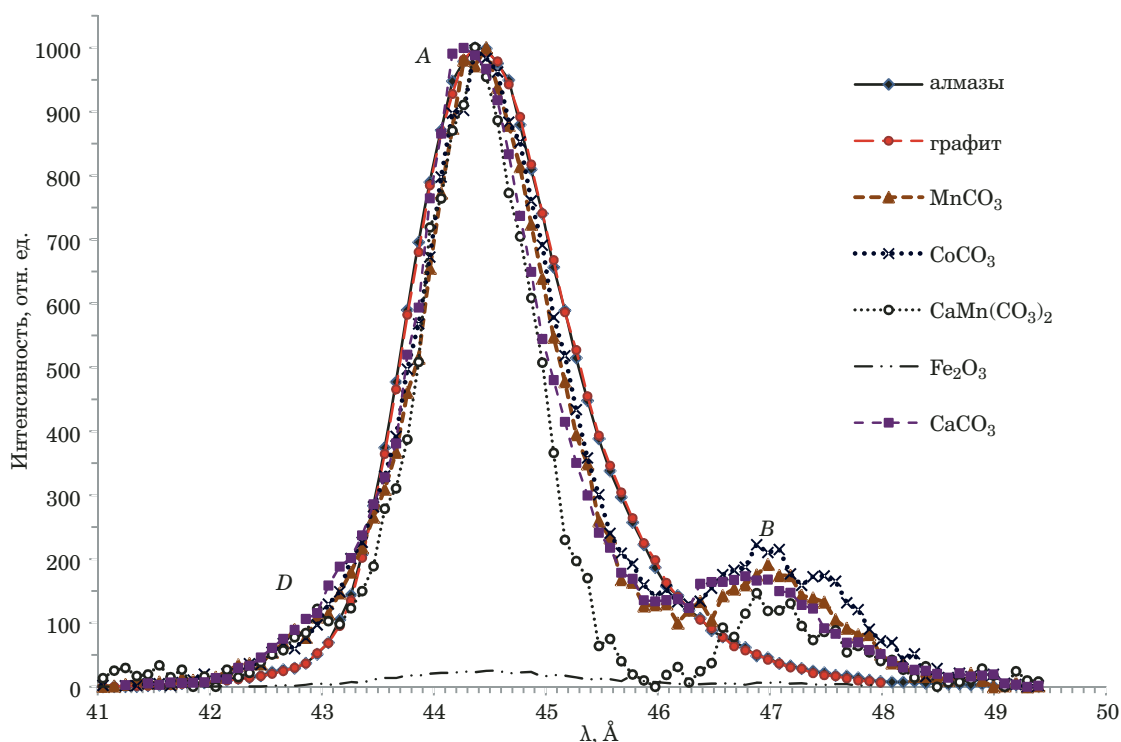


Рис. 6. $K\alpha$ -спектры углерода в различных минералах

ется в коротковолновую область (в CaCO_3 пик A смещается на 0,17 эВ). С увеличением степени ионности связи углерода с соседними атомами ширина основной линии A становится существенно меньше, чем в спектрах графита и алмаза, появляются дополнительные компоненты.

Как видно из рис. 6, с длинноволновой стороны от основного максимума на расстоянии $\sim 14,8$ эВ находится дополнительный максимум B , а с коротковолновой стороны — «наплыв» D . Максимум B не может быть обусловлен линией $O\ K\alpha$ второго порядка отражения, которая попадает в

исследуемую область спектра. О чистоте дискриминации амплитуды сигнала свидетельствует отсутствие этого пика в эталоне Fe_2O_3 (небольшой максимум основной линии углерода обусловлен напылением проводящей очень тонкой углеродной пленки).

В спектре углерода максимум B , как и в $K\alpha$ -спектре бора [12, 13], по энергии соответствует $2s$ -уровню лиганда (O), а его появление обусловлено примешиванием волновой функции $2p$ -электронов углерода к волновым функциям $2s$ -электронов кислорода. Небольшой «наплыв» D с коротковолновой стороны линии — это сателлиты кратной ионизации $KL_{\text{III}} - L_{\text{III}}^2$.

Избежать ошибок, связанных с влиянием типа химической связи атомов углерода с соседними атомами на форму спектров, позволяют поправки η в $K_{\text{изм}}$ -отношениях (анализ тогда проводят по интегральным интенсивностям):

$$K_{\text{изм}} = I_x/I_{\text{ст}}, \quad \eta = \frac{S_x/I_x}{S_{\text{ст}}/I_{\text{ст}}},$$

$$K_{\text{испр}} = \eta K_{\text{изм}} = \frac{I_x}{I_{\text{ст}}} \frac{S_x/I_x}{S_{\text{ст}}/I_{\text{ст}}} = \frac{S_x}{S_{\text{ст}}},$$

где I_x , $I_{\text{ст}}$ — измеренные «чистые» (за вычетом фона) интенсивности в максимуме аналитической $K\alpha$ -линии углерода в исследуемом образце и образце сравнения соответственно; S_x , $S_{\text{ст}}$ — измеренные площади $K\alpha$ -линии за вычетом фона. Определение величины η проводили по результатам сканирования участка спектра углерода в интервале 41 – 49,5 Å (71 точка). Значения η для различных минералов (для образца известного состава алмаза принято $\eta = 1,000$, $S/I = 18,24$ условных единиц) приведены ниже:

Минерал	η
Алмаз С	1,000
Графит С	0,993
Кутнагорит $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$	0,828
Кальцит CaCO_3	1,030
Родохрозит MnCO_3	0,990
Сферокобальтит CoCO_3	1,060

Расчет концентраций и результаты анализа

В качестве первого шага по опробованию данной методики проведен анализ карбонатов. Расчет концентраций проводили в программе RAR [14 – 16] с использованием коэффициентов поглощения В. L. Henke [11]. Следует учитывать, что когда энергия края поглощения соседних атомов близка к энергии $K\alpha$ -линий С, N, O, погрешности в поправочных факторах на поглощение могут быть очень большими (например, определение O в присутствии Ti, Sc, V, Sn). Эти

ошибки можно исправить подбором коэффициентов поглощения из сравнения K -отношений кислорода для образцов известного состава (оксидов), рассчитанных в программе RAR при двух различных ускоряющих напряжениях i и j (точнее, K_i/K_j) и полученных экспериментально [14]. Например, нами получены $\mu(\text{V}; \text{O } K\alpha) = 62\,500 \text{ см}^2/\text{г}$ вместо $24\,300 \text{ см}^2/\text{г}$, $\mu(\text{Al}; \text{O } K\alpha) = 4800 \text{ см}^2/\text{г}$ вместо $6720 \text{ см}^2/\text{г}$.

В табл. 3 приведены результаты определения различных элементов в карбонатах, алмазах микронных размеров и микровключениях в алмазах (возможно, техногенных).

Минеральный состав выделенных образцов уточняли пересчетом результатов рентгеноспектрального микроанализа химического состава фаз на формулы минералов. При РСМА образцов минералов правильность анализа, в первую очередь, оценивается по соответствию полученных коэффициентов в формуле минерала теоретическим значениям $\pm 0,05$ при одновременной оценке «формального» баланса валентности (без учета расстояний «катион – анион»). Для правильного расчета химических формул минералов необходим наиболее полный учет содержаний различных элементов.

В минералах, определив с помощью РСМА концентрацию кислорода и рассчитав количество кислорода по стехиометрии, можно определить содержание OH-группы и даже H_2O , если это позволит устойчивость образцов под зондом. Были проанализированы образцы варисцита $\text{AlPO}_4 \times \times 2\text{H}_2\text{O}$ и аугелита $\text{Al}_2\text{PO}_4 \cdot (\text{OH})_3$. Из результатов определения O, Al, P получено содержание H_2O 22,32 % масс. (теоретическое — 22,81 % масс.) в варисците и 26,91 % масс. OH-группы (теоретическое — 25,52 % масс.) в аугелите.

Пределы обнаружения углерода и кислорода определяли по 2σ -критерию, согласно которому с 95 %-ной вероятностью можно обнаружить линию элемента лишь в том случае, если его содержание больше $C_{\text{пр}}$:

$$C_{\text{пр}} = \frac{2}{M_1} \sqrt{\frac{2M_{\text{ф}}}{t}},$$

где $C_{\text{пр}}$ — предел обнаружения (% масс.), $M_{\text{ф}}$ и M_1 — скорости счета (с) в области фона и от 1 % данного элемента, t — время экспозиции. В карбонатах для углерода $C_{\text{пр}}$ составляет 0,10 % масс., а для кислорода в ряду родохрозит, кутнагорит и кальцит — 0,39, 0,65 и 0,90 % масс. соответственно. В образце, выращенном из наноалмазных коллоидов [7], — 0,75 % масс. Азот в исследованных алмазах не обнаружен, возможно, из-за высокого предела обнаружения азота в углеродной матрице.

Таблица 3. Результаты анализа различных минералов и микровключений в алмазах (% масс.) и коэффициенты в формулах (к.ф.)

Определяемый элемент	Кальцит			Родохрозит		Сферо-кобальтит		Кутнагорит		Алмаз*	Микро-включения
C	12,50	12,50	12,59	9,97	10,40	11,49	11,56	100,00	10,63		
O	48,30	47,66	47,80	42,23	40,19	44,99	44,16	—	1,81		
Ca	40,42	40,38	39,79	0,02	0,08	18,47	18,64	0,02	—		
Mn	—	—	—	48,47	0,04	25,29	25,45	0,06	49,68		
Fe	—	—	0,02	0,05	0,10	0,19	0,16	—	1,05		
Co	—	—	—	0,01	51,18	0,01	0,02	—	—		
Ni	—	—	—	—	0,15	0,01	—	0,02	39,11		
Zn	—	0,02	0,04	—	0,01	0,21	0,26	0,01	0,05		
Сумма	101,22	100,56	100,24	100,75	102,15	100,66	100,25	100,11	102,33		
К.ф.											
C	1,03	1,04	1,04	0,95	1,02	2,05	2,07	1,00	1,03		
O	2,98	2,96	2,97	3,03	2,95	6,00	5,93	—	0,13		
Ca	1,00	1,00	0,99	—	—	0,98	1,00	—	—		
Mn	—	—	—	1,01	—	0,98	1,00	—	1,05		
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02		
Co	—	—	—	—	1,02	—	—	—	—		
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	0,77		
Сумма	5,01	5,00	5,00	5,00	4,99	10,0	10,0	1,00	3,00		

Примечание. «—» — не обнаружено, * — азот не обнаружен.

Выводы

Таким образом, при рентгеноспектральном микроанализе минералов, химических соединений, в состав которых совместно входят углерод, азот, кислород, помимо стандартных поправочных факторов программы PAP при анализе по пиковым интенсивностям $K\alpha$ -линии углерода следует использовать также и поправку на интегральную интенсивность из-за влияния вида химической связи. Кислород является ионом с высоким эффективным зарядом, и при использовании кристалла-анализатора ODPB форма линии $O K\alpha$ практически не меняется. Основная проблема в этом случае связана с чистотой дискриминации высших порядков отражения линий соседних атомов; при этом понижается и фон, на котором регистрируется линия. Из-за большого коэффициента поглощения линии кислорода углеродом ($\mu(C; O K\alpha) = 12\,400 \text{ см}^2/\text{г}$ [11]) приходится увеличивать время измерения интенсивности по сравнению с определением C.

Наибольшие проблемы возникают при определении азота, когда из-за очень больших коэффициентов поглощения (например, $\mu(C; N K\alpha) = 25\,500 \text{ см}^2/\text{г}$ [11]), а также низкой отражательной способности применяемого псевдокристалла-анализатора приходится существенно увеличивать экспозицию. Дополнительную поправку

следует вводить и для фона $K\alpha$ -линии N, который можно аппроксимировать полиномиальной зависимостью. Отклонения от линейного изменения интенсивности фона особенно велики в углеродной матрице. Все эти экспериментальные поправки требуют значительного увеличения времени анализа, которое ограничено устойчивостью образца к воздействию электронного пучка. Стабильность интенсивности можно повысить анализом в режиме раstra и перемещением поверхности образца относительно пучка. Решение этой проблемы особенно важно при исследовании углеродных наноразмерных объектов, углеродных нитевидных кристаллов и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Carbon in binary Carbides. Parts I and II / X-Ray Spectrom. 1986. Vol. 15. N 2. P. 135 – 150.
2. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Ultra Light Elements / J. Microsc. Spectr. Electron. 1986. Vol. 11. P. 215 – 228.
3. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Oxygen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1989. — 165 p.
4. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron / J. Solid State Chem. 2000. Vol. 154. P. 177 – 187.
5. **Rigby M., Droop G., Plant D., Graser P.** Electron probe micro-analysis of oxygen in cordierite: potential implications for the analysis of volatiles in minerals / South African J. Geol. 2008. Vol. 111. P. 239 – 250.

6. Носенко В. А., Носенко С. В., Авиллов А. В., Бахмат В. И. Рентгеноспектральный микроанализ поверхности карбида кремния после микроцарапания титана / Вест/ ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». 2015. Т. 15. № 1. С. 69 – 77.
7. Batsanov S. S., Guriev D. L., Gavrilkin S. M., et al. On the nature of fibres grown from nanodiamond colloids / Mater. Chem. Phys. 2016. Vol. 173. P. 325 – 332.
8. Куликова И. М., Георгиевская О. М., Баринский Р. Л. Особенности микронзондового анализа бора в различных соединениях и минералах: в сб. «Физико-химические методы анализа минерального сырья». — М.: ИМГРЭ, 1989. С. 37 – 43.
9. Куликова И. М., Баринский Р. Л., Руднев В. В. и др. Микронзондовое исследование химического состава разновалентных ионов в образцах лудwigита и пинакиолита / Доклады АН. 1999. Т. 367. № 3. С. 394 – 396.
10. Куликова И. М., Баринский Р. Л. Микронзондовое определение концентраций фтора в минералах / Заводская лаборатория. 1988. Т. 54. № 12. С. 38 – 41.
11. Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J., et al. Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection / Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1982. Vol. 27. P. 1 – 144.
12. Фомичев В. А. Рентгеновские спектры бора и его соединений / ФТТ. 1967. Т. 9. № 11. С. 3167 – 3171.
13. Фомичев В. А. Исследование энергетической структуры В и ВN методом ультрадлинноволновой рентгеновской спектроскопии / Изв. АН СССР. 1967. Т. 37. № 6. С. 957 – 964.
14. Pouchou J. L., Pichoir F. A new model for quantitative X-ray microanalysis / Rech. Aerosp. 1984. Vol. 3. P. 13 – 38.
15. Pouchou J. L., Pichoir F. Quantitative analysis of homogeneous or stratified micro volumes applying the model “PAP” / “Electron Probe Quantitation”. Ed. by K. F. J. Heinrich and Dale E. Newbury. — New York: Plenum Press, 1991. P. 31 – 75.
16. Pouchou J. L., Pichoir F. Proc. of 11th Inter. Congr. on X-Ray Optics and Microanalysis. — Canada: University of Western Ontario, 1987. P. 249.
3. Bastin G. F., Heijligers H. J. M. Quantitative Electron Probe Microanalysis of Oxygen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1989. — 165 p.
4. Bastin G. F., Heijligers H. J. M. Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron / J. Solid State Chem. 2000. Vol. 154. P. 177 – 187.
5. Rigby M., Droop G., Plant D., Graser P. Electron probe micro-analysis of oxygen in cordierite: potential implications for the analysis of volatiles in minerals / South African J. Geol. 2008. Vol. 111. P. 239 – 250.
6. Nosenko V. A., Nosenko S. V., Avilov A. V., Bakhmat V. I. X-ray spectral microanalysis of the surface of carbide of silicon after the microscratching of titanium / Vest. UUrGU. 2015. Vol. 15. N 1. P. 69 – 79 [in Russian].
7. Batsanov S. S., Guriev D. L., Gavrilkin S. M., et al. On the nature of fibres grown from nanodiamond colloids / Mater. Chem. Phys. 2016. Vol. 173. P. 325 – 332.
8. Kulikova I. M., Georgievskaya O. M., Barinskiy R. L. Features of the microprobe analysis of boron in various chemical compounds and minerals / “Physical and chemical methods of the analysis of mineral raw material”. — Moscow: IMGRE, 1989. P. 37 – 43 [in Russian].
9. Kulikova I. M., Barinskiy R. L., Rudnev V. V., et al. Microprobe research of the chemical composition of different valence ions in samples of ludwigite and pinakiolite / Dokl. Khimii. 1999. Vol. 367. N 3. P. 394 – 396 [in Russian].
10. Kulikova I. M., Barinskiy R. L. Microprobe determination of fluorine concentration in minerals / Zavod. Lab. 1988. Vol. 54. N 182. P. 38 – 41 [in Russian].
11. Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J., et al. Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection / Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1982. Vol. 27. P. 1 – 144.
12. Fomichev V. A. The X-ray spectra of boron and its compounds / Fizika tverdogo tela. 1967. Vol. 9. N 11. P. 3167 – 3171 [in Russian].
13. Fomichev V. A. Research of energy structure of B and BN by method of ultra long-wave X-ray spectroscopy / Izv. AN USSR. 1967. Vol. 37. N 6. P. 957 – 964 [in Russian].
14. Pouchou J. L., Pichoir F. A new model for quantitative X-ray microanalysis / Rech. Aerosp. 1984. Vol. 3. P. 13 – 38.
15. Pouchou J. L., Pichoir F. Quantitative analysis of homogeneous or stratified micro volumes applying the model “PAP” / “Electron Probe Quantitation”. Ed. by K. F. J. Heinrich and Dale E. Newbury. — New York: Plenum Press, 1991. P. 31 – 75.
16. Pouchou J. L., Pichoir F. Proc. of 11th Inter. Congr. on X-Ray Optics and Microanalysis. — Canada: University of Western Ontario, 1987. P. 249.

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-14-19>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МОЛОЧНЫХ, МЯСНЫХ, РЫБНЫХ ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

© Алексей Александрович Морев, Ольга Владимировна Виноградова

ООО «ЕСА Сервис», Санкт-Петербург, Россия; e-mail: a.morev@ecaservice.ru

*Статья поступила 13 июня 2018 г. Поступила после доработки 9 августа 2018 г.
Принята к публикации 23 января 2019 г.*

Разработана и аттестована методика определения макро- и микроэлементов в молочных, мясных и рыбных продуктах питания и продовольственном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой генерацией плазмы (МП-АЭС) для оценки их пищевой ценности и безопасности. Метод МП-АЭС редко используют в целях продовольственного контроля в связи с отсутствием методической базы. Разработанная методика позволяет определять P, Ca, K, Na, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Cr, Cd, Pb и Sn, при этом относительная расширенная неопределенность измерений составляет 30 % для всех элементов. Для подготовки проб была доработана процедура микроволновой минерализации, описанная в ГОСТ 31671, что позволило устранить матричные влияния. Методика обеспечивает необходимую чувствительность определения указанных элементов в соответствии с требованиями нормативных документов. Выявленные ограничения по чувствительности касаются анализа детских молочных смесей (для Pb и Mn); Cd рекомендуется определять в продуктах, для которых его ПДК составляет не менее 0,2 мг/кг. Достоверность полученных результатов была подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов продуктов питания, а также путем межлабораторных сличительных испытаний с применением методов атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии при анализе реальных образцов продуктов. Предложенную методику отличают высокая воспроизводимость результатов, экспрессность и низкая себестоимость анализа, что позволяет рассматривать ее в качестве перспективного подхода для контроля качества продуктов питания.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой; элементный анализ; продукты питания; система микроволнового разложения проб; 4200 МП-АЭС; OneNeb.

DETERMINATION OF MACRO- AND MICROELEMENTS IN DAIRY, MEAT, AND FISH FOOD PRODUCTS USING MICROWAVE PLASMA — ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY

© Aleksey A. Morev, Olga V. Vinogradova

ECA Service LLC, St. Petersburg, Russia; e-mail: a.morev@ecaservice.ru

Received June 13, 2018. Revised August 9, 2018. Accepted January 23, 2019.

A method for determining macro- and microelements in dairy, meat and fish food products and food raw materials by atomic emission spectrometry with microwave plasma generation (MP-AES) has been developed and certified for evaluating their nutritional value and safety. Method MP-AES is rarely used in laboratory practice due to the lack of methodological base for food control. The developed method provides experimental determination of P, Ca, K, Na, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Cr, Cd, Pb, and Sn, the relative measurement uncertainty for all the elements being 30%. For sample preparation the refined standard (according to GOST 31671) procedure allowed us to eliminate all matrix interferences. The new technique provides necessary sensitivity for all aforementioned elements in accordance with the requirements of the regulatory documents. Some limitations in the sensitivity touch on analysis of infant milk formula for Pb and Mn; Cd is recommended to be determined in the products with maximum permitted level less than 0.2 mg/kg. The accuracy of the procedure was proved in analysis of the certified materials and interlab comparing experiment with atomic absorption spectroscopy and spectrophotometric methods. The MP-AES method implements fast procedure of analysis, with high reproducibility and accuracy. Along with low cost of the procedure, all the advantages allow us to consider MP-AES a promising method of food quality control.

Keywords: microwave plasma atomic emission spectrometry; 4200 MP-AES; food control; microwave sample decomposition; elemental analysis; OneNeb.

Минеральные вещества, входящие в состав пищевых продуктов, условно подразделяют на следующие группы: макроэлементы (кальций, фосфор, магний, натрий, калий) и микроэлементы (железо, медь, цинк), включая токсичные элементы (свинец, кадмий, ртуть, мышьяк, олово и хром). Минеральные вещества не обладают такой энергетической ценностью, как белки, жиры или углеводы, но участвуют в обмене веществ, поддерживают водно-солевое и кислотно-щелочное равновесия. Основным источником поступления элементов (около 70 %) в организм человека служат пищевые продукты, поэтому для оценки их безопасности и пищевой ценности необходимо осуществлять контроль элементного состава [1].

Требования к нормам содержания элементов в пищевых продуктах на территории РФ, а также методам испытания продукции отражены в ряде нормативных документов [2 – 6].

В настоящее время в РФ официальными методами, получившими широкое распространение для определения элементов в продуктах питания, являются атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), спектрофотометрия (СФ), а также электрохимические методы — полярография и инверсионная вольтамперометрия [3]. В мировой практике для подтверждения продовольственной безопасности при государственном санитарном и фитосанитарном контроле для анализа применяют стандарты «Кодекса Алиментариус», регламентирующие использование для определения токсичных элементов методов атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ААС с ЭТА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), а для эссенциальных и макроэлементов — методов атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени (ПААС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) [7]. Атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой генерацией плазмы Agilent 4200 МП-АЭС позволяет реализовать новый подход для решения этой задачи: с одной стороны, он обеспечивает экспрессное многоэлементное определение, а с другой — низкую себестоимость анализа. Прибор прост в обслуживании и эксплуатации, а также безопасен в работе, поскольку плазмообразующим газом является азот, получаемый при помощи генератора. В работе [8] описаны конструктивные особенности источника возбуждения спектра с микроволновой плазмой и основные характеристики этого спектрометра.

В практике российских лабораторий, связанных с государственным контролем, МП-АЭС применялся редко, что было обусловлено, прежде всего, отсутствием официальных методик. В на-

стоящее время ситуация начинает меняться: появились официальные методики по использованию метода МП-АЭС в анализе вод, почв, горных пород и руд различного состава [9 – 12]. Существуют отдельные публикации, посвященные исследованию возможностей метода МП-АЭС для анализа различных видов продуктов питания: семян кукурузы [13], хлеба [15], кукурузных лепешек [16], рыбы [17], напитков [18, 19], молочных продуктов [14, 20] и ореховых паст [20].

Цель представленной работы заключалась в разработке и аттестации методики определения нормируемых элементов в молочных, мясных и рыбных продуктах питания и продовольственном сырье с помощью метода МП-АЭС.

Оборудование и реактивы. В работе использовали спектрометр Agilent 4200 МП АЭС с аксиальным обзором плазмы и программным обеспечением MP Expert (версия 1.5.0.6545); одноходовую циклоническую распылительную камеру и распылитель OneNeb, который в сравнении с пневматическими распылителями позволяет получать более мелкодисперсный аэрозоль благодаря технологии турбулизации потока. Подачу газов обеспечивал генератор азота со встроенным компрессором Genius 3055 (Peak Scientific, Великобритания). Мерная посуда для приготовления растворов имела 2-й класс точности по ГОСТ 1770.

Параметры ввода пробы в плазму:

скорость перистальтического насоса — 15 мин⁻¹;

скорость перистальтического насоса в режиме ускоренной подачи раствора (fast pump) — 80 мин⁻¹;

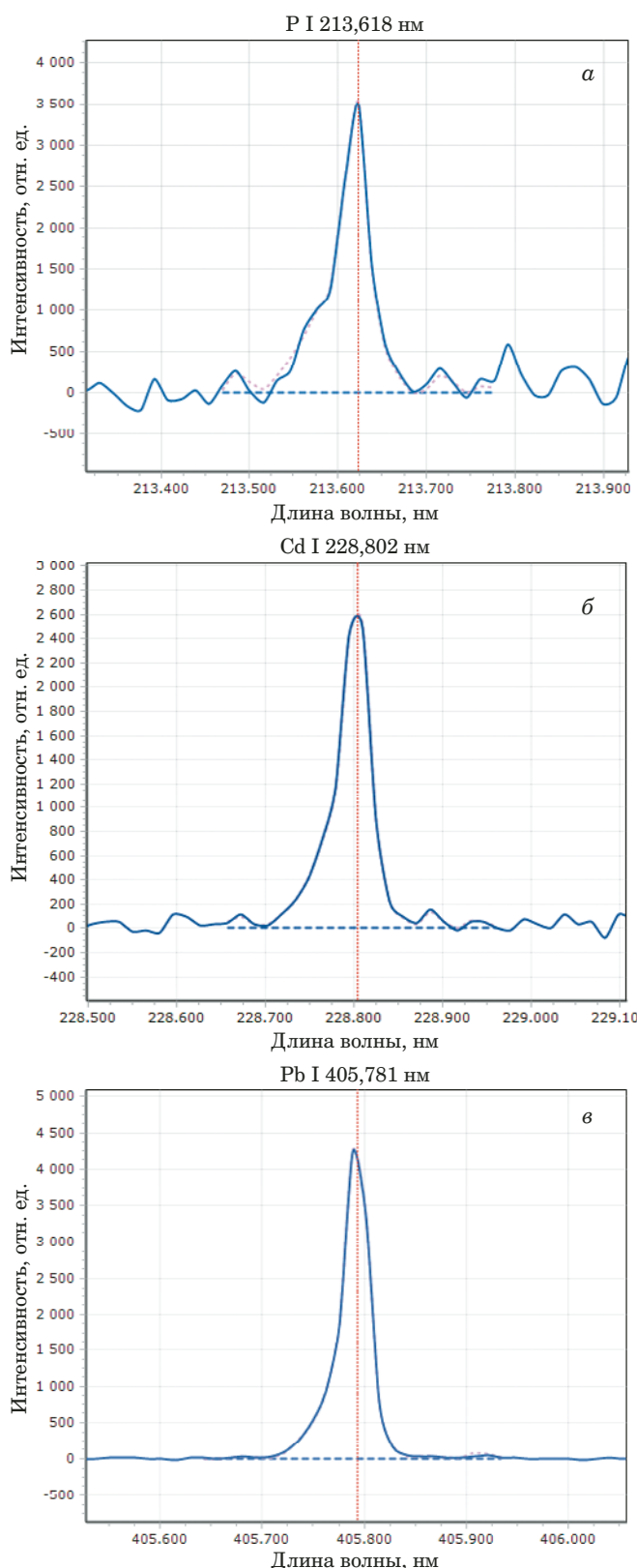
время на забор пробы — 8 с;

время стабилизации плазмы — 15 с.

Минерализацию проб проводили с помощью системы микроволнового разложения Milestone Ethos Easy с ротором SK-15 в соответствии с руководством пользователя.

Рекомендуемые длины волн аналитических линий и условия определения элементов приведены в табл. 1.

В работе использовали ГСО состава ионов K, Ca, Na, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Sn, Cd, Pb, Mn и фосфат-ионов (ООО «ЦСОВВ») с концентрацией 1 г/дм³; азотную кислоту 70 % квалификации осч 27-5 (ООО «Новомосковский хлор»), пероксид водорода 30 % осч 33-4 (ООО «Лега»), воду по ГОСТ 52501–2005 (1-я степень чистоты). Анализировали реальные объекты — продукты питания животного происхождения, реализуемые в розничных продовольственных сетях, а также сертифицированные стандартные образцы (СО) продуктов питания: LGC7104 стерилизованные



Спектры элементов, полученные при введении в плазму градуировочных растворов: а — фосфат-ионов ($12,3 \text{ мг/дм}^3$); б — ионов кадмия ($0,2 \text{ мг/дм}^3$); в — ионов свинца ($0,2 \text{ мг/дм}^3$)

Таблица 1. Аналитические линии и условия определения макро- и микроэлементов

Длина волны аналитической линии, нм	Время считывания, с	Поток подачи газа в распылитель, $\text{дм}^3/\text{мин}$	Тип коррекции фона
P I 213,618	10	0,45	Авто
K I 766,491	3	0,55	Авто
Ca I 422,253 430,253	3	0,75	Авто
Na I 568,820 589,592	3	0,55	Авто «Лево» и «право»
Mg II 279,553	3	0,55	Авто
Fe I 371,993	3	0,85	Авто
Cu I 324,754 327,395	5	0,75	«Право» Авто
Zn I 213,857 481,053	3	0,50	Авто
Cr I 425,433	3	1,00	Авто
Sn I 303,412	3	0,80	Авто
Cd I 228,802	10	0,60	Авто
Pb I 405,781	10	0,80	«Лево» и «право»
Mn I 403,076	5	0,90	Авто

Таблица 2. Концентрации определяемых элементов в градуировочных растворах (мкг/см^3)

Номер раствора	Элемент					
	K, Ca, Na	P	Mg	Fe, Cd	Zn, Sn	Cu, Pb, Cr, Mn
1	1,0	2,0	0,5	0,02	0,20	0,01
2	2,0	4,0	1,0	0,04	0,40	0,02
3	10,0	20	5,0	0,20	2,0	0,10
4	20	50	10,0	0,40	4,0	0,20
5	100	100	50	2,0	20,0	1,0

Анализ пищевой продукции. Подготовку проб проводят в соответствии с действующей нормативной документацией: из отобранных проб удаляют части продукта, не используемые в пищу, и пробу гомогенизируют. Для выполнения минерализации навеску образца ($0,6 - 5,0 \text{ г}$) помещают в автоклав и добавляют 8 см^3 азотной кислоты и 2 см^3 пероксида водорода с помощью мерного цилиндра объемом 10 см^3 .

Выбор массы навески для обеспечения необходимой чувствительности анализа зависит от вида продукта, определяемого элемента и типа используемой системы микроволнового разложения. В ГОСТ 31671–2012 приведены основные рекомендации по выбору массы навески пробы для микроволновой минерализации.

После микроволнового разложения минерализаты переносят из автоклавов в стаканы вместимостью 100 см^3 , накрывают часовым стеклом, упаривают на электроплитке приблизительно до

сливки (LGC Ltd), BCR-185R говяжья печень (IRMM), ERM-CE278k мясо мидий (IRMM).

Таблица 3. Результаты анализа (мг/кг) СО продуктов питания методом МП-АЭС ($n = 5$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Стерилизованные сливки LGC7104		Говяжья печень BCR-185R		Мясо мидий ERM-CE278k	
	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено
P	823 ± 44	847 ± 24	—	—	—	—
K	1160 ± 100	1109 ± 51	—	—	—	—
Ca	845 ± 36	852 ± 7	—	—	—	—
Na	505 ± 37	490 ± 15	—	—	—	—
Mg	84 ± 4	85 ± 1	—	—	—	—
Fe	—	—	—	—	161 ± 8	163 ± 4
Cu	—	—	277 ± 5	274 ± 3	5,98 ± 0,27	5,80 ± 0,18
Zn	3,1 ± 0,4	2,9 ± 0,2	138,6 ± 2,1	136,6 ± 2,0	71 ± 4	71 ± 2
Cr	—	—	—	—	0,73 ± 0,22	0,86 ± 0,19
Cd	—	—	0,544 ± 0,017	0,550 ± 0,006	0,336 ± 0,025	0,333 ± 0,019
Pb	—	—	0,172 ± 0,009	0,165 ± 0,007	2,18 ± 0,18	2,18 ± 0,07
Mn	—	—	11,07 ± 0,29	11,10 ± 0,23	4,88 ± 0,24	4,97 ± 0,20

объема 5 см³ и количественно переносят в мерные колбы на 25 или 100 см³ (в зависимости от предполагаемого содержания определяемых элементов), доводя объем раствора до метки 1 %-ной азотной кислотой.

Многоэлементные градуировочные растворы для серий макроэлементов (K, Ca, Na, Mg) и микроэлементов (Fe, Cu, Zn, Cr, Sn, Cd, Pb, Mn) готовят разбавлением соответствующих ГСО. Для приготовления градуировочных растворов фосфора предварительно готовят рабочий раствор, разбавляя 30 см³ ГСО состава фосфат-ионов деионизованной водой в колбе объемом 100 см³, что в пересчете на фосфор соответствует концентрации 97,8 мкг/см³. Номинальные концентрации определяемых элементов в градуировочных растворах представлены в табл. 2.

Тип аппроксимации градуировочной зависимости выбирают с помощью программного обеспечения МР Expert; при этом она должна отвечать указанным критериям приемлемости, в качестве которых устанавливают значение коэффициента корреляции не менее 0,999, а также значение коэффициента, отражающего отклонение рассчитанной автоматически концентрации элемента в градуировочном растворе от действительной, которое не должно превышать 10 % при концентрации элемента не более 1,0 мг/дм³ и 5 % — при концентрации более 1,0 мг/дм³.

Градуировочные и анализируемые растворы вводят в спектрометр и регистрируют излучение на длинах волн, приведенных в табл. 1. Проводят два параллельных определения элементов в растворах, полученных при разложении двух навесок образца, с учетом холостой пробы. Результат измерения аналитического сигнала признают приемлемым, если относительное стандартное

отклонение, вычисляемое автоматически с помощью ПО и выводимое в модальном окне, не превышает 5 %. Коррекция фоновой линии проводится автоматически в ПО спектрометра МР

Таблица 4. Результаты (мг/кг) сличительных межметодных испытаний образцов продуктов питания

Наименование продукции	Определяемый элемент	ААС	МП-АЭС
Смесь для детского питания	K	5240 ± 520	5252
	Ca	4070 ± 410	4171
	Na	1330 ± 130	1250
	Mg	380 ± 38	345
	Fe	37,0 ± 3,7	38,4
	Cu	2,7 ± 0,3	2,9
	Mn	0,57 ± 0,06	0,56
Пюре из говядины для детского питания	K	1530 ± 150	1423
	Mg	104 ± 10	98
	Cu	Менее 0,5	0,4
	Zn	19,7 ± 2,0	21,7
	Mn	0,47 ± 0,05	0,44
	Pb	Менее 0,2	0,1
Сайра натуральная консервированная	K	2220 ± 220	2304
	Mg	446 ± 45	405
	Sn	Менее 50	1,0
	Cr	Менее 0,1	0,004
Говядина охлажденная	P	—	2028 (СФ — 2096 ± 307)
	Mg	252 ± 25	227
	Cu	0,59 ± 0,06	0,54
	Zn	44,0 ± 4,4	43,0
	Pb	Менее 0,1	0,072

Таблица 5. Метрологические характеристики разработанной методики

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг	Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$) U_0 , %	Предел повторяемости результатов единичных измерений, r , %	Предел промежуточной точности результатов измерений (время, градуировка), R_{TC} , %
P	100 – 5,0 · 10 ³	30	15	25
K	100 – 1,0 · 10 ⁴	30	15	25
Ca	100 – 1,0 · 10 ⁴	30	15	25
Na	100 – 1,0 · 10 ⁴	30	15	25
Mg	50 – 1,0 · 10 ³	30	15	25
Fe	1,0 – 200	30	15	25
Cu	0,3 – 1,0	30	20	25
	Св. 1,0 – 50	30	15	25
Zn	2,5 – 200	30	15	25
Cr	0,10 – 1,0	30	20	30
Sn	50 – 500	30	15	25
Cd	0,10 – 2,0	30	20	30
Pb	0,10 – 1,0	30	20	30
	Св. 1,0 – 10	30	15	25
Mn	0,04 – 0,10	35	25	30
	Св. 0,10 – 1,0	30	20	30

Expert. Вид регистрируемых спектров представлен на примере фосфора, кадмия и свинца на рисунке.

Пределы обнаружения элементов при выбранных условиях анализа (мкг/дм³) рассчитывали как $c_{обн} = 3\sigma/b$, где σ — стандартное отклонение при измерении фонового сигнала ($n = 10$), b — коэффициент инструментальной чувствительности: K — 66,1; Na — 90,1; Ca — 42,0; Mg — 7,8; Fe — 2,4; Cu — 1,8; Mn — 0,3; Zn — 4,2; Cd — 5,1; Pb — 2,1; Cr — 0,6; Sn — 13,5; P — 381.

Правильность методики подтверждена анализом стандартных образцов продуктов питания (табл. 3), а также сличительными межлабораторными экспериментами с использованием методов атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии (табл. 4), проведенными в Испытательной лаборатории пищевых продуктов, сырья и материалов ФБУ «Тест-С.-Петербург» (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.21ПН87) в соответствии с официальными методиками, рекомендованными техническими регламентами Таможенного союза (ТР ТС).

В отношении чувствительности метода были выявлены ограничения при определении Pb и Mn в детских молочных смесях. Определение Cd рекомендуется проводить в продуктах питания,

норма содержания в которых составляет не менее 0,2 мг/кг согласно стандартам [2 – 6]; для других групп продуктов при определении Cd потребуется использовать классические способы минерализации пробы (сухая или мокрая минерализация) с увеличением массы навески. Во всех остальных случаях метод позволяет добиться необходимой чувствительности для контроля качества и безопасности пищевой продукции в соответствии с требованиями нормативной документации. Данные по диапазонам определяемых содержаний, а также показателям точности и прецизионности, рассчитанным в соответствии с рекомендациями СИТАК [21] и РМГ 61–2010, приведены в табл. 5.

Таким образом, разработана методика измерений, которая позволяет использовать метод МП-АЭС для осуществления контроля безопасности и оценки пищевой ценности продуктов питания животного происхождения, обеспечивая высокие показатели точности и правильности, подтвержденные процедурой метрологической аттестации. Контроль качества и безопасности продуктов питания представляет одну из основных задач лабораторий государственного контроля (Центров гигиены и ветеринарных станций). Метод МП-АЭС является оптимальным решением для лабораторий данного профиля: в тандеме с ААС с ЭТА он может служить полноценной заменой методам ПААС и ИСП-АЭС. Его преимуществами являются высокая производительность и низкая себестоимость анализа при определении широкого круга элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрченко О. И., Титова Н. П., Качура Е. Е и др. Сопоставление результатов определения меди и цинка в пищевых продуктах методом атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии / Вестн. Харьковского нац. ун-та. Химия. 2010. № 932. Вып. 19(42). С. 234 – 238.
2. СанПиН 2.3.2.1078–01. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. — М.: Рид Групп, 2012. — 448 с.
3. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции. Утв. 09.12.2011.
4. ТР ТС 033/2013. О безопасности молока и молочной продукции. Утв. 09.10.2013.
5. ТР ТС 034/2013. О безопасности мяса и мясной продукции. Утв. 09.10.2013.
6. Технический регламент Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 040/2016. О безопасности рыбы и рыбной продукции. Утв. 18.10.2016.
7. CODEX STAN 234–1999. Recommended Methods of Analysis and Sampling.
8. Пелипасов О. В., Путьмаков А. Н., Чернов К. Н. и др. Спектрометр с источником микроволновой плазмы для одновременного многоэлементного атомно-эмиссионного анализа растворов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 108 – 114.

9. Свидетельство об аттестации МИ № 205-39/RA.RU.311787-2016/2016. Методика измерений массовой концентрации металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в питьевой воде, природной (поверхностной и подземной) воде и воде для фармацевтического производства. — Утв. 18.11.2016.
10. Свидетельство об аттестации МИ № 205-40/RA.RU.311787-2016/2016. Методика измерений массовой доли металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в пробах почв и грунтов. — Утв. 28.11.2016.
11. Свидетельство об аттестации МИ № 957/243 — (RA.RU.310494) — 2018. Методика измерений массовой доли Au, Pt, Pd в горных породах, рудах и продуктах их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой с предварительным пробирным концентрированием (коллектированием) в серебряный королек. МИ Agilent/243-09-2018. — Утв. 26.02.2018.
12. Свидетельство об аттестации МИ № 956/243 — (RA.RU.310494) — 2018. Методика измерений массовой доли элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. МИ Agilent/243-08-2018. — Утв. 26.02.2018.
13. **Heredia J. Z., Cina M., Savio M., et al.** Ultrasound-assisted pretreatment for multielement determination in maize seed samples by microwave plasma atomic emission spectrometry (MPAES) / *Microchem. J.* 2016. Vol. 129. P. 78 – 82.
14. **Ozbek N., Akman S.** Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 295 – 298.
15. **Ozbek N., Akman S.** Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry / *Food Chem.* 2016. Vol. 200. P. 245 – 248.
16. **Esperanza M. G., Barrientos E. Y., Wrobel K., et al.** Determination of total arsenic and speciation analysis in Mexican maize tortillas by hydride generation — microwave plasma atomic emission spectrometry and high performance liquid chromatography — inductively coupled plasma — mass spectrometry / *Anal. Methods.* 2017. N 9. P. 2059 – 2068.
17. **Gallego Rios S. E., Penuela G. A., Ramirez Botero C. M.** Method validation for the determination of mercury, cadmium, lead, arsenic, copper, iron, and zinc in fish through microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) / *Food Anal. Methods.* 2017. Vol. 10. N 10. P. 3407 – 3414.
18. **Goncalves D. A., McSweeney T., Santos M. C., et al.** Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2016. Vol. 909. P. 24 – 29.
19. **Ozbek N., Akman S.** Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry / *LWT — Food Sci. Technol.* 2015. Vol. 61. P. 532 – 535.
20. **Williams C. B., Wittmann T. G., McSweeney T., et al.** Dry ashing and microwave-induced plasma optical emission spectrometry as a fast and cost-effective strategy for trace element analysis / *Microchem. J.* 2017. Vol. 132. P. 15 – 19.
21. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. — СПб: ЦОП «Профессия», 2016. — 312 с.
4. TR CU 033/2013. On safety of milk and milk products (09.10.2013) [in Russian].
5. TR CU 034/2013. On safety of meat and meat products (09.10.2013) [in Russian].
6. Technical Regulations of Eurasian Customs Union TR EACU 040/2016. On safety of fish and fish products (18.10.2016) [in Russian].
7. CODEX STAN 234–1999. Recommended Methods of Analysis and Sampling.
8. **Pelipasov O. V., Put'makov A. N., Chernov K. N., et al.** Microwave plasma spectrometer for simultaneous multielement atomic-emission analysis of solutions. / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 108 – 114 [in Russian].
9. Certificate of attestation of MI N 205-39/RA.RU.311787-2016/2016. Method for measuring the mass concentration of metals by the method of atomic emission spectrometry with microwave plasma in drinking water, natural (surface and underground) water and water for pharmaceutical production. — Approved 18.11.2016 [in Russian].
10. Certificate of attestation of MP N 205-40/RA.RU.311787-2016/2016. Method for measuring the mass fraction of metals by atomic emission spectrometry with microwave plasma in samples of soils and soils. — Approved 28.11.2016 [in Russian].
11. Certificate of attestation of MI N 957/243 — (RA.RU.310494) — 2018. Method for measuring the mass fraction of Au, Pt, Pd in rocks, ores and products of their processing using atomic emission spectrometry with a microwave plasma with preliminary assay concentration (collectivation) in a silver queen. MI Agilent/243-09-2018. — Approved 26.02.2018 [in Russian].
12. Certificate of attestation of MI N 956/243 — (RA.RU.310494) — 2018. Methods of measuring the mass fraction of elements in rocks, ores and products of their processing by atomic emission spectrometry with microwave plasma. MI Agilent/243-08-2018. — Approved 26.02.2018 [in Russian].
13. **Heredia J. Z., Cina M., Savio M., et al.** Ultrasound-assisted pretreatment for multielement determination in maize seed samples by microwave plasma atomic emission spectrometry (MPAES) / *Microchem. J.* 2016. Vol. 129. P. 78 – 82.
14. **Ozbek N., Akman S.** Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 295 – 298.
15. **Ozbek N., Akman S.** Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry / *Food Chem.* 2016. Vol. 200. P. 245 – 248.
16. **Esperanza M. G., Barrientos E. Y., Wrobel K., et al.** Determination of total arsenic and speciation analysis in Mexican maize tortillas by hydride generation — microwave plasma atomic emission spectrometry and high performance liquid chromatography — inductively coupled plasma — mass spectrometry / *Anal. Methods.* 2017. N 9. P. 2059 – 2068.
17. **Gallego Rios S. E., Penuela G. A., Ramirez Botero C. M.** Method validation for the determination of mercury, cadmium, lead, arsenic, copper, iron, and zinc in fish through microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) / *Food Anal. Methods.* 2017. Vol. 10. N 10. P. 3407 – 3414.
18. **Goncalves D. A., McSweeney T., Santos M. C., et al.** Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2016. Vol. 909. P. 24 – 29.
19. **Ozbek N., Akman S.** Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry / *LWT — Food Sci. Technol.* 2015. Vol. 61. P. 532 – 535.
20. **Williams C. B., Wittmann T. G., McSweeney T., et al.** Dry ashing and microwave-induced plasma optical emission spectrometry as a fast and cost-effective strategy for trace element analysis / *Microchem. J.* 2017. Vol. 132. P. 15 – 19.
21. EURACHEM/CITAC Guide. CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3rd Ed., 2012. — 133 p.

REFERENCES

1. **Yurchenko O. I., Titova N. P., Kachura E. E., et al.** Comparative determination of copper and zinc in food by atomic-absorption and atomic-emission spectrometry with inductively-coupled plasma / *Vestn. Kharkov. Nat. Univ.* 2010. N 932. Ser. Khim. Issue 19(42). P. 234 – 238 [in Russian].
2. SanPiN 2.3.2.1078–01. Food raw materials and food products. Hygienic requirements for food safety and nutritional value. — Moscow: Reed Group, 2012. — 448 p. [in Russian].
3. Technical Regulations of Customs Union TR CU 021/2011. On safety of foodstuffs (09.12.2011) [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-20-25>

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Александр Валерьевич Вячеславов^{1*}, Валерия Валерьевна Цепкова¹, Анна Денисовна Титова¹, Дмитрий Сергеевич Рыбин², Татьяна Николаевна Ермолаева³

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: *avyacheslavov@icloud.com

² ООО «Вириал», г. Санкт-Петербург, Россия.

³ Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Россия.

Статья поступила 27 сентября 2018 г. Поступила после доработки 8 января 2019 г. Принята к публикации 23 января 2019 г.

Разработана методика анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья (вольфрамсодержащего шлама) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) в сочетании с микроволновой автоклавной пробоподготовкой. Выбраны состав кислотной смеси и алгоритм микроволнового нагрева автоклава для растворения вольфрамсодержащего шлама, обеспечивающие количественное переведение пробы в удобную аналитическую форму для последующего атомно-эмиссионного определения: нагрев пробы до 220 °С в смеси NH_4F , HNO_3 и HCl позволяет количественно перевести все определяемые компоненты в раствор. Подобраны аналитические линии, свободные от спектральных помех, для определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni и W. Исследования выполняли с применением реальных образцов вторичного сырья, полученного при производстве изделий из твердых сплавов марки типа ВК: вольфрамсодержащих порошков, шлифовального шлама твердых спеченных сплавов, пылевидных отходов, бракованных смесей, отходов вентиляционных систем, порошков карбидов. Правильность определения элементов подтверждали путем анализа стандартных образцов ферровольфрама при определении матричного компонента (вольфрама), методом добавок и варьирования навески при определении легирующих и примесных элементов. Для повышения прецизионности и точности результатов определения вольфрама применен метод внутреннего стандарта, в качестве элемента сравнения использовали Sc, что позволило в среднем снизить относительное стандартное отклонение с 0,03 до 0,004. Разработанная методика апробирована при анализе промышленных образцов вторичного вольфрамсодержащего шлама твердых сплавов, характеризуется высокой прецизионностью и экспрессностью. Методика рекомендована для контроля содержания нормируемых элементов во вторичном вольфрамсодержащем шламе твердых сплавов в широком диапазоне концентраций.

Ключевые слова: вторичное вольфрамсодержащее сырье; вторичный вольфрамсодержащий шлам твердых сплавов; микроволновая пробоподготовка; АЭС-ИСП.

DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR ANALYSIS OF TUNGSTEN-CONTAINING SLUDGE USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)

© Alexander V. Vyacheslavov^{1*}, Valeria V. Tsepikova¹, Anna D. Titova¹, Dmitry S. Rybin², Tatiana N. Ermolaeva³

¹ NRC “Kurchatov Institute” — Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”, St. Petersburg, Russia; e-mail: *avyacheslavov@icloud.com

² Virial LTD, St. Petersburg, Russia.

³ Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia.

Received September 27, 2018. Revised January 8, 2019. Accepted January 23, 2019.

A technique for analysis of secondary tungsten-containing raw materials (tungsten-containing sludge) using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in combination with microwave autoclave sample preparation has been developed. The composition of the acid mixture and algorithm of microwave heating of the autoclave are chosen to provide a complete quantitative transfer of the sample into

a convenient analytical form for subsequent ICP-AES determination of the main components (sample heating to 220°C in the acid mixture of NH_4F , HNO_3 , and HCl provides a quantitative transfer of the sample components to be determined, into the solution). Analytical lines free from spectral interference were selected to determine Ti, Cr, Fe, Co, Ni, and W. We used real industrial samples of secondary raw materials obtained in product manufacture from VK-type hard alloys [solid solution of tungsten carbide grains (WC-phase) in cobalt (Co-phase)], presented in the form of tungsten-containing powders, grinding sludge of solid sintered alloys, dust waste, defective mixtures, waste ventilation systems, and carbide powders. Correctness of the element determination was proved in analysis of ferrotungsten standard samples upon determination of the matrix component (tungsten) and by the methods of additives and sample weight variation upon determination of the alloying elements and impurities. The method of internal standard (with Sc as the element of comparison) was used to improve the precision and accuracy of the tungsten determination. The relative standard deviation was thus reduced from 0.03 to 0.004. The developed precise rapid technique was tested in analysis of industrial samples of secondary tungsten-containing sludge of hard alloys. The technique is recommended to control the composition of the secondary tungsten-containing sludge of hard alloys in a wide range of concentrations.

Keywords: secondary tungsten-containing raw materials; secondary tungsten-containing sludge of hard alloys; microwave sample preparation; ICP-AES.

Применение вольфрама в промышленности чрезвычайно разнообразно, что связано с его специфическими свойствами (тугоплавкость, высокие химическая стойкость и механическая прочность, эмиссионная способность и светоотдача в накаливаемом состоянии). Важнейшей сферой использования вольфрама (в виде карбидов) является производство режущих и износостойких материалов. Вольфрам широко применяют в производстве различных видов сплавов тяжелых металлов, материалов с высокой плотностью, суперсплавов для лопастей турбин, сплавов для производства износостойких деталей и антикоррозионных покрытий, которые находят применение в автомобилестроении, сталеплавильной, инструментальной, горной, нефтегазовой, аэрокосмической, химической промышленности, строительстве, производстве осветительной техники и других отраслях [1, 2].

За последние 20 лет вольфрам перешел в разряд остродефицитных материалов. Получение вольфрама из отходов производства всегда было важной составляющей отечественного рынка сырья. На сегодняшний день это особенно актуально, так как вторичный вольфрам становится основой сырьевой базы промышленности [3], поскольку содержание вольфрама во вторичном сырье в десятки раз выше, чем в природном, а себестоимость переработки и извлечения значительно ниже, что позволяет экономить природные ресурсы и снизить техногенную нагрузку на окружающую среду. Экономическая целесообразность переработки скрапа связана с тем, что наряду с 15 – 90 % W он содержит и другие ценные компоненты, в частности, Co (0 – 10 %), Ti (0 – 8 %). За рубежом предложено разделять вольфрамсодержащий скрап на две группы: 1) рыхлый скрап, к которому относят бракованные смеси, отходы вентиляционных систем, порошки, стружку, шлифовальный шлам, пылевидные от-

ходы; 2) плотный скрап, к которому относят цельные детали и их осколки [4].

Аналитический контроль вторичного вольфрамсодержащего шлама твердых сплавов (ВСШТС) представляет собой сложную задачу. Это объясняется его многокомпонентностью, нестехиометричностью и высокой неоднородностью, отсутствием стандартных образцов состава, а также присутствием целевых компонентов в широком интервале концентраций. В работе [5] предложена методика анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья (ВСТС), полученного после переработки плотного скрапа, являющегося готовым сырьем для изготовления изделий из твердых сплавов. От ВСТС шлам отличается гранулометрическим составом, а также возможным присутствием в нем продуктов абразивного износа, поэтому методика [5] не обеспечивает прецизионное определение вольфрама, что является ключевой задачей при анализе шлама. В настоящее время методика контроля состава вторичного вольфрамсодержащего шлама отсутствует, что зачастую приводит к спорам между поставщиками и потребителями сырья.

Метод АЭС-ИСП положительно зарекомендовал себя для контроля состава материалов черной и цветной металлургии [6] и характеризуется широким диапазоном определяемых концентраций, экспрессностью, высокими метрологическими показателями, позволяет проводить градуировку прибора с использованием стандартных растворов, состав которых можно максимально приблизить к составу анализируемой пробы, что чрезвычайно важно при анализе гетерогенного сырья в отсутствие стандартных образцов.

В большинстве случаев методики анализа методом АЭС-ИСП включают стадию химической пробоподготовки анализируемого объекта, которая является наиболее длительной и трудоемкой,

а также может вносить наибольший вклад в суммарную погрешность результатов анализа. Для сокращения продолжительности пробоподготовки и анализа в целом все большую популярность приобретает применение автоклавного разложения с микроволновым нагревом [7], в частности, в сочетании с методом АЭС-ИСП [8, 9].

Поскольку пробоподготовка образцов вторичного вольфрамсодержащего шлама — трудоемкий процесс, что обусловлено его составом, как правило, включающим карбиды вольфрама, титана, тантала и связки из кобальта, никеля или железа, при переводе пробы в раствор необходимо обеспечивать жесткие условия (высокие температуры нагрева, применение концентрированных кислот) — это сказывается на трудоемкости и длительности всего анализа. Разработанные ранее приемы [5] не приводят к полному переводу в раствор проб ВСШТС, что связано как с составом, так и с размером частиц шлама.

Цель настоящей работы — разработка методики определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni и W в вольфрамсодержащем шламе твердых сплавов (ВСШТС) методом АЭС-ИСП, включающей перевод пробы в раствор в автоклаве в условиях микроволнового нагрева.

В качестве объекта анализа использовали вторичное сырье, полученное при производстве твердых сплавов типа ВК: вольфрамсодержащие порошки, шлифовальный шлам твердых спеченных сплавов, пылевидные отходы, бракованные смеси, отходы вентиляционных систем, порошки карбидов. Следует отметить, что пробоподготовка в существенной степени связана с процедурой пробоотбора [10]. Существующие нормативные документы [11] регламентируют пробоотбор исходного сырья или готовой продукции твердых спеченных сплавов и не учитывают особенности вторичного сырья, влияющие на условия перевода проб в раствор. Это объясняет необходимость включения в методику анализа вольфрамсодержащего шлама условий пробоотбора.

Были обоснованы основные этапы формирования генеральной (представительной) пробы, характеризующей партию анализируемого вторичного сырья. Партию сырья тщательно перемешивали в V-образном смесителе в течение 1 ч, генеральную пробу (не менее 200 г) формировали из объединенных точечных проб, просеивали через сито с размером пор 300 мкм для удаления крупных частиц лома, тщательно перемешивали в мельницах в течение 1 ч, после чего методом квартования сокращали до лабораторной пробы (не менее 10 г) [12].

Реактивы и оборудование. Для растворения анализируемых образцов в работе применяли следующие реагенты: азотную, соляную кислоты

(квалификации осч) без дополнительной очистки, винную кислоту (чда), фторид аммония, высушенный при 100 °С (осч). Микроволновую пробоподготовку осуществляли в системе Speedwave FOUR (Berghof Products, Германия) с автоклавами типа DAP-100 из фторопласта TFM с внутренним объемом 100 мл и рабочим давлением до 30 атм. Температуру разложения (в диапазоне 50 – 220 °С) контролировали с помощью бесконтактного ИК-датчика. Навеску пробы ВСШТС (0,1 г) вносили во фторопластовый автоклав, добавляли реагенты для разложения пробы, герметизировали автоклав предохранительной мембраной, закрывали крышку и помещали в микроволновую систему.

Атомно-эмиссионный анализ шлама выполняли с помощью спектрометра Optima 7300 DV (PerkinElmer, США), оснащенного распылительной камерой Скотта из полимерного материала, устойчивого к воздействию HF, в сочетании с поперечно-поточным распылителем типа GemTips™.

Экспериментальная часть. При разработке методики было необходимо обеспечить состав реакционной смеси и температурно-временной режим нагрева в микроволновом поле для растворения проб вольфрамсодержащего шлама, позволяющие с использованием минимального количества реагентов переводить в раствор все определяемые элементы пробы. Выбор соотношения компонентов реакционной смеси для полного разложения проб ВСШТС осуществляли экспериментально при нагреве до температур 150, 170 и 220 °С, полноту разложения контролировали визуально.

Следует отметить, что условия пробоподготовки вольфрамсодержащего вторичного сырья, описанные в работе [5], не обеспечивают перевод в раствор проб ВСШТС, поэтому были внесены изменения в соотношения компонентов реакционной смеси и температурно-временной режим нагрева автоклава. Из-за присутствия в пробах ВСШТС большого количества труднорастворимых карбидов тугоплавких металлов (WC, TaC, TiC и т.д.) было предложено использовать реакционную смесь, содержащую 6 мл HCl ($\rho = 1,19$ г/мл), 2 мл HNO₃ ($\rho = 1,41$ г/мл) и 0,6 г NH₄F, в которой в два раза уменьшено содержание NH₄F по сравнению с работой [5] и в 2,5 раза снижена масса навески. Опытным путем установлено, что количественное переведение пробы в раствор наблюдалось при нагреве автоклава до 220 °С. Для сокращения продолжительности растворения и во избежание разгерметизации автоклава вследствие бурного газообразования осуществляли ступенчатый нагрев реакционной смеси вместо монотонного набора температуры

до 220 °С с последующим термостатированием в течение 17 мин (табл. 1). Для разложения проб ВСШТС оптимальным является трехстадийный нагрев с промежуточными этапами стабилизации температуры в автоклаве в течение 3 мин (табл. 1): до 150 °С со скоростью 63 °С/мин, до 170 °С со скоростью 15 °С/мин и до 220 °С со скоростью 25 °С/мин и термостатировании при заключительной температуре в течение 17 мин. Общее время разложения проб составляло 30 мин.

Атомно-эмиссионный анализ шлама выполняли при стандартных условиях работы спектрометра: мощность плазмы — 1300 Вт; частота плазменного генератора — 40,68 МГц; плазмообразующий поток аргона — 15 л/мин; вспомогательный поток аргона — 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона — 0,8 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе — 1,5 мл/мин; наблюдение плазмы — радиальное; время интеграции сигнала — авторежим (от 0,1 до 20 с); количество повторений считывания — 3; метод определения интенсивности спектральной линии — площадь пика по трем точкам; режим спектрального разрешения — высокое.

Обсуждение результатов. В пробах ВСШТС определяли Ti, Cr, Fe, Co, Ni и W. Критерием выбора аналитических линий являлись чувствительность и отсутствие значимых спектральных помех, которые выявляли в результате анализа модельных водных растворов с минимальным содержанием аналита и максимальным — матричных элементов. Аналитические линии выбирали на основе литературных данных [13, 14] и базы данных программного обеспечения спектрометра (табл. 2). Для оценки мешающего влияния матричных элементов на аналитические сигналы проводили анализ одноэлементных модельных растворов, содержащих 1000 мкг/см³ W и

1 мкг/см³ аналита. В случае кобальта концентрация аналита в растворах составляла 100 мкг/см³. Экспериментально установлено отсутствие влияния W (228,590 нм и 228,629 нм) при содержании на уровне 99 % масс. на определение Co (228,616 нм) при содержании выше 0,1 % масс. из-за малой интенсивности мешающих линий.

Для выбранных аналитических линий элементов, присутствующих в пробах ВСШТС, по 3s-критерию были оценены пределы обнаружения ($C_{\min}$), которые составляют от $1 \cdot 10^{-4}$ до 0,001 % масс. (см. табл. 2). Нижние границы определяемых содержаний элементов были оценены по 10s-критерию для 10 параллельных определений с применением модельных растворов: значения C_n составляют от $3 \cdot 10^{-3}$ до 0,01 % масс. (см. табл. 2).

При определении Ti, Cr, Fe, Co, Ni в качестве аналитического сигнала использовали значение абсолютной интенсивности аналитических линий элементов. Для повышения прецизионности определения W применяли метод внутреннего стандарта. Элементом внутреннего стандарта служил скандий, в качестве аналитического сигнала использовали отношение интенсивностей аналитической линии и линии Sc II 424,683 нм

Таблица 1. Условия микроволновой пробоподготовки проб ВСШТС

Параметр	Шаг		
	1	2	3
Температура, °С	150	170	220
Давление, атм.	30	30	30
Мощность, %	80	90	90
Время нагрева до заданной температуры, мин	3	2	2
Время термостатирования, мин	3	3	17

Таблица 2. Условия определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W методом АЭС-ИСП

Аналитическая линия, нм	Возможные спектральные помехи, нм	Угловой коэффициент уравнения регрессии градуировочной функции $I = bC + a$	Коэффициент корреляции r	Предел обнаружения, % масс.	Предел определения, % масс.	Линейный динамический диапазон, % масс.
Фактор разбавления 1:20 000						
W* II 207,912	—	139	0,999	—	—	20,0 – 100,0
Фактор разбавления 1:1000						
Co II 228,616	W II 228,590, 228,629	2758	0,999	—	—	0,10 – 15,0
Ti II 337,279	—	25 820	0,999	0,0009	0,003	0,05 – 5,0
Ni II 231,604	—	588	0,999	0,001	0,01	0,05 – 5,0
Fe II 259,938	—	3938	0,999	0,0005	0,003	0,05 – 5,0
Cr I 357,869	—	1806	0,999	0,0001	0,009	0,05 – 2,0

* Определение осуществляли с применением внутреннего стандарта — Sc (424,683 нм).

$I_{\text{отн}} = I_{\text{эл}}/I_{\text{Sc}}$. Использование внутреннего стандарта при определении W в стандартном образце (СО) ферровольфрама Ф18 позволило в среднем снизить относительное стандартное отклонение с 0,03 до 0,004. Обработку спектров, градуировку, учет фона и корректировку сигнала с учетом использования метода внутреннего стандарта осуществляли с применением программного пакета WinLab32.

Для построения градуировочных зависимостей измеряли интенсивности аналитических линий элементов в стандартных растворах Ti, Cr, Fe, Ni (0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 % масс.), Co (0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 15,0 % масс.) и W (20,0; 30,0; 50,0; 60,0; 70,0; 100,0 % масс.), приготовленных из одноэлементных растворов с концентрацией 1000 мкг/см³, которые были получены путем растворения навесок чистых металлов (титан, хром, железо, кобальт, никель, вольфрам >99,98 % масс.) в кислотах. Кроме того, стандартные растворы для определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni в качестве фона содержали 800 мкг/см³ W и 6000 мкг/см³ NH₄F при разбавлении пробы 1:1000, а стандартные растворы при определении W с разбавлением 1:20 000 в качестве фона содержали 50 мкг/см³ винной кислоты для связывания W в тартатный комплекс и предотвращения его выпадения.

Экспериментально установлено, что при определении Ti, Cr, Fe, Co, Ni в пробах ВСШТС за-

висимость аналитического сигнала от концентрации становится линейной при разбавлении 1:1000 ($r > 0,999$), а при определении W — 1:20 000 ($r \geq 0,999$) (см. табл. 2). Статистическими методами подтверждена незначимость параметра a в уравнениях градуировочных зависимостей для определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni и W.

Для проверки правильности определения вольфрама использовали СО ферровольфрама Ф18 с характерным для ВСШТС содержанием W (аттестованное значение массовой доли W — $74,3 \pm 0,1$ %). СО проводили через все стадии анализа: установлено содержание W $74,4 \pm \pm 0,3$ % масс., сравнение критерия Стьюдента ($n = 5$, $P = 0,95$), рассчитанного на основе экспериментальных данных, с табличным значением показало отсутствие систематической погрешности ($t_{\text{эксп}} = 0,87$, $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}} = 2,78$).

Правильность определения остальных элементов в ВСШТС подтверждали методами добавок и варьирования навески (табл. 3). Методика апробирована на промышленных образцах шлама и характеризуется высокой воспроизводимостью ($s_r \leq 0,06$) и правильностью.

Таким образом, разработанная методика определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni и W в вольфрамсодержащем шламе (на примере шлама, полученного при производстве твердых сплавов типа ВК) методом АЭС-ИСП после автоклавной микроволновой пробоподготовки, характеризующаяся высо-

Таблица 3. Результаты определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W в пробах ВСШТС методом АЭС-ИСП ($n = 5$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,78$)

Номер пробы	Элемент	Найдено, % масс.	s_r	Добавка, % масс.	Найдено с добавкой, % масс.	s_r	Рассчитанное содержание добавки, % масс.	$t_{\text{эксп}}$
650	W	$62,3 \pm 0,4$	0,005	—	—	—	—	—
	Co	$6,34 \pm 0,06$	0,01	2,00	$8,41 \pm 0,03$	0,01	2,09	2,32
	Ti	$0,22 \pm 0,02$	0,05	0,20	$0,43 \pm 0,02$	0,04	0,21	0,58
	Ni	$1,06 \pm 0,03$	0,02	1,00	$2,08 \pm 0,03$	0,01	1,02	1,29
	Fe	$0,51 \pm 0,02$	0,03	1,00	$1,53 \pm 0,02$	0,02	1,02	1,53
	Cr	$0,51 \pm 0,03$	0,04	1,00	$1,52 \pm 0,03$	0,02	1,01	0,45
666	W	$59,9 \pm 0,4$	0,006	—	—	—	—	—
	Co	$6,78 \pm 0,07$	0,01	2,00	$8,84 \pm 0,07$	0,01	2,06	1,01
	Ti	$0,51 \pm 0,04$	0,06	0,20	$0,73 \pm 0,04$	0,04	0,22	0,86
	Ni	$0,72 \pm 0,02$	0,02	1,00	$1,74 \pm 0,04$	0,02	1,02	1,25
	Fe	$1,09 \pm 0,03$	0,02	1,00	$2,13 \pm 0,03$	0,02	1,04	1,63
	Cr	$0,10 \pm 0,02$	0,06	0,20	$0,33 \pm 0,02$	0,06	0,23	1,74
618	W	$67,7 \pm 0,4$	0,005	—	—	—	—	—
	Co	$6,73 \pm 0,05$	0,01	2,00	$8,76 \pm 0,03$	0,01	2,03	0,84
	Ti	$0,77 \pm 0,03$	0,03	1,00	$1,81 \pm 0,04$	0,02	1,04	1,89
	Ni	$0,82 \pm 0,03$	0,02	1,00	$0,99 \pm 0,04$	0,02	1,02	1,19
	Fe	$0,69 \pm 0,03$	0,03	1,00	$1,73 \pm 0,04$	0,02	1,04	1,85
	Cr	$0,11 \pm 0,02$	0,06	0,20	$0,33 \pm 0,02$	0,06	0,22	1,21

кой прецизионностью и экспрессностью, может быть рекомендована для контроля состава ВСШТС в широком диапазоне концентраций при определении указанных элементов.

Благодарности

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004, уникальный идентификатор RFMEFI59517X0004.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаптева А. Мировой рынок вольфрама сегодня / Национальная металлургия. 2003. № 4. С. 39 – 44.
2. Лаптева А. М. Ситуация на мировом вольфрамовом рынке и возможности российской сырьевой базы вольфрама / Отечественная геология. 2018. № 1. С. 29 – 39.
3. Клячко Л. И., Лейтман М. С. Лом вольфрама: технология вторичной переработки и российский рынок / Цветные металлы. 2005. № 3. С. 101 – 104.
4. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Галков А. В. Переработка скрапа твердых сплавов группы ВК (обзор) / Породо-разрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. 2007. № 10. С. 387 – 392.
5. Вячеславов А. В., Бичаев В. Б., Титова А. Д. и др. Анализ вторичного вольфрамсодержащего сырья для производства твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 11. С. 21 – 25.
6. Аналитический контроль состава материалов черной и цветной металлургии: справочник / под ред. В. И. Мосичева. — СПб.: НПО «Профессионал», 2007. — 1092 с.
7. Кубракова И. В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования / Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 327 – 340.
8. Черникова И. И., Остроухова У. А., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция и ферробора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 2. С. 11 – 17.
9. Якубенко Е. В., Войткова З. А., Черникова И. И., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка для определения Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu, W методом АЭС-ИСП в конструкционных сталях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 12 – 15.
10. Карпов Ю. А., Барановская В. Б., Лолейт С. И. и др. Аналитический контроль вторичного металлсодержащего сырья / Цветные металлы. 2015. № 12. С. 36 – 41.
11. ГОСТ 20559–75. Сплавы твердые, материалы керамические инструментальные. Правила приемки и методы отбора проб. — М.: Изд-во стандартов, 1992. — 10 с.
12. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки — М.: ВИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. С. 23 – 29.
13. Sansonetti J. E., Martin W. C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. N 4. P. 1559 – 2259.
14. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблицы спектральных линий. — М.: Наука, 1977. С. 649 – 656.

REFERENCES

1. Lapteva A. World market of tungsten today / Nats. Metallurg. 2003. N 4. P. 39 – 44 [in Russian].
2. Lapteva A. M. The situation on the world tungsten market and the potential of the Russian raw material base of tungsten / Otechestv. Geol. 2018. N 1. P. 29 – 39 [in Russian].
3. Klyachko L. I., Leytman M. S. Tungsten scrap: recycling technology Russian market / Tsvet. Met. 2005. N 3. P. 101 – 104 [in Russian].
4. Bondarenko V. P., Martynova L. M., Galkov A. V. Processing of scrap of hard alloys of K group (a Review) / Porodotrazr. Metalloobrabat. Instr. Tekhn. Tekhnol. Izgotovl. Primen. 2007. N 10. P. 387 – 392 [in Russian].
5. Vyacheslavov A. V., Bichayev V. B., Titova A. D., et al. AES-ICP analysis of secondary tungsten-containing raw materials for production of hard alloys / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 11. P. 21 – 25 [in Russian].
6. Analytical control of the composition of materials of ferrous and nonferrous metallurgy / V. I. Mosichev (ed.). — St. Petersburg: NPO “Professional”, 2007. — 1092 p. [in Russian].
7. Kubrakova I. V. Microwave radiation in analytical chemistry: the scope and prospects of application / Russ. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. N 4. P. 283 – 294.
8. Chernikova I. I., Ostroukhova U. A., Yermolayeva T. N. Microwave sample preparation in analysis of ferrotungsten, silicocalcium and ferrobora by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 2. P. 11 – 17 [in Russian].
9. Yakubenko Ye. V., Voytkova Z. A., Chernikova I. I., and Ermolaeva T. N. Microwave sample preparation for detection of Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu and W using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in engineering steels / Inorg. Mater. 2015. Vol. 51. N 14. P. 1370 – 1374.
10. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B., Loleyt S. I., et al. Analytical control of secondary metal-containing raw materials / Tsvet. Met. 2015. N 12. P. 36 – 41 [in Russian].
11. State Standard GOST 20559–75. Hard metals, ceramic tool materials. Rules of acceptance and sampling. — Moscow: Standartinform, 1992. — 10 p. [in Russian].
12. Karpov Yu. A., Savostin A. P. Methods of sampling and sample preparation. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. P. 23 – 29 [in Russian].
13. Sansonetti J. E., Martin W. C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. N 4. P. 1559 – 2259.
14. Zaidel’ A. N., Prokof’ev V. K., Raiskii S. M., et al. Tables of spectral lines. — Moscow: Nauka, 1977. — 798 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-26-30>

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В СМАЗКЕ ДЛЯ СУХОГО ВОЛОЧЕНИЯ ПРОВОЛОКИ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© Татьяна Юрьевна Труханович*, Марина Хенриковна Лунькова,
Наталья Николаевна Паутова

ОАО «БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Беларусь; e-mail: *hlmk.czl@bmz.gomel.by

*Статья поступила 7 февраля 2018 г. Поступила после доработки 22 ноября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Представлены результаты исследования гранулометрического состава и содержания железа в смазке для сухого волочения проволоки. В процессе волочения в смазку попадает железо как в составе оксидов остаточной окалины, так и непосредственно с поверхности проволоки. Вместе с тем происходит постепенное измельчение смазки, что также ухудшает качество волочения. Смазку оценивали по двум параметрам: гранулометрическому составу и содержанию железа. Массовую долю железа в сухой смазке определяли, используя специально разработанную методику. Соединения железа сначала растворяли при помощи соляной кислоты, а затем отделяли от жирных кислот. Содержание железа измеряли с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой. Гранулометрический состав определяли методом просеивания через сита. Исследовали образцы новой исходной смазки и из мыльниц со станом среднего и грубого волочения. На основе полученных данных сделаны заключения о динамике накопления железа и изменении гранулометрического состава смазки в процессе волочения проволоки. Оценена периодичность полной замены смазки в мыльницах с точки зрения рационального ее использования без ухудшения технологичности волочения. Таким образом, предложенная методика определения железа в смазке для сухого волочения может применяться для контроля изменения качества смазки в процессе эксплуатации и подбора оптимального периода ее замены, в том числе при переходе на продукцию других производителей.

Ключевые слова: смазка; сухое волочение проволоки; определение железа; гранулометрический состав; эксплуатация смазки.

STUDY OF THE GRANULOMETRIC COMPOSITION AND IRON CONTENT IN THE DRY WIRE DRAWING GREASE DURING OPERATION

© Tatiana Yu. Truhanovich*, Marina H. Lunkova, Natalia N. Pautova

OJSC “BSW — management company of BMC holding”, Zhlobin, Belarus, e-mail: *hlmk.czl@bmz.gomel.by

Received February 7, 2018. Revised November 22, 2018. Accepted November 25, 2018.

The results of studying granulometric composition and iron content in wire dry drawing grease are presented. The goal of the study is to estimate the possibility of extending a period of full replacement of grease in rough and intermediate wire drawing. Iron gets into the grease upon drawing both as a part of residual scale oxides and directly from the wire surface. Moreover, a gradual grinding of the grease also degrades the quality of drawing. The grease quality was estimated by two parameters: particle size distribution and iron content. The mass fraction of iron in the dry grease was determined using a specially developed technique. Iron compounds were first dissolved with hydrochloric acid and then separated from fatty acids. The iron content was measured using an optical emission spectrometer with inductively coupled plasma. The granulometric composition was determined by sieving. Test samples were taken from new

original grease and from the soap-boxes of medium and coarse drawing machines. The dynamics of iron accumulation and change in the particle size distribution of the grease in the process of wire drawing were assessed proceeding from the results of measurements. The frequency of complete replacement of grease in soap-boxes was evaluated from the view point of the rational use without compromising the production effectiveness of drawing. Recommendations are given regarding decrease in the frequency of partial replacement of the grease in soap boxes in blocks N 4 – 6 in coarse drawing machines and blocks N 5 – 7 in medium drawing machines due to control of iron accumulation.

Keywords: grease; wire dry drawing; iron content determination; granulometric composition; grease lifetime.

При производстве холоднотянутой проволоки важны как носители смазочного вещества, так и сами смазки. От них при дальнейшей обработке зависит качество поверхности изделия.

Смазка предотвращает прилипание протягиваемого металла к волокнам, уменьшает трение, снижает температуру в очаге деформации и обеспечивает необходимое качество поверхности проволоки. Правильно выбранная смазка позволяет применять частные и общие деформации (обжатыя), а также высокие скорости волочения.

Смазка для волочения должна выдерживать высокое давление, равномерно смазывать и хорошо захватываться изделием, эффективно снижать внешнее трение между протягиваемой проволокой и волоком и обеспечивать минимальный износ канала волок. Она не должна спекаться, разлагаться или расслаиваться [1].

Мыльные порошкообразные смазки — соединения щелочных и щелочноземельных металлов (натрия, калия, кальция) с жирными кислотами, — широко используют при сухом волочении [2]. Порошок при этом тщательно измельчают (до определенного гранулометрического состава) и просушивают. Слишком мелко измельченная смазка более склонна к выгоранию и слеживанию, а грубый помол препятствует эффективному захвату и подаче смазки в зону деформации.

Наличие большого количества мелких фракций ограничивает возможность перемещения отдельных гранул ввиду увеличения площади поверхности частиц, приходящихся на единицу массы смазки. Вместе с тем мелкие частицы смазки необходимы, особенно в начале процесса волочения, чтобы обеспечить достаточный контакт смазки с поверхностью металла для захвата ее в очаг деформации. Поэтому гранулометрический состав смазки регламентируют [3].

Проволока, проходя через установленную перед волоком мыльницу с засыпанной в нее смазкой, захватывает своей поверхностью мыльный порошок и направляет его в волоку, достигая тем самым требуемое смазывание. Порошок обычно добавляют в мыльницы периодически, по мере выработки ранее засыпанной порции.

В процессе волочения в смазку попадает железо как в составе оксидов остаточной окалины,

так и непосредственно с поверхности проволоки. Оксиды железа ухудшают волочильные свойства, препятствуют эффективному сцеплению смазки с поверхностью изделия и ее равномерному распределению. Также в процессе волочения происходит постепенное измельчение смазки, что снижает качество волочения.

В настоящее время для станов грубого волочения (ГВ) рекомендована полная замена смазки через каждые 80 ч вместе с заменой волок. Для станов среднего волочения (СВ) — 1 раз в месяц. Внепланово-частичную или полную замену смазки также проводят при снижении технологичности волочения.

Цель работы — исследование связи между изменением характеристик смазки и технологичностью процесса волочения.

Исследовали гранулометрический состав и содержание железа на разных этапах эксплуатации сухой смазки Lubrifil VA7001. Содержание железа определяли с помощью метода, заключающегося в выделении жирных кислот в твердую фазу кипячением в растворе соляной кислоты [4]. При этом растворимое в кислоте железо, находящееся в пробе, переходит в раствор в виде растворимых солей. Далее жидкую фазу отделяли от твердой и анализировали.

Алгоритм эксперимента был следующий. К тщательно перемешанному в стеклянном стакане образцу смазки массой около 10 г добавили 60 см³ дистиллированной воды и 30 см³ концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор кипятили до появления на поверхности прозрачного слоя жирных кислот (около 3 ч) и затем охлаждали. Твердый жировой слой промывали дистиллированной водой. Промывные воды переносили количественно в раствор, который отфильтровывали в стеклянную колбу.

Содержание железа в полученном растворе определяли на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (длина волны 248,3 нм), затем пересчитывали в массовую долю по отношению к массе образца.

Показатели точности и расширенную неопределенность результатов измерений рассчитывали по стандартным методикам [5] (табл. 1).

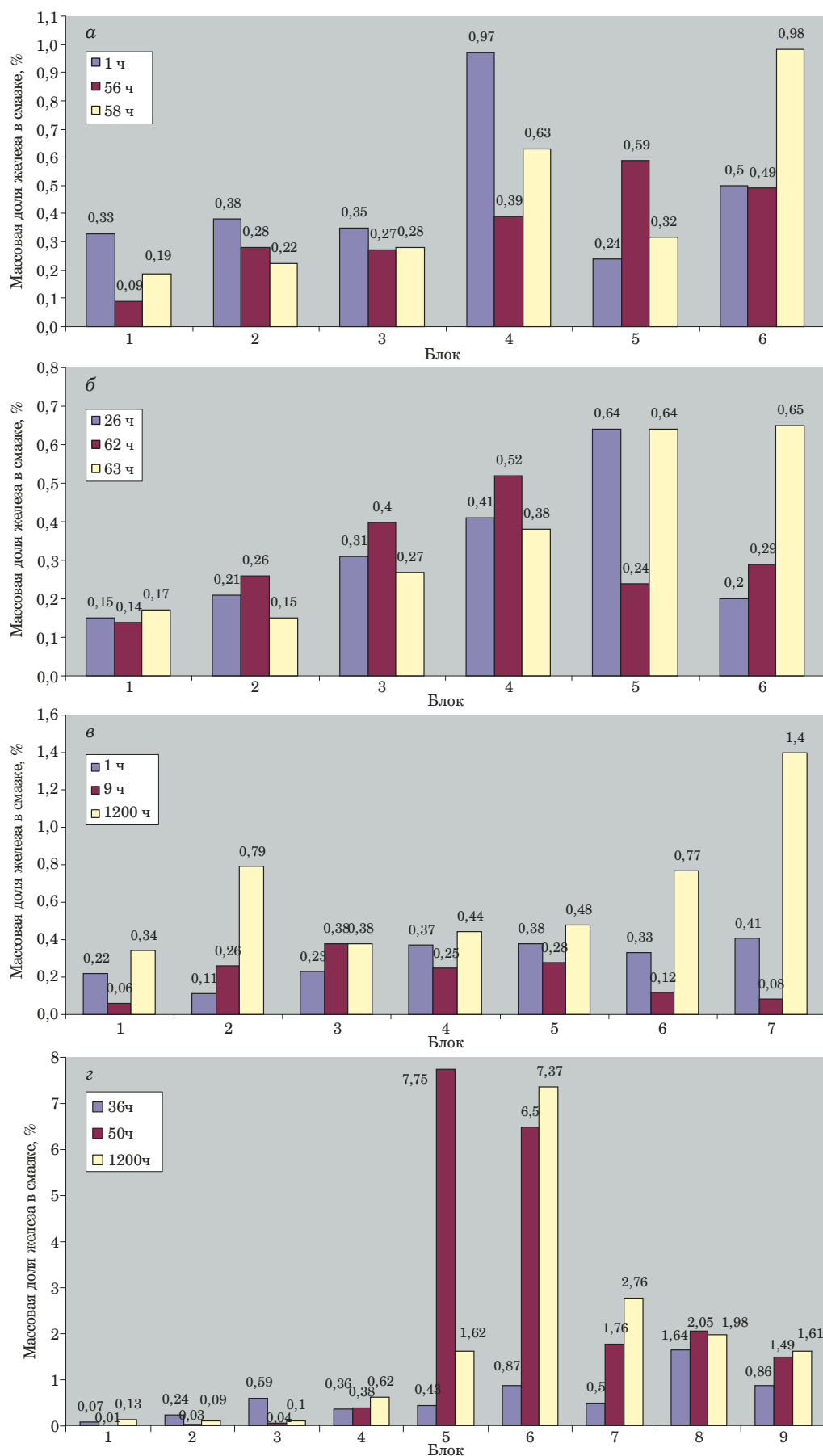


Рис. 1. Результаты определения массовой доли железа в образцах смазки из мыльниц: *а* — стан ГВ № 2, диаметр проволоки 3,62 мм; *б* — стан ГВ № 3, диаметр проволоки 3,17 мм; *в* — стан СВ № 8, диаметр проволоки 1,79 мм; *з* — стан СВ № 14, диаметр проволоки 0,89 мм

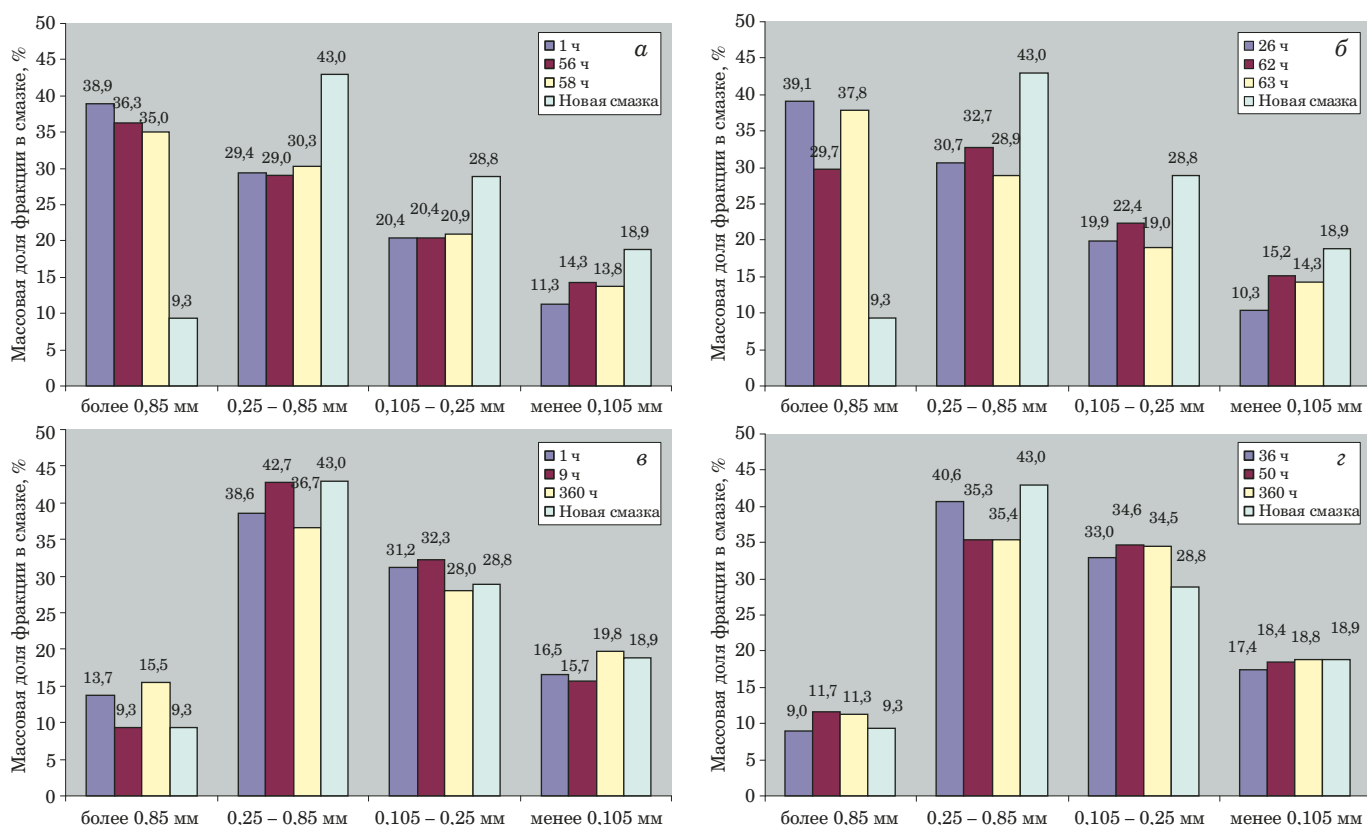


Рис. 2. Результаты определения массовой доли фракции в образцах новой (неиспользованной) смазки и из мыльниц: а — стан ГВ № 2, диаметр проволоки 3,62 мм; б — стан ГВ № 3, диаметр проволоки 3,17 мм; в — стан СВ № 8, диаметр проволоки 1,79 мм; г — стан СВ № 14, диаметр проволоки 0,89 мм

Таблица 1. Показатели точности и расширенная неопределенность результатов измерений

Диапазон измерений, %	Стандартное отклонение повторяемости S_r , г/дм ³	Предел повторяемости r , г/дм ³	Стандартное отклонение воспроизводимости S_R , г/дм ³	Предел воспроизводимости R , г/дм ³	Расширенная неопределенность результатов измерений $U(X)$, г/дм ³
0,01 – 0,05	0,002	0,005	0,002	0,006	0,004
0,05 – 0,2	0,004	0,011	0,004	0,012	0,008
0,2 – 0,7	0,007	0,018	0,007	0,020	0,014
0,7 – 2,0	0,009	0,025	0,010	0,027	0,020
2,0 – 5,0	0,02	0,05	0,02	0,06	0,04
5,0 – 10,0	0,03	0,08	0,03	0,09	0,06

Волоочильный стан разделен на блоки, которые состоят из барабана, волокодержателя, волокни определенного диаметра и мыльницы с волоочильной смазкой. На рис. 1 приведены результаты определения массовой доли железа в образцах смазки из мыльниц ГВ и СВ с различными сроками эксплуатации (в новой (неиспользованной) смазке массовая доля железа составляла не более 0,001 %).

Видно, что резкое повышение содержания железа происходит уже в первые часы эксплуатации смазки. Массовая доля железа в смазке на станах ГВ увеличивается в первые сутки в 100 – 200 раз и в дальнейшем практически не ме-

няется, на станах СВ в первые двое суток — в 100 раз, а затем до полной замены — еще в 2 – 3 раза.

Резкое повышение содержания железа в смазке на станах СВ (до 8 %, диаметр 0,89 мм),

Таблица 2. Требования к размерам частиц и массовой доле фракции в смазке для сухого волочения проволоки Lubrifil VA7001

Фракция	Размер частиц, мм	Массовая доля, %
1-я (крупная)	Более 0,85	3 – 16
2-я (средняя)	0,25 – 0,85	30 – 50
3-я (средняя)	0,105 – 0,25	25 – 45
4-я (мелкая)	Менее 0,105	10 – 25

возможно, связано с тем, что заготовка, используемая под проволоку тонких диаметров (0,89 – 1,14 мм), проходит подготовку к волочению на участке патентирования, и окалина может удаляться не полностью. В результате при волочении остаточная окалина механически снимается с патентированной заготовки и попадает в смазку.

Гранулометрический состав образцов определяли с использованием метода, основанного на разделении фракций посредством просеивания через сита с калибровочными ячейками с последующим их взвешиванием.

В табл. 2 приведены требования к размерам частиц и массовой доле фракций в смазке Lubrifil VA7001.

Для проведения гранулометрических исследований образцы из мыльниц всех блоков одного стана сначала смешивали, затем определяли состав. Результаты приведены на рис. 2.

Видно, что на станах ГВ изменение гранулометрического состава значительно: на 20 – 30 % увеличивается массовая доля крупной (1-й) фракции, а содержание средних (2-й и 3-й) фракций уменьшается на 10 %, также снижается массовая доля мелкой фракции. Это происходит потому, что, помимо выноса изделием средних фракций, из-за больших деформаций повышается температура проволоки и смазка спекается. Спекшиеся частицы, соответственно, отсеиваются с 1-й фракцией.

На СВ гранулометрический состав со временем меняется несущественно: 1-я самая крупная фракция растет на 2 – 5 %, что объясняется постоянным выносом средних фракций, содержание мелкой 4-й фракции почти не повышается.

Отметим, что за период испытаний снижения технологичности волочения не зафиксировано.

Таким образом, предложенный метод определения содержания железа в смазке для сухого волочения Lubrifil VA7001 может применяться для

контроля изменения ее качества в процессе эксплуатации. Также его можно использовать для оценки смазок новых поставщиков и подбора оптимального периода их замены при испытаниях опытных партий. Вместе с тем гранулометрические исследования смазок позволяют своевременно удалять спекшиеся частицы и тем самым не снижать уровень технологичности волочения проволоки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балахов Х. Н., Клековкин А. А., Клековкина Н. А., Гун Г. С., Корчунов А. Г., Полякова М. А. Стальная проволока. — Магнитогорск: Изд-во Магнитогорского государственного технического университета имени Г. И. Носова, 2011. — 689 с.
2. Красильников Л. А., Лысенко А. Г. Волочильщик проволоки. — М.: Металлургия, 1987. — 320 с.
3. Сборник научных трудов специалистов Белорусского металлургического завода, 2001 – 2008 гг. В 3 т. / Под ред. Д. М. Кукуя, Н. В. Андрианова, В. А. Маточкина. — Минск: Техналогия, 2009.
4. ГОСТ 790–89. Мыло хозяйственное твердое и мыло туалетное. Правила приемки и методы выполнения измерений. — М.: Стандартинформ, 2007. — 13 с.
5. СТБ ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. — Минск: Госстандарт, 2002. — 48 с.

REFERENCES

1. Balakhov Kh. N., Klekovkin A. A., Klekovkina N. A., Gun G. S., Korchunov A. G., Polyakova M. A. Steel wire. — Magnitogorsk: Izd. MGTU im. G. I. Nosova, 2011. — 689 p. [in Russian].
2. Krasil'nikov L. A., Lysenko A. G. Wire drawing operator. — Moscow: Metallurgiya, 1987. — 320 p. [in Russian].
3. Book of scientific works performed by Byelorussian Steel Plant specialists, 2001 – 2008. In 3 vols. / D. M. Kukui, N. V. Andrianov, V. A. Matochkin (eds.). — Minsk: Tekhnalogiya, 2009 [in Russian].
4. State Standard GOST 790–89. Hard common soap and toilet soap. Acceptance rules and methods to perform tests. — Moscow: Standartinform, 2007. — 13 p. [in Russian].
5. State Standard STB ISO 5725-2-2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2. Basic method of the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. — Minsk: Gosstandart, 2002. — 48 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-31-35>

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СТАЛЬНЫХ ПЛАСТИН МАЛОЙ ТОЛЩИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЭРЦИТИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

© **Иван Николаевич Андронов, Василий Леонидович Савич***

Ухтинский государственный технический университет, г. Ухта, Россия; e-mail: *vsavitch@yandex.ru

*Статья поступила 28 февраля 2018 г. Поступила после доработки 22 ноября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Представлены результаты исследования деформированного состояния и глубины вмятин в стальных пластинах из низкоуглеродистой кузовной стали К08Ю малой толщины (3 – 5 мм) с применением коэрцитиметрического метода. Известно, что механические напряжения и деформации, возникающие в стальных стержнях и основном металле труб нефтегазового сортамента, оказывают существенное влияние на величину коэрцитивной силы (КС) металла вблизи поверхности образца. Анализировали влияние деформирования пластин и геометрических размеров вмятин на изменение величины КС с помощью коэрцитиметра КМ-445.1 и инструментов для пошагового определения глубины вмятины (штангенциркуль с глубиномером, рулетки, металлической полоски, маркера). Получены расчётные дифференциальные зависимости, связывающие кривизну пластины с глубиной вмятины. Определены линейные деформации, возникающие в пластине, и их интенсивность. Установлены соотношения между КС и деформационными характеристиками пластин с разным характером смятия. Показано, что в пластине, имеющей одинарную вмятину, величина КС монотонно возрастает с ростом глубины вмятины и интенсивности деформаций. В пластине с двойной вмятиной наблюдали волнообразную зависимость КС от глубины и интенсивности деформаций с характерной точкой перегиба. При этом по характеру зависимости можно судить о величине и типе вмятины. Предложенный анализ напряжённого состояния с применением коэрцитиметрического метода позволяет находить геометрические несовершенства поверхности пластин и осуществлять их диагностику.

Ключевые слова: пластина; осевая деформация; интенсивность сдвиговой деформации; коэрцитивная сила; вмятина; коэрцитиметрический метод.

STUDY OF THE STRAINED STATE OF STEEL PLATES OF SMALL THICKNESS USING COERCIMETRY

© **Ivan N. Andronov, Vasily L. Savich***

Ukhta State Technical University, g. Ukhta, Russia; e-mail: *vsavitch@yandex.ru

Received February 28, 2018. Revised November 22, 2018. Accepted November 25, 2018.

The results of studying the strain state and depth of dents in K08Yu low-carbon steel plates of small thickness (3 – 5 mm) using the method of coercimetry are presented. It is known that mechanical stresses and strains that occur in steel rods and base metal of oil and gas pipes have a significant impact on the magnitude of the coercive force (CF) near the sample surface. The effect of plate deformation and geometric dimensions of the dents on the CF magnitude is analyzed using a KM-445.1 coercimeter and tools for stepwise determination of the depth of dents (calipers with a depth gauge, tape measures, metal strip, marker). The calculated differential dependences linking the curvature of the plate with the dent depth are obtained. The intensity of linear strains occurring in the plate is determined. The relations between the coercive force and strain characteristics of plates with different types of collapsing are determined, namely, it is shown that in a plate with a single dent, the value of the coercive force increases monotonically with the depth and intensity of deformations, whereas in a plate with a double dent, there is a complex wave-like dependence of the coercive force magnitude on the depth and intensity of deformations with a characteristic inflection point and the character of the dependence provides a possibility for determination of the size and type of the dent. The proposed analysis of the stress state using the method

of coercimetry makes it possible to detect geometric imperfections on the surface of the plates and carry out their non-destructive diagnostics.

Keywords: plate; axial deformation; shear strain intensity; coercive force; dent; coercimetry.

Развитие методов неразрушающего контроля — важнейшая задача повышения эксплуатационной надежности элементов металлических конструкций в машиностроении и других отраслях современной промышленности. Для контроля дефектов и их устранения применяют разнообразные методы дефектодиагностики и реставрации элементов конструкций и деталей машин до их номинальных геометрических размеров.

Традиционные технологии обнаружения дефектов с помощью толщиномера требуют дополнительного исследования причин изменения толщины изделия. Так, в процессе эксплуатации, например, транспортных средств могут возникать сколы лакокрасочных покрытий, не сопровождающиеся деформацией кузовной пластины. В этом случае толщиномер зафиксирует дефект толщины без фактического деформирования изделия.

Из альтернативных толщинометрии методов с практической точки зрения наибольший интерес представляют магнитные методы диагностики металлоконструкций [1] и прежде всего коэрцитиметрический метод, который нашел прикладное применение в газотранспортной отрасли при анализе напряженного состояния газопроводов [2–8].

Цель работы — исследование деформированного состояния и глубины вмятин в стальных пластинах из низкоуглеродистой стали К08Ю малой толщины (3–5 мм) с применением коэрцитиметрического метода.

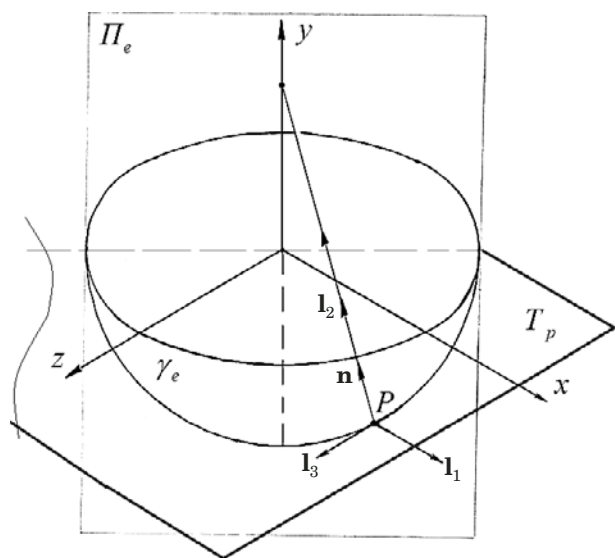


Рис. 1. Схема профиля вмятины

Исследовали деформированное состояние в пластинах, обусловленное локальным смятием. Механические свойства стали К08Ю: $\sigma_T = 190$; $\sigma_B = 270 - 350$ МПа. Для упрощения предполагали, что рассматриваемые вмятины имеют сферическую форму.

На рис. 1 приведена схема профиля сферической вмятины; γ_e — геометрический контур вмятины; P — произвольная точка на глубине вмятины; l_1, l_2, l_3 — единичные векторы точки P (l_1, l_3 расположены параллельно осям x, z); n — вектор нормали для точки P ; Π_e, T_p — плоскости направления линии деформации и недеформированного состояния пластины).

Кривизну вмятины (величину, обратную радиусу кривизны ρ) в плоскости (x, y) определяли из уравнения [9]

$$K_1 = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_x} = -\frac{d^2y/dx^2}{[1 + (dy/dx)^2]^{3/2}}, \quad (1)$$

где $y = y(x, z)$ — глубина вмятины в произвольной точке P с координатами (x, y) .

При этом линейная деформация пластины в направлении l_1 составит

$$\varepsilon_{l1} = \frac{\delta}{2\rho}, \quad (2)$$

где δ — толщина пластины.

Аналогично с учетом сферической симметрии вмятины линейная деформация в направлении l_3 —

$$\varepsilon_{l3} = \frac{\delta}{2\rho}. \quad (3)$$

Исходя из гипотезы неизменности объема материала в процессе деформирования, имеем

$$\begin{aligned} dl_1 dl_3 (1 + \varepsilon_{l1})(1 + \varepsilon_{l3}) dl_2 (1 + \varepsilon_{l2}) &= dl_1 dl_2 dl_3 = \\ &= dl_1 dl_2 dl_3 (1 + \varepsilon_{l1} + \varepsilon_{l3} + \varepsilon_{l1}\varepsilon_{l2})(1 + \varepsilon_{l2}), \end{aligned} \quad (4)$$

где ε_{l2} — линейная деформация в направлении l_2 .

Далее получаем

$$(1 + \varepsilon_{l1} + \varepsilon_{l3} + \varepsilon_{l1}\varepsilon_{l2})(1 + \varepsilon_{l2}) = 1. \quad (5)$$

Пренебрегая величинами второго порядка, находим

$$\varepsilon_{l2} = \frac{1}{1 + \varepsilon_{l1} + \varepsilon_{l3}} - 1 = -\frac{\varepsilon_{l1} + \varepsilon_{l3}}{1 + \varepsilon_{l1} + \varepsilon_{l3}}. \quad (6)$$

Учитывая соотношения (2) и (3), окончательно получаем

$$\varepsilon_{l2} = -\frac{2\varepsilon_{l1}}{1 + 2\varepsilon_{l1}}. \quad (7)$$

Интенсивность сдвиговой деформации определяли по формуле [10]

$$\varepsilon_i = \sqrt{\frac{2}{3} \left[(\varepsilon_{l1} - \varepsilon_{l2})^2 + (\varepsilon_{l1} - \varepsilon_{l3})^2 + (\varepsilon_{l2} - \varepsilon_{l3})^2 \right]}. \quad (8)$$

Анализировали кузовные пластины с одной и двумя вмятинами (рис. 2). По выделенным равным секторам определяли глубину вмятины с использованием штангенциркуля с глубиномером, коэрцитивную силу (КС) — с помощью коэрцитиметра КМ-445.1 [2]. Относительная погрешность измерения КС не превышала 5 %, абсолютная погрешность измерения глубины — 0,01 мм.

Глубину деформации измеряли по оси y (в направлении, перпендикулярном плоскости T_p), длину — по оси x . Практическое положение плоскости T_p задавали металлической полоской, ориентированной вдоль оси x и жестко зафиксированной в местах отсутствия деформаций или вне

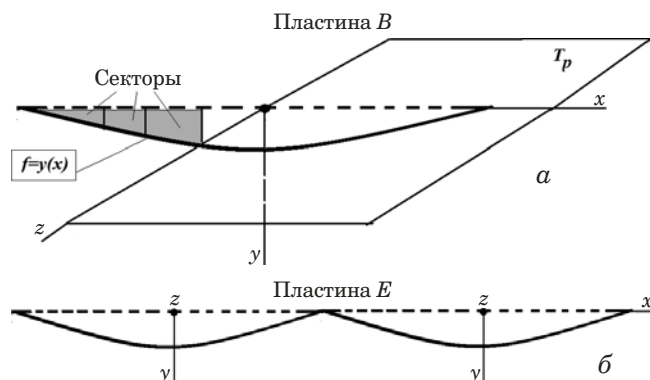


Рис. 2. Схемы с одной (а) и с двумя (б) вмятинами

пластины. Коэрцитиметр ориентировали вдоль оси x .

Кривизну вмятины и линейные деформации определяли по формулам (1) – (3), интенсивность деформации — по (2), (3), (7), (8) с использованием методики численного дифференцирования (программа Excel).

На рис. 3 представлены зависимости линейной (ε_{l3}), сдвиговой (ε_i) деформации и H_c от длины x для пластин В и Е (см. рис. 2).

Видно, что в случае двойной вмятины кривая $\varepsilon_i(x)$ имеет двойной максимум (большой приходится на наиболее глубокий дефект).

Также установили, что кривые $H_c(x)$ (с точностью до знака) повторяют линии прогиба пластин В и Е в плоскости (x, y) . Это свидетельствует о том, что максимум КС достигается в геометри-

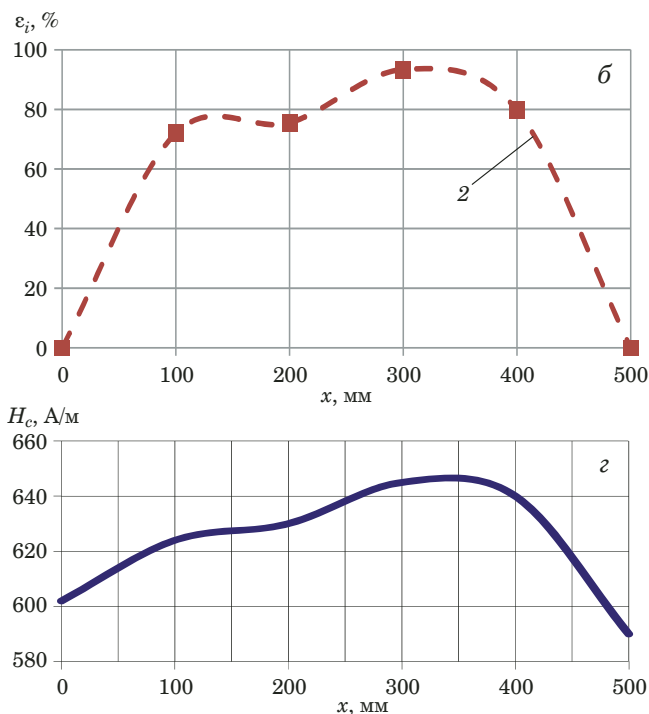
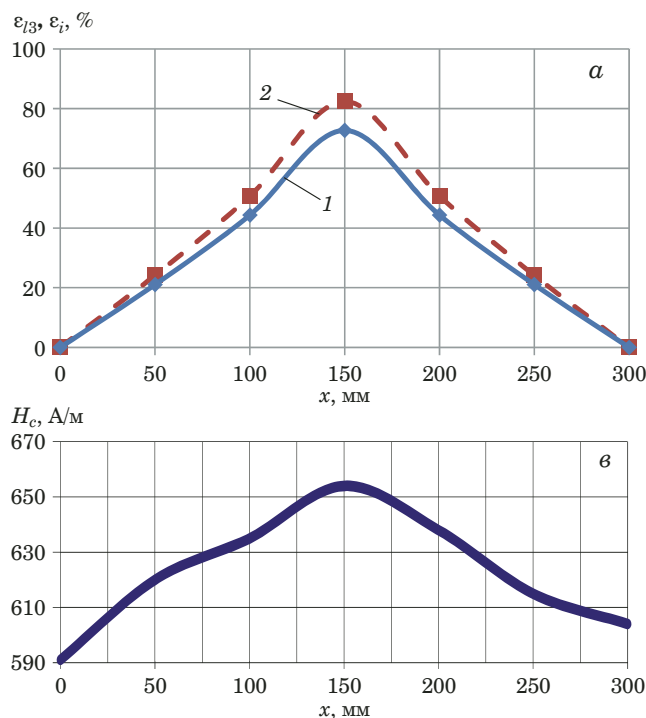


Рис. 3. Зависимости ε_{l3} (1), ε_i (2) и H_c от расстояния x для пластин В (а, б) и Е (б, г)

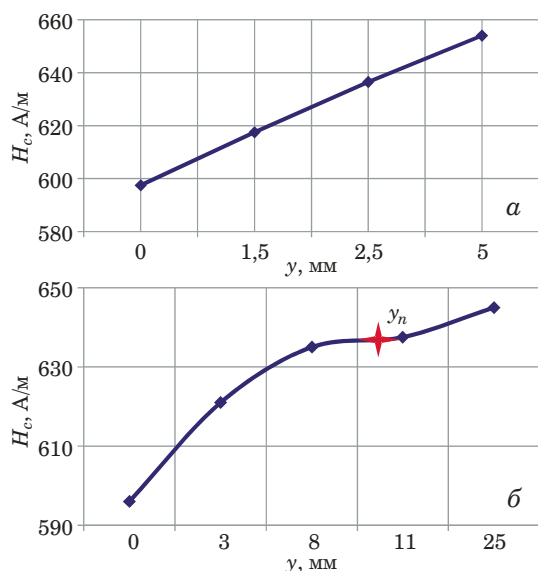


Рис. 4. Зависимости H_c от глубины вмятины y для пластин В (а) и Е (б)

ческом центре одинарной вмятины В. Для двойного дефекта наблюдается характерный двойной (размытый) максимум (рис. 4).

Зависимости H_c от глубины дефекта y (рис. 4) показывают, что в случае одинарной вмятины КС меняется по линейному закону с ростом y . Для двойной вмятины повышение H_c характеризуется следующими соотношениями: $d^2H_c/dy^2 < 0$ при $y < y_n$ и $d^2H_c/dy^2 > 0$ при $y > y_n$ (y_n — координата точки перегиба величины КС при ее изменении вдоль оси y).

Зависимости КС от интенсивности сдвиговой деформации приведены на рис. 5. Видно, что для одинарной вмятины наблюдается практически линейный рост H_c с увеличением ε_i . В случае двойного дефекта повышение H_c имеет волнообразный характер.

Таким образом, проведенные исследования пластин с различной глубиной смятия показали, что при одинарной вмятине величина КС монотонно возрастает с ростом ее глубины и интенсивности деформаций. В случае двойного дефекта наблюдается волнообразная зависимость КС от глубины и интенсивности деформаций с характерной точкой перегиба. По характеру зависимости КС от положения точки измерения (координат x, y) можно судить о величине и характере вмятины.

Следовательно, коэрцитиметрический метод можно применять при диагностике качества поверхности пластин, например, в кузовных частях автомобилей. Существующие методы дефектоскопии (с помощью толщиномера и др.) не позволяют обнаруживать отреставрированные элементы кузова. Предлагаемый подход дает возможность не только диагностировать дефекты пла-

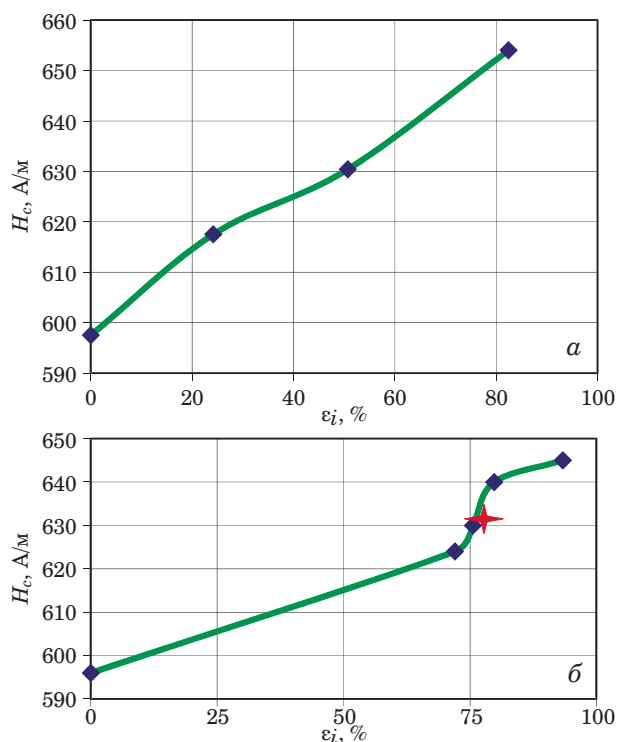


Рис. 5. Зависимости H_c от величины интенсивности сдвиговой деформации ε_i для пластин В (а) и Е (б)

стин после реставрации, но и фиксировать замену одной кузовной пластины на другую.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толмачев И. И. Магнитные методы контроля и диагностики: учебное пособие. — Томск: Томский политехнический университет, 2008. — 216 с.
2. Теплинский Ю. А., Агиней Р. В., Кузьбожев А. С., Андронов И. Н. Исследование особенностей изменения магнитных параметров стали марки 17Г1С в условиях одноосной растягивающей нагрузки / Контроль. Диагностика. 2004. № 12. С. 6 – 8.
3. Агиней Р. В., Андронов И. Н., Корепанова В. С. Анализ вида напряженного состояния газопроводных труб коэрцитиметрическим методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 12. С. 52 – 54.
4. Андронов И. Н., Агиней Р. В., Леонов И. С. Коэрцитиметрический анализ плосконапряженного состояния в магнитных сплавах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 6. С. 55 – 58.
5. Андронов И. Н., Агиней Р. В., Леонов И. С. Анализ плоского напряженного состояния стальных трубопроводов по лепестковым диаграммам коэрцитивной силы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 50 – 52.
6. Андронов И. Н., Агиней Р. В., Благовисный П. В. Коэрцитиметрический анализ напряженного состояния в стальных трубах, нагруженных поперечными силами и внутренним давлением / Трубопроводный транспорт [теория практика]. 2014. № 5 – 6(45 – 46). С. 66 – 71.
7. Lo C. C. H., Kinser E., Jiles D. Modeling the interrelating effect of plastic deformation and stress on magnetic properties of materials / J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. N 10. P. 6626 – 6628.
8. Андронов И. Н., Благовисный П. В., Алиев Т. Т., Беляев С. Н. Анализ остаточных деформаций в конструкционных сталях коэрцитиметрическим методом / Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2016. № 7. С. 9 – 14.

9. **Феодосьев В. И.** Сопротивление материалов: учебник для вузов. — М.: Наука, 1986. — 512 с.
10. **Малинин Н. Н.** Прикладная теория пластичности и ползучести. — М.: Машиностроение, 1968. — 400 с.

REFERENCES

1. **Tolmachev I. I.** Magnetic methods of control and diagnostics: textbook. — Tomsk: Izd. TPU, 2008. — 216 p. [in Russian].
2. **Teplinskii Yu. A., Aginei R. V., Kuz'bozhev A. S., Andronov I. N.** Study of the peculiarities of changes in magnetic parameters of steel grade 17G1S under uniaxial tensile load / Kontrol'. Diagn. 2004. N 12. P. 6 – 8 [in Russian].
3. **Aginei R. V., Andronov I. N., Korepanova V. S.** Analysis of type of stress state of gas pipelines coercive method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 12. P. 52 – 54 [in Russian].
4. **Andronov I. N., Aginei R. V., Leonov I. S.** Coercitometric analysis flat stress state in magnetic alloys / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 6. P. 55 – 58 [in Russian].
5. **Andronov I. N., Aginei R. V., Leonov I. S.** Analysis of the plane stress state of steel pipelines by petal diagrams of coercive force / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 12. P. 50 – 52 [in Russian].
6. **Andronov I. N., Aginei R. V., Blagovisnyi P. V.** Coercitometric analysis of the stress state of a steel pipe loaded with transverse forces and internal pressure / Truboprovod. Transp. [Teor. Prakt.]. 2014. N 5 – 6(45 – 46). P. 66 – 71 [in Russian].
7. **Lo C. C. H., Kinser E., Jiles D.** Modeling the interrelating effect of plastic deformation and stress on magnetic properties of materials / J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. N 10. P. 6626 – 6628.
8. **Andronov I. N., Blagovisnyi P. V., Aliev T. T., Belyaev S. N.** Analysis of residual strains in structural steels coarticulation method / Stroit. Neft. Gaz. Skvazhin Sushe More. 2016. N 7. P. 9 – 14 [in Russian].
9. **Feodos'ev V. I.** Strength of materials: Textbook for technical colleges. — Moscow: Nauka, 1986. — 512 p. [in Russian].
10. **Malinin N. N.** Applied theory of plasticity and creep. — Moscow: Mashinostroenie, 1968. — 400 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-36-40>

МЕТОДИКИ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ ИНТЕНСИВНОСТИ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРА СФ-56

© Лев Геннадьевич Скорняков*, Андрей Вячеславович Дёмин,
Ольга Владимировна Денисова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: sko111lev@gmail.com

*Статья поступила 6 июля 2018 г. Поступила после доработки 21 января 2019 г.
Принята к публикации 23 января 2019 г.*

Приведены экспериментальные результаты тестирования работы спектрофотометра СФ-56. Предложены методики обработки данных измерения интенсивности источников излучения с помощью программ Maxima и Gnuplot. Установлено, что применение гауссовой функции для аппроксимации кривой излучения газовых ламп низкого давления в случае номинальной ширины щели прибора 0,3 нм повышает точность определения длины волны максимума линий излучения по сравнению с паспортными данными в 2,5 раза. Вместе с тем эффективная ширина щели, определенная как полуширина реперной линии 486,0 (или 656,1) нм, всегда превышает паспортные значения в среднем на 15 – 20 %, а в случае номинальной щели 1 нм — в 1,5 раза. Длина волны максимума реперной линии СФ-56 (в течение времени измерений до 6000 с) линейно зависит от времени. Интенсивность реперной линии со временем прогрева прибора меняется нелинейно и хорошо аппроксимируется формулой для осциллятора с декрементом затухания, равным его собственной частоте. Получено аналитическое выражение для спектра коэффициента излучения вольфрама в интервале длин волн 300 – 1100 нм. Планковская кривая для испускательной способности вольфрама описывает спектр сигнала штатной лампы накаливания СФ-56 только в интервале 300 – 420 нм. Также определена спектральная функция прибора. Отмечено, что с помощью СФ-56 можно измерять спектры источников излучения, размещаемых в осветительном блоке. Представленные данные могут быть использованы как для совершенствования данного типа приборов, так и для повышения точности и достоверности результатов измерения.

Ключевые слова: спектр; дейтерий; спектрофотометр; аппроксимация; временной дрейф; коэффициент излучения; спектральная функция.

APPROXIMATION METHODS USED FOR PROCESSING MEASUREMENTS OF THE INTENSITY SPECTRA OF RADIATION SOURCES OF SF-56 SPECTROPHOTOMETERS

© Lev G. Skorniyakov*, Andrei V. Dyomin, Olga V. Denisova

Yeltsin University, Ekaterinburg, Russia; e-mail: *sko111lev@gmail.com

Received July 6, 2018. Revised January 21, 2019. Accepted January 23, 2019.

The experimental results of testing the operation features of a SF-56 spectrophotometer are presented. Methods for processing the results of measuring the intensity of radiation sources using Maxima and Gnuplot software packages are developed to increase the accuracy of measurements. The use of the Gaussian function in approximation of the emission curve of low-pressure gas lamps for a nominal slit width of 0.3 nm increases the accuracy of determination of the wavelength of the maximum of emission lines by 2.5 times compared to the passport data. However, the effective width of the slit defined as the half-width of the reference line 486 nm (or 656.1 nm) always exceeds the passport values by 15 – 20%, and for a nominal slit of 1 nm by a factor of 1.5. The wavelength of the maximum of the SF-56 reference line (during the measurement time up to 6000 sec) linearly depends on time. The dependence of the reference line intensity on the heating time turned out to be nonlinear and is well approximated by the formula for an oscillator with a damping factor equal to the natural frequency. An analytical expression for the spectrum of the tungsten emission coefficient in the wavelength range of 300 – 1100 nm was derived. The Planck curve for the tungsten emissivity describes the spectrum of the signal of a standard incandescent lamp only in the wavelength range of 300 – 420 nm. The spectral function of the instrument is also determined. It is noted that SF-56 spectrophotometers can be used to measure the spectra of radiation sources

placed in the lighting unit. The presented data can be used both to improve this type of devices, and to improve the accuracy and reliability of measurement results.

Keywords: spectrum; deuterium; spectrophotometer; approximation; time drift; emissivity; spectral function.

Спектрофотометр СФ-56 предназначен для измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра 190 – 1100 нм [1]. Прибор применяют при контроле качества как готовой продукции, так и технологических процессов во многих отраслях промышленности.

Цель работы — использование метода аппроксимации спектральных и временных характеристик СФ-56 для повышения точности результатов измерений.

Тестировали спектрофотометры СФ-56 (номера 006 и 007) со штатными источниками излучения (дейтериевой и галогенной лампами).

Линейная, гауссова и дифракционная аппроксимации

При относительно низких температурах и давлениях ширина спектральных линий дейтерия намного меньше минимальной заявленной ширины щели d СФ-56. При этом измеренные спектры интенсивности спектральных линий дают аппаратную функцию прибора при табличной длине волны [2, 3].

На рис. 1 показаны приведенные к одному масштабу спектры интенсивности I реперной линии 656,1 нм. Видно, что регистрируемые спектры симметричны. Для ширины щели 0,3 нм в районе максимума линии излучения гауссова и

дифракционная функции [4] хорошо описывают экспериментальные результаты. Лучшее согласие наблюдается у гауссовой зависимости, поскольку в этом случае отсутствуют побочные дифракционные экстремумы. Для 1,0 нм форма спектральной линии удовлетворительно аппроксимируется линейной функцией.

Зависимость сигнала от номинальной ширины щели

В областях спектра со слабой зависимостью интенсивности излучения источника от длины волны следует ожидать, что регистрируемый сигнал будет квадратично зависеть от ширины щели d .

На рис. 2 приведены данные для интенсивности сигнала в ультрафиолетовой области спектра вдали от дискретных линий дейтерия. Видно, что для исследуемых приборов квадратный корень из величины сигнала линейно меняется с ростом номинальной ширины щели вне зависимости от величины сигнала и соотношения сигнал/шум.

Вместе с тем для $d = 1$ нм сигнал примерно на 30 % превышал значение, которое должно строго соответствовать зависимости.

Сравнение номинальных ширин щелей СФ-56 с полуширинами α - (656,106 нм) и β -линий (485,999 нм) [5] излучения дейтерия, полученных после вычитания фона (см. таблицу), показало, что измеренные полуширины для обеих линий превышают номинальные значения ширины щели. Конечно, наблюдаемая полуширина и номинальное значение не обязаны совпадать, од-

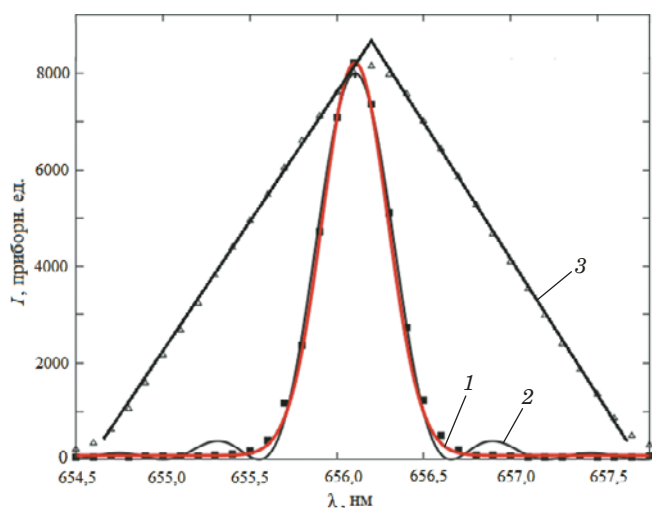


Рис. 1. Спектры интенсивности I линии 656,1 нм, измеренные при номинальных щелях СФ-56 0,3 (■) и 1,0 нм (△) (1 и 2 — аппроксимации гауссовой и дифракционной функциями, 3 — линейная аппроксимация)

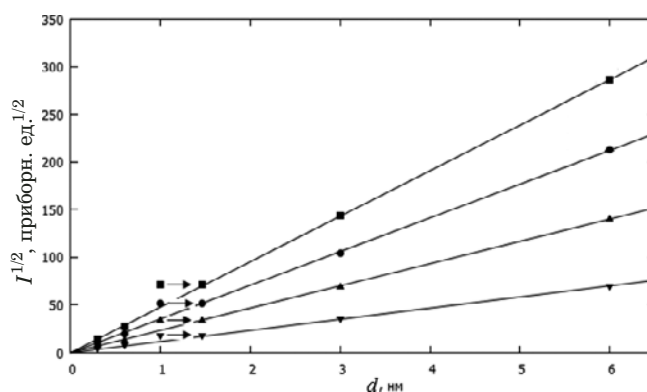


Рис. 2. Зависимости величины сигнала $I^{1/2}$ от номинальной ширины щели d для приборов 006 (■, ●, ▼; $\lambda = 415, 355, 200$ нм) и 007 (▲; $\lambda = 220$ нм)

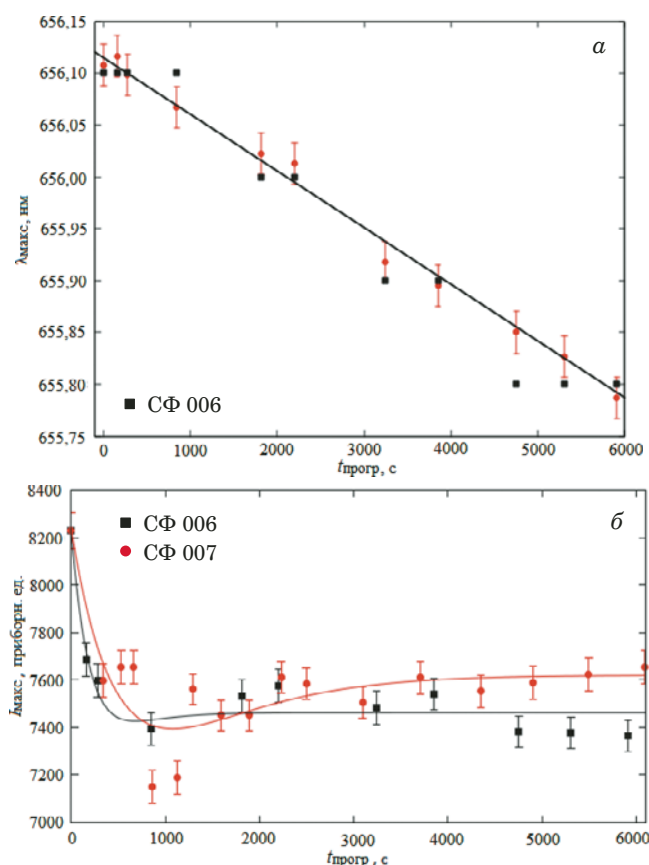


Рис. 3. Зависимости λ_{max} (● — максимум аппроксимирующих гауссовых кривых с указанием погрешности (программа Gnuplot); прямая — аппроксимация зависимости положения максимума спектральной линии от времени прогрева) (а) и I_{max} (б) от времени прогрева $t_{\text{прогр}}$

нако естественно ожидать, что отклонение должно быть в процентном отношении одинаковым для всех d . Получили, что оно составляет 10 – 20 % (усредненное по восьми результатам — 1,18), исключая $d = 1,0$ нм (1,73).

Таким образом, для сравнения сигналов при разных d необходимо умножить номинальную ширину щели на 1,18, а в случае $d = 1,0$ нм — на 1,73, либо умножить только последнее на $1,73/1,18 = 1,47$, оставив остальные без измене-

Результаты измерения полуширин спектральных линий излучения дейтерия

Номинальная ширина щели, нм	α		β	
	Измеренная ширина щели, нм	Отношение измеренной ширины щели к номинальной	Измеренная ширина щели, нм	Отношение измеренной ширины щели к номинальной
0,3	0,45	1,50	0,36	1,20
0,6	0,69	1,17	0,65	1,08
1,0	1,60	1,60	1,85	1,85
3,0	3,20	1,07	3,55	1,17
6,0	6,55	1,09	7,10	1,18

ния (см. рис. 2, где стрелками показан результат перенормировки).

Временной дрейф параметров

Оказалось, что со временем меняются как регистрируемое положение максимума реперной линии λ_{max} , так и ее интенсивность I_{max} .

На рис. 3 приведена зависимость λ_{max} от времени прогрева для прибора 006 (качественно аналогичная картина наблюдалась и для 007). Ступенчатость графика, построенного по показаниям спектрофотометра, связана с недостаточной точностью определения длины волны при использовании штатного ПО. Поскольку сдвиг калибровочной линии — непрерывная функция времени, следует признать, что аппроксимация спектральной линии гауссовым контуром ближе соответствует действительности и позволяет получить положение максимума спектральной линии с большей, чем указано в паспортных данных прибора, точностью.

Скорости дрейфа λ_{max} составили $0,57 \cdot 10^{-4}$ (для 006) и $0,46 \cdot 10^{-4}$ нм/с (для 007), оставаясь неизменными в интервале времени прогрева 0 – 6000 с. Это указывает на то, что дрейф положения максимума реперной линии длится как минимум 1 ч 40 мин. Поэтому операцию калибровки следует проводить непосредственно перед каждым измерением.

Полуширина реперной линии тестируемых СФ не менялась со временем прогрева и по измерениям полуширины аппроксимирующей кривой составляла $0,46 \pm 0,02$ и $0,44 \pm 0,02$ нм (для приборов 006 и 007 соответственно). Поскольку отклонения результатов измерения от среднего значения с запасом укладываются в точность определения положения λ_{max} , зависимость полуширины линии от каких-либо параметров не исследовали.

Аппроксимация экспериментальных данных (программа Gnuplot) зависимостью, характерной для сильно затухающих осцилляторов [6] (когда декремент затухания равен собственной частоте), позволила только в общих чертах описать полученные на опыте результаты и определить декремент затухания $\lambda = (1,5 - 2,0) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Кривые интенсивности реперной линии I_{max} для обоих приборов сначала резко падают при $t_{\text{прогр}}$ до 15 мин, затем, пройдя через минимум, меняются слабо. Отношение изменения интенсивности к ее максимальному значению составило 10 и 13 % (для приборов 006 и 007 соответственно).

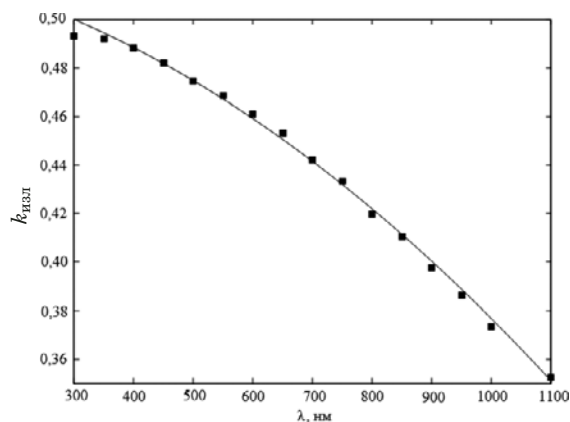


Рис. 4. Аппроксимация «рекомендованных» усредненных литературных данных для спектральной зависимости коэффициента излучения вольфрама $k_{изл}$ (■) квадратичной функцией $f_{ки}(\lambda)$ (сплошная кривая)

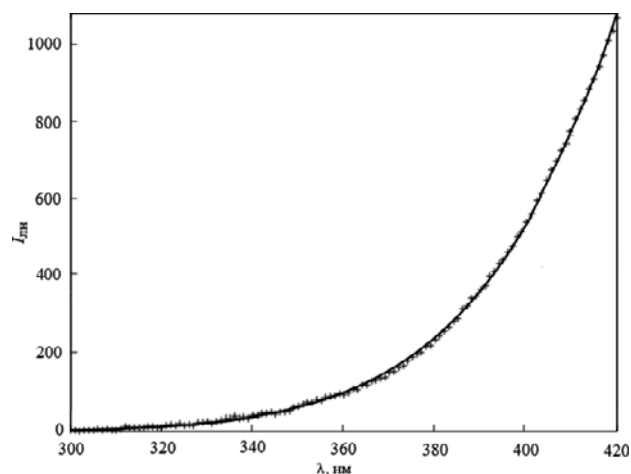


Рис. 5. Экспериментальный спектр интенсивности лампы накаливания $I_{ЛН}$ (+) и произведение испускательной способности АЧТ и коэффициента излучения вольфрама (сплошная кривая)

Планковская аппроксимация спектра интенсивности лампы накаливания

Полученная на основе анализа экспериментальных данных «рекомендованная» зависимость коэффициента излучения вольфрама от длины волны [7–9] в диапазоне длин волн 0,3 – 20 мкм достаточно сложна. Однако в рабочей области СФ-56 она упрощается и ее можно аппроксимировать квадратичной функцией:

$$f_{ки}(\lambda) = 0,500 + \frac{0,365 - 0,450}{1100 - 300}(\lambda - 300) - \frac{(\lambda - 300)^2}{10^6}. \quad (1)$$

На рис. 4 приведены аппроксимирующая кривая и «рекомендованные» экспериментальные данные [7].

Для корректного измерения спектров интенсивности произвольных источников излучения необходимо сравнить регистрируемый спектр штатной лампы накаливания СФ-56 (КГМ 12-10) с произведением испускательной способности абсолютно черного тела (АЧТ) $\varepsilon(\lambda, T)$ и «рекомендованного» коэффициента излучения вольфрама $k_{изл}(\lambda, T)$.

Спектр интенсивности КГМ 12-10 можно аппроксимировать планковской зависимостью только на отдельных участках. Наилучшее совпадение регистрируемой интенсивности с произведением функций $\varepsilon(\lambda, T)k_{изл}(\lambda, T)$ получили в спектральной области 300 – 420 нм (рис. 5).

Используя программу Gnuplot для более широкой области, установили, что максимально широкий интервал длин волн с достаточно высоким сигналом, в котором процедура сходится, — 300 – 750 нм. При этом параметр T в формуле Планка составляет 2655 ± 20 К.

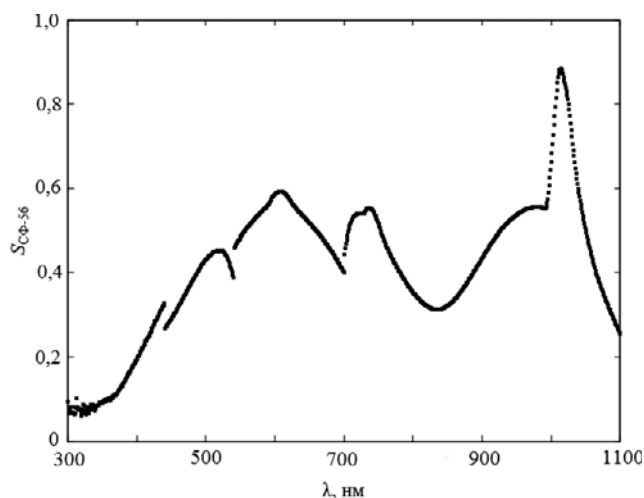


Рис. 6. Спектральная функция СФ 006

Интенсивность, регистрируемую СФ-56, можно выразить следующим образом:

$$I(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T)k_{изл}(\lambda, T)S_{СФ-56}(\lambda), \quad (2)$$

где $S_{СФ-56}(\lambda)$ — спектральная функция спектрофотометра.

Видно, что $S_{СФ-56}$ можно найти, разделив зарегистрированный спектр $I(\lambda, T)$ на $\varepsilon(\lambda, T) \times k_{изл}(\lambda, T)$. На рис. 6 приведена спектральная функция прибора 006 с номинальной шириной щели 0,6 нм.

Численные значения спектральной функции спектрофотометра — весовой коэффициент, на который необходимо умножать интенсивности любых исследуемых источников излучения при данных условиях измерения (для каждого прибора эта функция индивидуальна).

Таким образом, предложенная аппроксимационная методика обработки экспериментальных результатов спектрофотометрии позволяет повысить точность определения длины волны максимума линий излучения по сравнению с паспортными данными приборов в 2,5 раза.

Также проведенные исследования показали, что положение максимума реперной линии СФ в течение времени измерений до 6000 с линейно зависит от времени. При этом зависимость интенсивности реперной линии от длительности прогрева прибора нелинейна. В интервале длин волн 300 – 1100 нм коэффициент излучения вольфрама может быть аппроксимирован квадратической зависимостью. Для корректного измерения спектральных характеристик источников излучения необходимо определить спектральную функцию СФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектрофотометр СФ-56. Техническое описание и руководство по эксплуатации. — СПб.: ЛОМО-Спектр, 2007. — 16 с.
2. Никитин В. А. Теоретические основы методологии прецизионной спектрофотометрии. — Л., 1991.
3. Никитин В. А. Форма спектральных линий. <https://bourabai.ru/physics/3795.html> (дата обращения 10.11.2017).
4. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. — М.: Наука, 1976. — 392 с.
5. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблицы спектральных линий. Изд. 2-е, испр. и доп. — М.: Физматгиз, 1962. — 608 с.

6. Ландау Л. Д., Лифшиц И. М. Механика. — М.: ГИФМЛ, 1958. — 207 с.
7. Латышев Л. Н., Петров В. А., Чеховская В. Я. и др. Излучательные свойства твердых материалов: справочник. — М.: Энергия, 1974. — 472 с.
8. Джэмисон Дж. Э., МакФи Р. Х., Пласс Дж. Н. и др. Физика и техника инфракрасного излучения. — М.: Советское радио, 1965. — 639 с.
9. Гуревич М. М. Фотометрия (теория, методы и приборы). — Изд 2-е. — Л.: Энергоатомиздат, 1983. — 268 с.

REFERENCES

1. Spectrophotometer SF-56. Technical description and user manual. — St. Petersburg: LOMO-Spectr, 2007. — 16 p. [in Russian].
2. Nikitin V. A. Theoretical Foundations of the Methodology of Precision Spectrophotometry. — Leningrad, 1991 [in Russian].
3. Nikitin V. A. The form of spectral lines. <https://bourabai.ru/physics/3795.html> (accessed 10.11.2017) [in Russian].
4. Zaidel' A. N., Ostrovskaya G. V., Ostrovsky Yu. I. Technique and practice of spectroscopy. — Moscow: Nauka, 1976. — 392 p. [in Russian].
5. Zaidel A. N., Prokofiev V. K., Raysky S. M., et al. Tables of spectral lines. — Moscow: Fizmatgiz, 1962. — 608 p. [in Russian].
6. Landau L. D., Lifshits I. M. Mechanics. — Moscow: GIFML, 1958. — 207 p. [in Russian].
7. Latiev L. N., Petrov V. A., Chekhovskaya V. Ya., et al. Radiating properties of solid materials: reference book. — Moscow: Energiya, 1974. — 472 p. [in Russian].
8. Jamison J. E., McFee R. H., Plass J. N., et al. Physics and technology of infrared radiation. — Moscow: Sovetskoe radio, 1965. — 639 p. [Russian translation].
9. Gurevich M. M. Photometry (theory, methods and instruments). — Leningrad: Energoatomizdat, 1983. — 268 p. [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-41-51>**ДИАГНОСТИКА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ
ТУРБИННЫХ ЛОПАТОК АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ**© **Анатолий Николаевич Петухов¹, Федор Дмитриевич Киселев²**¹ ЦИАМ им. П. И. Баранова, Москва, Россия.² «ЦНИИ ВВС» Минобороны России, Москва, Россия; e-mail: kiselev_fd@mail.ru

*Статья поступила 18 января 2018 г. Поступила после доработки 6 марта 2018 г.
Принята к публикации 28 июня 2018 г.*

Диагностика разрушений деталей авиационной техники позволяет получить информацию, необходимую для установления причин разрушения и разработки рекомендаций по предотвращению летных происшествий. Использование результатов диагностики эксплуатационных разрушений рабочих лопаток турбин, учет и анализ полученного опыта эксплуатации авиационных двигателей — необходимые условия обеспечения высокой надежности лопаток турбин. Цель работы — исследование разрушений турбинных лопаток авиационных двигателей в процессе эксплуатации, разработка методик диагностики разрушений, оценки работоспособности, живучести лопаток, установление причин эксплуатационных разрушений, разработка рекомендаций и внедрение мероприятий по предотвращению разрушений турбинных лопаток в эксплуатации. При исследовании использовали методы фрактографического, металлографического анализа и расчетно-экспериментальные методы оценки работоспособности и живучести лопаток. Представлены результаты диагностики эксплуатационных разрушений турбинных лопаток авиационных двигателей, методические аспекты проведения исследований при определении разрушающего значения амплитуды переменного напряжения, выявлении последовательности действия преобладающих механизмов разрушения, определении величины снижения запаса сопротивления усталости, значения порогового (допустимого) размера трещиноподобного дефекта для различных уровней действующих вибрационных напряжений, оценке длительности роста усталостной трещины. Примененные методические аспекты и результаты диагностики эксплуатационных разрушений позволили получить новые знания о нагруженности, работоспособности, живучести турбинных лопаток, влиянии трещиноподобных дефектов, скорости роста усталостных трещин в реальных условиях эксплуатации, установить причины разрушений и разработать рекомендации по их предотвращению.

Ключевые слова: турбинные лопатки авиационных двигателей; диагностика разрушений; сопротивление усталости; живучесть турбинных лопаток; скорость роста усталостной трещины.

**DIAGNOSTICS OF THE OPERATIONAL DAMAGE
TO THE TURBINE BLADES OF AIRCRAFT ENGINES**© **Anatoly N. Petukhov¹, Fedor D. Kiselev²**¹ P. I. Baranov Central Institute of aviation motors, Moscow, Russia.² Air Force Central Research Institute of the Ministry of Defence of the Russian Federation, Moscow, Russia;
e-mail: kiselev_fd@mail.ru

Received January 18, 2018. Revised March 6, 2018. Accepted June 28, 2018.

Diagnostics of damage to the parts of aircraft engines provides valuable information about the causes of damage and guidelines for developing recommendations for prevention of the flight accidents. The use of the results of diagnostics of turbine blade failures in service and analysis of the operating experience gained upon operation of the aircraft engines are the necessary conditions providing high reliability of turbine blades. The goal of the study is analysis of the in service destruction of the turbine blades of aircraft engines, development of methods of damage diagnostics, evaluation of the blade health and vitality, elucidation of the causes of service failures, development of safety recommendations and implementation of

measures preventing the destruction of the turbine blades in operation. Methods of fractographic and metallographic analysis as well as computational and experimental methods are used to assess the performance and survivability of the blades. The results of the diagnostics of the service failures of the turbine blades of aircraft engines, methodological aspects of the research in determination of the destructive value of the AC voltage amplitude, identification of the sequence of actions of the prevailing damage mechanisms, determination of a decrease in the safety factor of the fatigue strength and the value of the threshold size of crack-like defects for different levels of vibratory stresses, and determination of the duration of the fatigue crack growth are presented. Methodical approaches thus used and results of the service failure diagnostics allowed us to obtain the new data on loading, workability and survivability of the turbine blades, as well as on the impact of the crack-like defects, the growth rate of fatigue crack in service conditions, elucidate the causes of service failures and specify the recommendations for their prevention.

Keywords: turbine blades of aircraft engines; diagnostics of damage; fatigue resistance; survivability of turbine blades; fatigue crack growth rate.

Характер, механизм и причины разрушений лопаток турбин авиационных двигателей выявляют в условиях их реальной эксплуатации. Установление работоспособности, долговечности, качества изготовления лопаток различных модификаций позволяет разработать рекомендации и внедрить мероприятия по предотвращению их эксплуатационных разрушений.

Для диагностики рабочих лопаток турбин и установления причин разрушений применяют комплекс методик [1] определения очага и характера разрушения, температурных условий и уровня разрушающих нагрузок, характеристик технического состояния двигателя, а также проверки качества материала лопаток на соответствие требованиям ТУ, изготовления и ремонта лопатки на соответствие требованиям чертежа и технологии.

Цель работы — исследование разрушений турбинных лопаток авиационных двигателей в процессе эксплуатации, создание методик диагностики разрушений, оценки работоспособности, живучести лопаток, разработка рекомендаций и внедрение мероприятий по предотвращению разрушений турбинных лопаток в эксплуатации.

При исследовании использовали методы фрактографического, металлографического анализа и расчетно-экспериментальные методы определения разрушающего значения амплитуды переменного напряжения, выявления последовательности действия механизмов разрушения, определения величины снижения запаса сопротивления усталости, определения значения порогового (допустимого) размера трещиноподобного дефекта для различных уровней действующих вибрационных напряжений, определения длительности роста усталостной трещины.

Представлены результаты диагностики эксплуатационных разрушений турбинных лопаток авиационных двигателей указанными физическими и расчетно-экспериментальными методами.

Методические особенности фрактографического определения разрушающего значения амплитуды переменного напряжения

Знание характерных механизмов разрушения, соответствующих отдельным участкам кинетической диаграммы усталостного разрушения (КДУР), позволяет на основании фрактографических данных судить об условиях нагруженности, вызывающих продвижение усталостной трещины в материале лопатки.

Однако количественная оценка разрушающих переменных напряжений, необходимая при определении причины разрушения лопаток и разработке мероприятий по их предотвращению, может быть дана и при отсутствии экспериментально построенной КДУР для материала исследуемой лопатки. В этом случае моделирование с применением лабораторного оборудования (например, вибростенда) характера и механизма зарождения разрушения исследуемой лопатки на образцах. Рассмотрим основные этапы такого исследования.

В случае значительного различия в геометрических размерах и в схеме нагружения исследуемой лопатки и образца напряжения, вызвавшие усталостное разрушение лопатки, определяют из условия равенства КИН [2, 3], ответственных за формирование идентичных микрорельефов поверхностей изломов образца и лопатки:

$$\sigma_{\text{лоп}} = \sigma_{\text{обр}} \frac{(\sqrt{l}\dot{Y})_{\text{обр}}}{(\sqrt{l}\dot{Y})_{\text{лоп}}}, \quad (1)$$

где σ — номинальные напряжения; l — длина трещины; $\dot{Y}$ — функция К-тарифовки, зависящая от длины трещины, места ее расположения, схемы нагружения и геометрических параметров лопатки и образца.

На одном из типов авиационных ГТД в процессе эксплуатации имело место несколько случаев разрушения рабочих лопаток из сплава

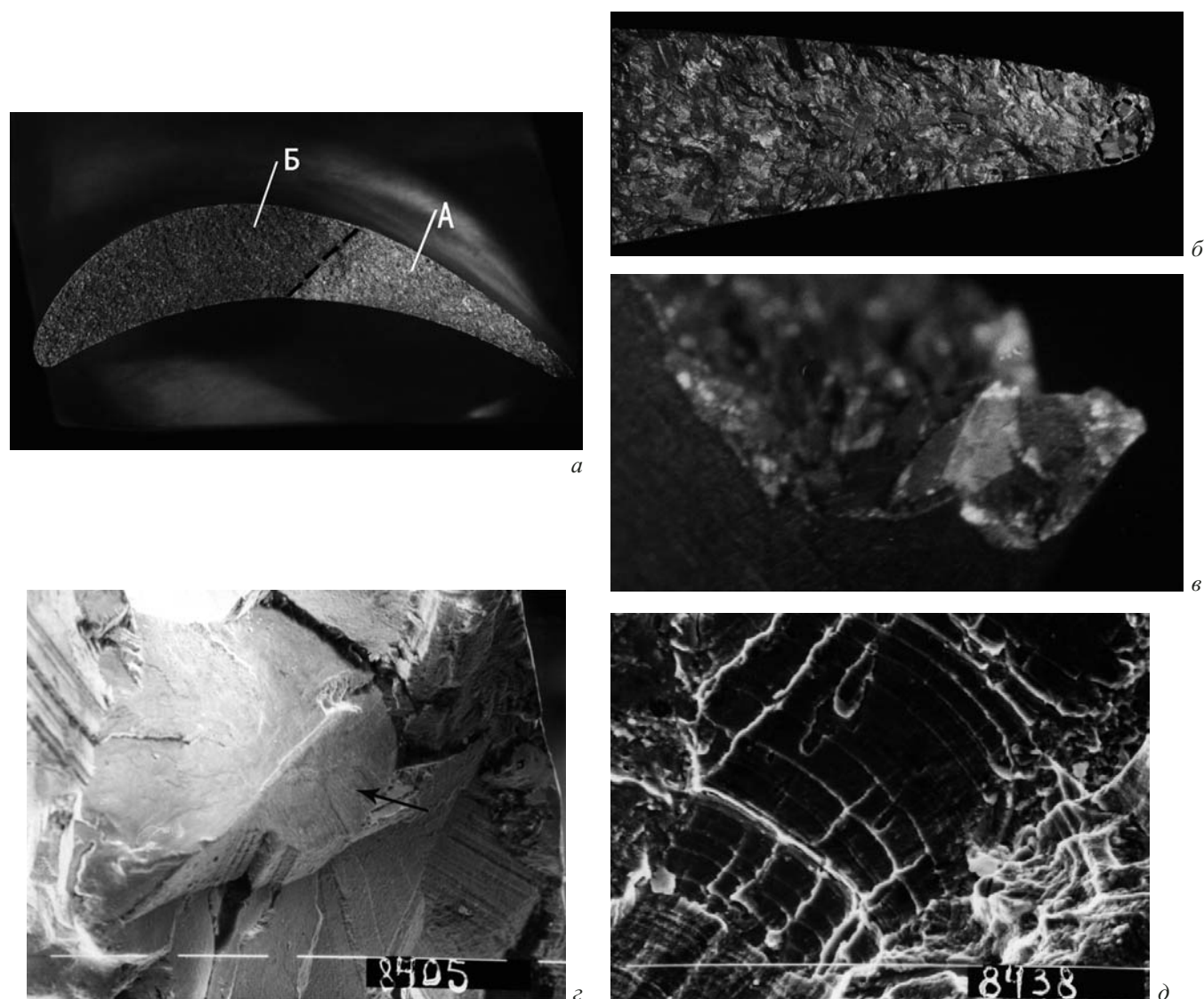


Рис. 1. Поверхность излома (а, $\times 1,7$), где А и Б — зоны усталостного разрушения и долома, участки поверхности излома (б, $\times 6$; в, $\times 18$) вблизи выходной кромки, электронные фрактограммы в очаге разрушения (г, $\times 200$) и зоне развития усталостной трещины (д, $\times 1500$) в материале турбинной лопатки из сплава ЭИ617: б — пунктиром обозначена зона циклических сколов по телу зерен; в, г — фасетки циклического скола в очаге усталостного разрушения; д — усталостный бороздчатый рельеф в зоне развития трещины

ЭИ617 второй ступени турбины. При исследовании строения поверхности излома разрушение лопатки классифицировано как усталостное. Излом характеризуется кристаллическим строением без следов макропластической деформации с ручьистым рельефом на фасетках, усталостными линиями и преимущественно складчатым микро-рельефом с наличием усталостных микробороздок на отдельных плато (рис. 1).

Усталостное разрушение лопатки началось от выходной кромки с образования подповерхностных сколов, расположенных на глубине 0,1–2 мм от поверхности и распространяющихся на глубину около 1 мм от выходной кромки в направлении хорды пера лопатки (рис. 1, б).

При исследовании материала лопатки, включающем определение механических свойств,

металлографический, спектральный и электронно-микроскопический анализы, показано, что разрушение лопатки в процессе эксплуатации не связано с качеством ее материала, а также с какими-либо недопустимыми изменениями его структуры.

Оценку величины разрушающих переменных напряжений проводили следующим образом.

1. На вибростенде моделировали характер и механизм зарождения разрушения исследуемой лопатки.

2. С помощью сравнительного фрактографического анализа установили, что условия нагруженности лопаток на двигателе, вызвавшие их разрушения в эксплуатации, по величине переменных напряжений и частоте нагружения близки к условиям испытания на стенде. Эти напря-

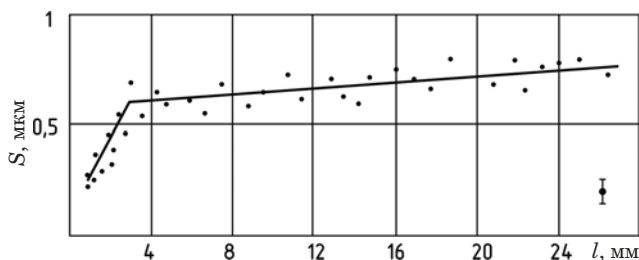


Рис. 2. Изменение шага усталостных бороздок по длине усталостной трещины на турбинной лопатке из сплава ЭИ617 (излом показан на рис. 1)

жения соизмеримы с пределом выносливости лопаток. При подтверждении стабильности качества изготовления и ремонта лопаток данной модификации с учетом снижения на несколько единиц в процессе наработки на двигателе значения предела выносливости лопаток зарегистрирован разброс $\sigma_{-1} = 165 - 220$ МПа.

3. Определяли [4] амплитудное значение напряжения для асимметричных условий нагруженности лопаток на двигателе:

$$\sigma_a = \sigma_{-1\lambda} [1 - (\sigma_{ст}/\sigma_B)^n]^{1/n}, \quad (2)$$

где $n = \lambda^2 [1 + 1,2(\sigma_{ст}/\sigma_B)(1 - \lambda)]$, $\lambda = (\sigma_{-1} + \sigma_{0,2})/\sigma_B$; $\sigma_{-1\lambda}$ — предел выносливости лопатки при симметричном цикле нагружения и рабочей температуре; $\sigma_{ст}$ — статические напряжения в исследуемом сечении лопатки; σ_B — предел статической прочности при рабочей температуре; $\sigma_{0,2}$ — предел текучести при рабочей температуре. С учетом зарегистрированного разброса $\sigma_{-1\lambda} = 165 - 220$ МПа из уравнения (2) значение $\sigma_a = 100 - 130$ МПа.

4. В ходе электронно-фрактографического анализа измеряли ширину усталостных бороздок в очаге эксплуатационного усталостного разрушения лопаток: на исследуемой лопатке ширина бороздок вблизи очага усталостного разрушения (на расстоянии 1 мм от выходной кромки) соответствовала ширине бороздок для лопаток, уровень разрушающих нагрузок для которых известен (на расстоянии 2 мм от выходной кромки).

5. Установили, что усталостная трещина делает одинаковый шаг при равенстве КИН, определяющих напряженное состояние в вершине трещины, т.е. если выполняется условие $K_{I1} = K_{I2}$ [5] или

$$\sigma_{a1} \sqrt{\pi l_1} Y_1 = \sigma_{a2} \sqrt{\pi l_2} Y_2,$$

где σ_{a1} и σ_{a2} — амплитудные значения разрушающих переменных напряжений для сравниваемых разрушенных лопаток — с известным

уровнем разрушающих переменных напряжений и исследуемой; l_2 — длина трещины (или расстояние от выходной кромки исследуемой лопатки), соответствующая появлению бороздчатого микрорельефа; l_1 — длина трещины для лопатки с известным уровнем разрушающих переменных напряжений (или расстояние от выходной кромки, на котором ширина усталостных бороздок соответствует ее значению в очаге разрушения исследуемой лопатки); Y_1 и Y_2 — значения коэффициентов K -тарировки для соответствующих длин трещин l_1 и l_2 .

$$\text{Согласно уравнению (1) } \sigma_{a2} = \sigma_{a1} \frac{\sqrt{\pi l_1} Y_1}{\sqrt{\pi l_2} Y_2}.$$

Подставляя в эту формулу найденные значения соответствующих длин трещин, амплитудное значение разрушающих переменных напряжений из уравнения (2) и используя для расчета значения коэффициентов Y_1 и Y_2 , рассчитанных по уравнению [6]

$$Y = 1,543 - 9,24(l/B) + 44,14(l/B)^2 - 97,52(l/B)^3 + 85,13(l/B)^4, \quad (3)$$

для исследуемой лопатки получили значение амплитудного напряжения в цикле $\sigma_{a2} = 140 - 180$ МПа.

Проверочную оценку величины разрушающих переменных напряжений проводили следующим образом.

На основании построенной зависимости шага усталостных бороздок S от длины усталостной трещины l (рис. 2) определяли критическую длину усталостной трещины l_c , соответствующую достижению зоной пластической деформации размера зерна материала лопатки (3 мм — по точке перелома на зависимости рис. 2). С помощью металлографического анализа методом секущих находили среднее значение диаметра зерна материала лопатки, которое составило 0,2 мм.

Из уравнения (3) определили коэффициент K -тарировки, соответствующий длине трещины $l_c = 3$ мм, $Y = 1,25$.

Рассчитывали размер пластической зоны в вершине трещины при плоской деформации [2, 3]

$$r = \frac{K^2}{6\pi\sigma_T^2}, \quad (4)$$

где r — радиус зоны пластической деформации в

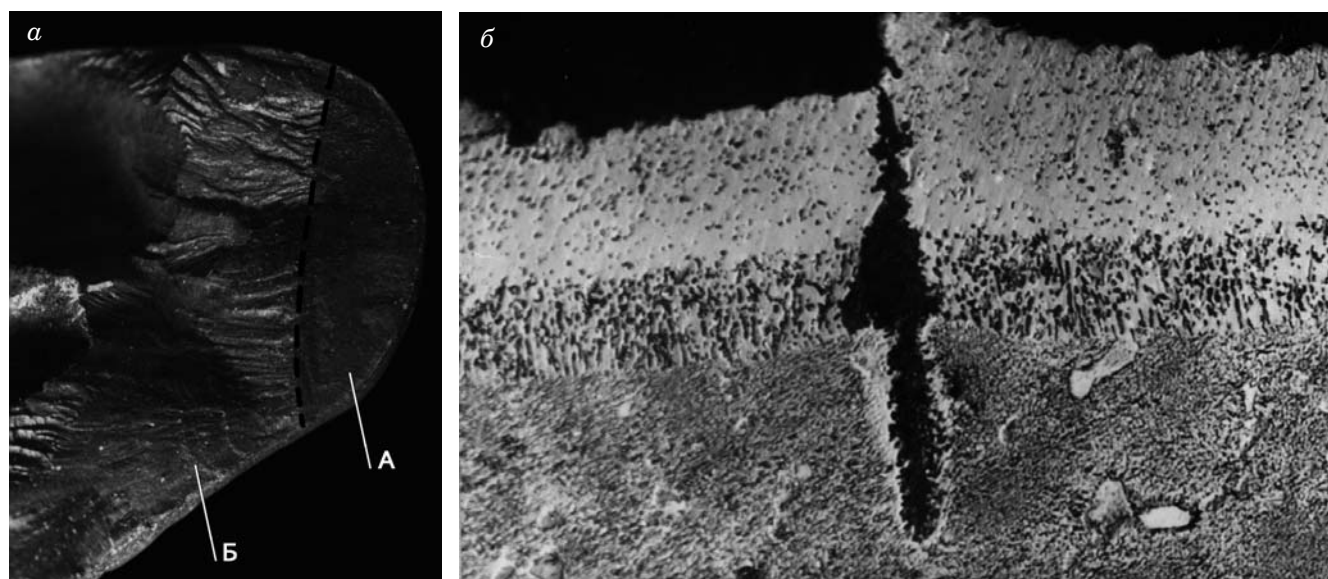


Рис. 3. Участок поверхности излома вблизи входной кромки (а, $\times 18$), где А и Б — зоны термоусталостного и усталостного разрушений, и характер распространения трещины в поверхностных слоях материала на входной кромке (б, $\times 500$) рабочей турбинной лопатки из сплава ВЖЛ12У

вершине трещины; σ_t — предел текучести; K — КИН. По формуле

$$\sigma = \sigma_{0,2} \sqrt{\frac{5\pi r}{Y_c}} \quad (5)$$

получили напряжение, равное 400 МПа. Оно представляет собой $\sigma_{\max}$ при асимметричном цикле нагружения материала лопатки в исследуемом сечении, где $\sigma_{\text{ст}} = 250$ МПа, и удовлетворительно совпадает с результатами приведенной оценки амплитудного значения величины переменных напряжений ($\sigma_a = 140 - 180$ МПа) по ширине усталостных бороздок.

При выявлении последовательности действия механизмов разрушения получен следующий результат. В одной из критических зон исследуемой охлаждаемой рабочей турбинной лопатки — наиболее нагреваемой зоне входной кромки — возникали трещины в процессе эксплуатации и происходили разрушения лопаток. Исследования этой зоны с использованием комплекса фрактографических и металлографических признаков термоусталостного разрушения позволили выявить последовательность действия механизмов разрушения. Вначале возникали и развивались трещины по механизму термоциклической усталости и по достижении определенной глубины (длины) одна из них «подхватывалась» действующим в этой зоне уровнем вибрационных напряжений, которые продвигали трещину уже по типично усталостному многоцикловому механизму (рис. 3).

Использовался следующий комплекс признаков, характеризующих термоусталостное разрушение. Развитие разрушения на лопатках по механизму термоусталости сопровождается, как правило, множественным растрескиванием. Это связано с тем, что в отличие от механического нагружения, при котором рост усталостной трещины сопровождается ускорением разрушения, при термоусталости перемещения сопряжены со снижением напряжений и прекращением роста трещины [1, 7]. По сравнению с трещинами механической усталости поверхности изломов раскрытых трещин термоусталостного происхождения имеют более сглаженный, как бы «оплавленный» рельеф с небольшой складчатостью, слабо выраженными усталостными линиями. Трещины термоусталости, как и усталостные, распространяются прямолинейно по телу зерен (при работе лопаток на двигателях, температурные параметры которых не выходили за пределы эксплуатационных ограничений), но, в отличие от усталостных, имеют широкую полость раскрытия, заполненную продуктами окисления, тупое окончание. Довольно часто имело место ветвление трещин при термоусталости. Вблизи контура изломов и полостей трещин термоусталостного происхождения на входных кромках лопаток наблюдался светлый не травящийся слой, свидетельствующий об изменении в нем содержания легирующих элементов.

Микрорентгеноспектральным исследованием вблизи края трещины установлено снижение концентрации хрома, титана и алюминия. На фоне выявленного вблизи полостей трещин

«светлого» слоя с измененным химическим составом нередко фиксировались выделения «темной» фазы в виде высокодисперсных игл, направленных перпендикулярно или под небольшим углом к направлению развития трещины и окружающих полость трещины в виде «бахромы».

Вышеприведенные признаки термоусталостного разрушения турбинных лопаток подтверждены экспериментально путем воспроизведения эксплуатационных разрушений в лабораторных условиях при испытании образцов. Необходимо также отметить, что выявлена особенность «рафтирования» (изменения морфологии частиц) упрочняющей γ' -фазы (вытягивания вдоль оси лопатки) под действием механизма термомеханической усталости [8].

Это исследование показало необходимость (и возможность) назначать периодичность контроля сначала в зависимости от числа термоциклов, фиксируемых средствами объективного контроля, а затем — на основании оценки длительности развития трещины многоциклового усталости в зависимости от величины (предполагаемой или зафиксированной при тензометрировании) вибрационных напряжений.

Определение величины снижения запаса сопротивления усталости

Уровень вибрационной нагруженности для одной из модификаций рабочих небандажированных лопаток турбины из сплава ВЖЛ12У, соответствующий вынужденным колебаниям лопаток, составляет $\sigma_{vmax} = 30$ МПа. При тензометрировании этой модификации лопаток в стендовых условиях максимальное значение вибрационных напряжений $\sigma_{vmax} = 67$ МПа, а в полетных условиях (в корневой части пера) — $\sigma_{vmax} = 82$ МПа.

Запас усталостной прочности

$$K_v = \sigma_a / \sigma_{vmax}, \quad (6)$$

где σ_a — амплитудные значения предела выносливости с учетом температуры и асимметрии цикла, которые могут быть рассчитаны по уравнению (2); σ_{vmax} — максимальные напряжения, измеренные при тензометрировании лопаток.

Рабочая температура в прикомлевом сечении лопатки составляет 800°C на максимальных режимах работы изделия, статические напряжения — 150 МПа. При рабочей температуре предел выносливости лопаток $\sigma_{-1л} = 250$ МПа, предел прочности $\sigma_b = 900$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 750$ МПа; предел выносливости с учетом температуры и асимметрии цикла — 226 МПа.

Тогда с учетом асимметрии цикла и измеренных значений максимальных вибронпряжений σ_{vmax} , равных 67 МПа в стендовых условиях и 82 МПа в полетных условиях, запас усталостной прочности $K_v = \sigma_a / \sigma_{vmax} = 226/67 = 3,37$ и $K_v = \sigma_a / \sigma_{vmax} = 226/82 = 2,76$, что соответственно на 15 и 30 % ниже требований норм прочности при $K_v > 4,0$ для охлаждаемых небандажированных рабочих лопаток турбины.

Оценка порогового (допустимого) размера трещиноподобного концентратора напряжений (дефекта) для различных уровней действующих вибрационных напряжений

В поверхностных слоях материала лопаток, где, как правило, зарождаются усталостные трещины, имеют место различные структурные неоднородности, несплошности материала. Несплошности возникают также в защитных покрытиях, имеющих высокую склонность к растрескиванию. Для предотвращения случаев разрушения лопаток турбин в эксплуатации необходимо учитывать влияние указанных дефектов на предел выносливости лопаток.

Для обеспечения безопасности при длительной эксплуатации особо ответственных деталей авиационных ГТД наряду с концепцией «безопасного ресурса» при контроле технического состояния лопаток турбины в процессе эксплуатации и своевременного обнаружения повреждений (дефектов) целесообразно использовать концепцию «безопасного развития дефекта», концепцию «допустимости повреждения» (damage tolerance), введенную в 1978 г. Федеральными авиационными правилами США (Federal Aviation Regulations — FAR-33), положенными в основу Российских авиационных правил АП-33 [9]. Начальные производственные дефекты в FAR и АП-33 не обозначены. Это позволяет производителю выбрать размер дефекта для конкретной конструкции. В основу расчета допустимых начальных производственных концентраторов напряжений (дефектов), скорости роста усталостных повреждений и остаточной прочности конструкции с повреждениями положены методы линейной механики разрушения.

Исследование разрушившихся в эксплуатации охлаждаемых рабочих лопаток из сплава ВЖЛ12У показало, что при работе лопаток в условиях термоциклирования трещины возникали в первую очередь в алюминидном покрытии (см. рис. 3). При дальнейшем термоциклировании в совокупности с процессами окисления и газовой коррозии это приводило к разрушению основного металла. Разрушение по механизму термоустало-

сти продолжалось до тех пор, пока глубина термоусталостной трещины оказывалась достаточной для того, чтобы дальнейшее разрушение продолжалось по усталостному механизму от действия переменных (вибрационных) напряжений.

В связи с этим была поставлена задача — оценить размер трещиноподобного дефекта в исследуемой критической зоне лопатки, способного инициировать многоцикловое усталостное разрушение от действия вибрационных нагрузок.

Безопасный допустимый размер дефекта следует определять в зависимости от вибронпряженности лопаток. Уровень вибрационной напряженности в исследуемой критической зоне лопаток, соответствующий вынужденным колебаниям лопаток, составляет $\sigma_{vmax} = 30$ МПа. При тензометрировании лопаток в стендовых условиях максимальное значение вибрационных напряжений $\sigma_{vmax} = 67$ МПа, а в полетных условиях измеренные значения максимальных вибронпряжений $\sigma_{vmax} = 82$ МПа.

Для определения значения порогового (допустимого, безопасного) размера трещиноподобного дефекта для различных уровней действующих вибрационных напряжений был применен следующий подход.

По уравнению (2) оценивали амплитудное значение напряжения для асимметричных условий нагруженности лопаток на двигателе [4]. При достижении поверхностной трещиной определенной длины предел выносливости детали начинает снижаться со скоростью, пропорциональной пороговому коэффициенту интенсивности напряжений K_{th} [10]. На рис. 4 приведена диаграмма Китагавы – Такахаша, иллюстрирующая данное явление.

С учетом выполнения условия трещиностойкости

$$\Delta\sigma_{ном} = \Delta \frac{K_{th}}{Y\sqrt{\pi l_0}}, \quad (7)$$

где ΔK_{th} — пороговый коэффициент интенсивности напряжений (размах КИН); l_0 — длина трещины, для которой определялся предел выносливости лопатки; $\Delta\sigma_{ном}$ — размах амплитуды циклических напряжений, соответствующий пределу выносливости лопатки с трещиной; Y — коэффициент K -тарировки, можно определить пределы выносливости лопаток с трещинами различной длины.

Значение порогового коэффициента интенсивности напряжений ΔK_{th} , определенное для сплава ВЖЛ12У при температуре нагружения 850 °С и коэффициенте асимметрии $R = 0,35$ в соответствии с рекомендациями РД 50-345-82, составило 7 МПа · м^{1/2}.

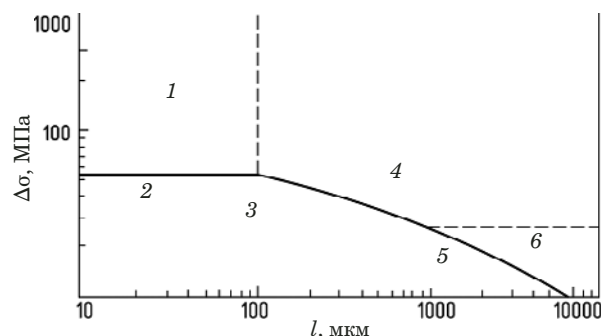


Рис. 4. Диаграмма Китагавы – Такахаша для стали с содержанием углерода 0,4 %: 1 — микроструктурные трещины; 2 — предел усталости; 3 — нераспространяющиеся трещины; 4 — трещины в режиме упругопластической механики разрушения; 5 — порог трещиностойкости; 6 — трещины в режиме линейно-упругой механики разрушения

Для расчета значения коэффициента Y можно использовать выражение K -тарировки [6] для лопатки с трещиной по входной кромке (получено при испытании лопаток для случая развития усталостной трещины при симметричном изгибе по первой форме):

$$Y_{\text{и}} = 1,543 - 9,24(l/B) + 44,14(l/B)^2 - 97,52(l/B)^3 + 85,13(l/B)^4, \quad (8)$$

где l — длина трещины; B — хорда профиля лопатки в сечении разрушения.

Тогда при $l = 0,5$ мм и $B = 50$ мм из (8) находим $Y_{\text{и}} = 1,455$. Из (7) определяем предел выносливости лопаток с трещиной: $\Delta\sigma = 121$ МПа, $\sigma_a = 60,5$ МПа.

Аналогично при $l = 2$ мм и $B = 50$ мм из (8) получим $Y_{\text{и}} = 1,238$. Из (7) вычисляем предел выносливости лопаток с трещиной: $\Delta\sigma = 71,4$ МПа, $\sigma_a = 35,7$ МПа.

Такая оценка показывает, что при наличии трещиноподобного дефекта $l = 0,5$ мм амплитудное значение предела выносливости (определенное с учетом температуры и асимметрии цикла) снижается более чем в три раза и составляет $\sigma_a = 60,5$ МПа, что ниже максимального вибрационного напряжения, зафиксированного при тензометрировании в стендовых условиях — $\sigma_{vmax} = 67$ МПа (соответствует резонансным колебаниям лопаток по первому тону на максимальных режимах работы двигателя). При длине трещины (пороговом размере) l_{th} , равной 2,7; 2,0; 1,0; 0,4; 0,27 мм, амплитудные значения предела выносливости лопатки σ_a составят 30; 35,7; 46,3; 67; 82 МПа соответственно, что соответствует уровню вибрационных напряжений при вынужденных колебаниях лопаток.

Имеющиеся случаи разрушений лопаток рассматриваемой модификации в условиях эксплуатации и их фактографический анализ подтвер-

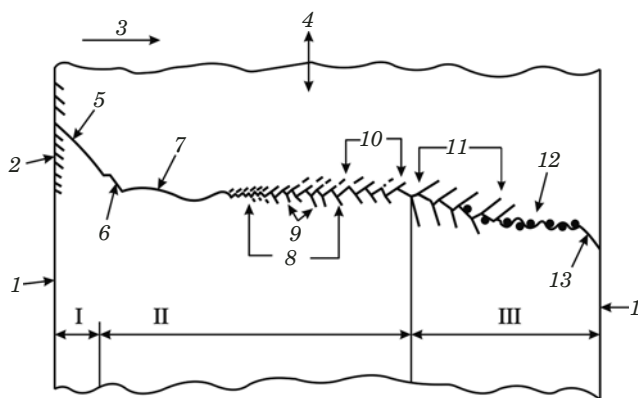


Рис. 5. Результаты фрактографического исследования образцов: I, II, III — стадии порогового, стабильного и нестабильного соответственно роста трещины; 1 — поверхность образца; 2 — полосы скольжения; 3 — главное направление роста трещины; 4 — направление и действия максимальных растягивающих напряжений; 5 — рост трещины по плоскостям скольжения внутри зерна; 6 — комбинация плоскостей скольжения и скольного трещинообразования; 7 — трещины скола (квазискола); 8 — область разрушения с образованием пластичных бороздок, ширина которых увеличивается с ростом длины трещины; 9 — пластические несплошности, ответвляющиеся от поверхности излома; 10 — область грубых бороздок с неизменным шагом (иногда наблюдаются составные бороздки); 11 — преобладание квазихрупкого разрушения, развивающегося одновременно по нескольким взаимно пересекающимся плоскостям (наблюдаются участки расщепления материала, ямок и грубой бороздчатости); 12 — коалесценция микропор; 13 — окончательное разрушение срезом (под 45° к поверхности)

ждает такую оценку предела выносливости лопаток с трещиной, так как термоусталостные трещины длиной 0,27 – 2,0 мм «подхватывались» действующим уровнем вибрационных напряжений и их дальнейшее развитие происходило по механизму многоциклового усталости. Имели место случаи, когда зона термоусталостного разрушения достигала 2 мм, после чего происходило усталостное разрушение от действия вибрационных напряжений (соответствует амплитуде действующих вибрационных напряжений 35,7 МПа. Такая вибронпряженность лопаток близка к уровню их нагруженности при вынужденных колебаниях ($\sigma_{vmax} = 30$ МПа).

Необходимо добавить, что зафиксированный при тензометрировании в полетных условиях уровень вибрационных напряжений $\sigma_a = 82$ МПа достаточен для «подхватывания» и дальнейшего продвижения по усталостному механизму трещин или иных несплошностей в материале лопаток длиной 0,27 мм.

По аналогичному механизму зарождения трещин от термоусталости с последующим развитием трещины от действия вибрационных напряжений происходят эксплуатационные разрушения турбинных лопаток из сплавов ЖС26, ЖС32

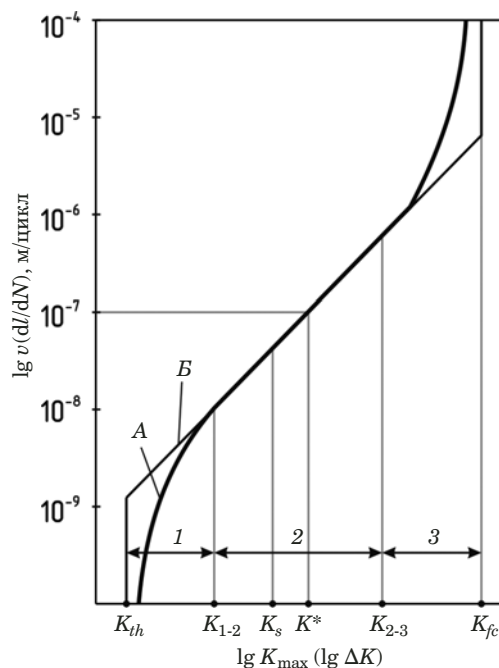


Рис. 6. Кинетическая диаграмма (А) усталостного разрушения (схема) и модель Париса (Б): 1, 3 — участки низких и высоких скоростей роста трещины; 2 — участок стабильного роста трещины (соответствующий справедливости формулы Париса); K_{th} — пороговый коэффициент интенсивности напряжений; K_{1-2} и K_{2-3} — значения $K_{max}(\Delta K)$, соответствующие началу и концу среднего участка 2 КДУР; K_{fc} — критический КИН при циклическом нагружении (предел циклической трещиностойкости); K^* — значение $K_{max}(\Delta K)$, соответствующее скорости роста трещины 10^{-7} м/цикл; K_s — значение $K_{max}(\Delta K)$, соответствующее началу продвижения трещины за каждый цикл нагружения

направленной кристаллизации и в монокристаллическом исполнении. Это свидетельствует о том, что при создании нового типа двигателя не учтен опыт эксплуатации двигателей предыдущего поколения, когда указанный тип эксплуатационной повреждаемости лопаток приводил к серьезным последствиям.

Результаты фрактографического и расчетно-экспериментального определения длительности роста усталостной трещины

В одной из критических зон рабочей лопатки турбины из сплава ВЖЛ12У имели место случаи усталостных разрушений в процессе эксплуатации. Фрактографический анализ показал, что в рассматриваемом сечении усталостные разрушения начинались со второй стадии (рис. 5), с области стабильного распространения трещины (рис. 6 и 7). При исследовании поверхности изломов лопаток фиксировались размеры зоны стабильного распространения усталостной трещины. Измерением на всех имеющихся усталост-

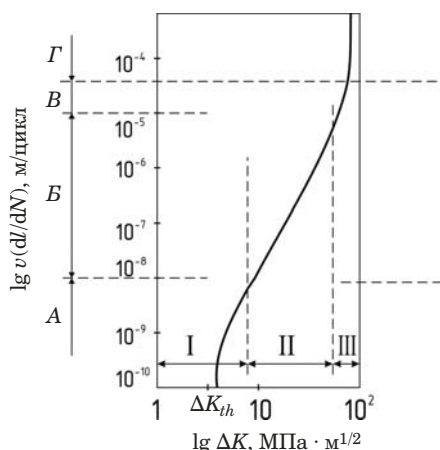


Рис. 7. Схема действия различных микромеханизмов разрушения на различных участках КДУР: А — внутризеренное разрушение по определенным кристаллографическим плоскостям (плоскостям сдвига); В — бороздчатость; В — смешанный микрорельеф (квазихрупкое разрушение по нескольким часто взаимно пересекающимся плоскостям в теле зерен, ямки, грубая бороздчатость со вторичным растрескиванием); Г — коалесценция микропор; I — пороговая область (большое влияние микроструктуры, асимметрии цикла); II — область стабильного распространения трещины (незначительно влияют микроструктура, асимметрия цикла и толщина образца, при высоких температурах значительно влияет окисление); III — нестабильное распространение трещин при определенном влиянии статических типов разрушения на распространение трещины (большое влияние микроструктуры, асимметрии цикла, слабое влияние окисления)

ных изломах протяженности зон стабильного распространения усталостной трещины определена (с некоторым запасом) величина трещины, которая использована в оценках длительности ее роста.

Для определения длительности роста усталостной трещины в материале лопаток турбины необходимы данные о параметрах усталостной трещиностойкости для материала лопаток при соответствующих условиях термомеханического нагружения, а также кинетические диаграммы усталостного разрушения.

Скорости роста усталостной трещины измеряли на образцах из сплава ВЖЛ12У при соответствующих условиях термомеханического нагружения ($T = 850^\circ\text{C}$; $R = 0,15$ и $R = 0,35$). Кинетическая диаграмма усталостного разрушения и параметры усталостной трещиностойкости для

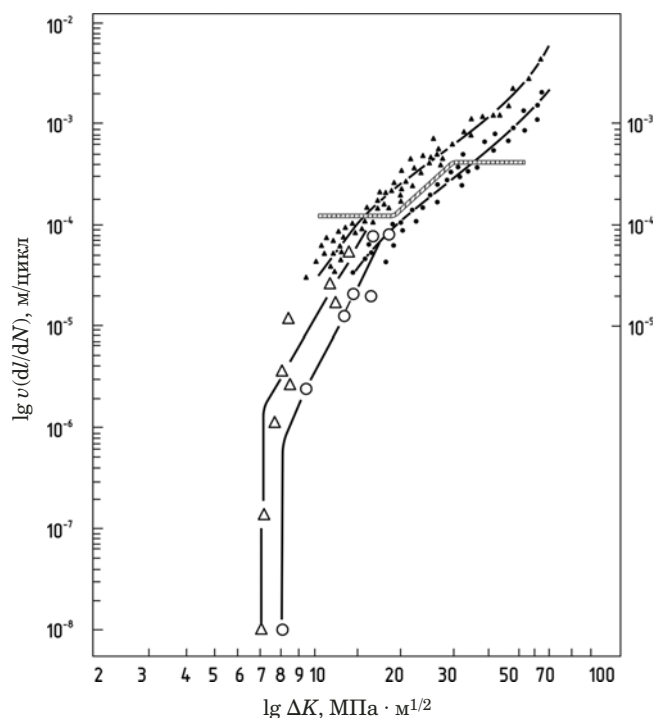


Рис. 8. Кинетическая диаграмма усталостного разрушения сплава ВЖЛ12У при температуре 850°C : Δ , $\circ$ — испытания образцов на вибростенде; $\blacktriangle$, $\bullet$ — испытания образцов по схеме пульсирующего растяжения; Δ , $\blacktriangle$ — $R = 0,35$; $\circ$, $\bullet$ — $R = 0,15$ (заштрихованная полоса — зависимость ширины усталостных бороздок S от размаха КИН)

сплава ВЖЛ12У при указанных условиях нагружения приведены на рис. 8 и в таблице.

Исходя из полученных данных, для припороговых скоростей роста усталостной трещины $5 \cdot 10^{-6}$ мм/цикл на длине излома 10 мм получаем $5 \cdot 10^7$ циклов и, следовательно, при частоте колебаний лопатки в условиях колебания по первому тону при резонансе с восьмой гармоникой длительность развития усталостной трещины составит около 10 ч. Для скоростей роста усталостной трещины, соответствующих средним значениям прямолинейного участка КДУР $5 \cdot 10^{-5}$ мм/цикл, имеем $5 \cdot 10^6$ циклов, что при той же частоте колебаний лопатки соответствует длительности развития усталостной трещины примерно 1 ч.

С другой стороны, применительно к лопатке число циклов, необходимых для подрастания ус-

Средние значения характеристик циклической трещиностойкости материала турбинных лопаток из сплава ВЖЛ12У при температуре испытания 850°C

Коэффициент асимметрии R	Порог трещиностойкости K_{th} , МПа · м ^{1/2}	$K_{th0,35}/K_{th0,15}$	Коэффициенты уравнения Париса		Критический размах КИН K_{fc} , МПа · м ^{1/2}
			C	n	
0,15	8,1	0,864	$7,76 \cdot 10^{-13}$	6,63	70
0,35	7		$4,85 \cdot 10^{-11}$	5,49	63

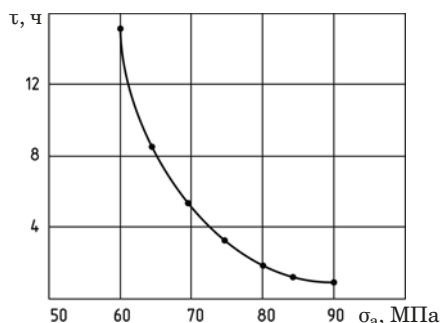


Рис. 9. Длительность развития усталостной трещины от исходной длины 0,8 мм до 1,8 мм по поверхности входной кромки рабочей турбинной лопатки (при испытании натурного авиационного двигателя на стенде) в зависимости от амплитудных значений переменных напряжений

талостной трещины на соответствующую длину, можно рассчитать из уравнения Париса

$$dl/dN = C(\Delta K)^n. \quad (9)$$

Для определения числа циклов N , соответствующих подрастанию усталостной трещины от начального до критического размера, уравнение (9) приводили к виду $N = \int \frac{dl}{[C(K)]^n}$. Исходной формулой для расчета послужило выражение

$$N = \sum_{k=1}^m \frac{l_k - l_{k-1}}{Y_k^n l_k^{n/2} C \Delta \sigma^n \pi^{n/2}}. \quad (10)$$

Расчетная оценка показала, что число циклов N и, соответственно, длительность τ развития усталостной трещины, определенная для соответствующей частоты колебания лопатки, в значительной степени зависят от величины размаха переменных напряжений. При этом зависимость $\tau = f(\sigma_a)$ имеет экспоненциальный характер в диапазоне значений вибрационных напряжений, зафиксированных на работающем двигателе в стендовых условиях и в эксплуатации, причем расчетные данные весьма чувствительны к изменению значений коэффициентов C и n в уравнении Париса.

В целях проверки точности расчетных методов определения скорости роста усталостных трещин в материале рабочих лопаток турбины и получения экспериментальных данных о живучести конкретной модификации лопатки при развитии трещины в выявленной критической зоне под действием эксплуатационных нагрузок большой практический интерес представляет эксперимент по определению длительности развития усталостной трещины на натурном двигателе.

Для определения длительности развития усталостной трещины в рабочих лопатках на

предприятии-разработчике двигателя был проведен эксперимент на натурном двигателе, испытанном в стендовых условиях с тензометрированием лопаток и фиксацией длины трещины через определенное время наработки на соответствующих режимах.

Рабочие лопатки первоначально нагружали на вибростенде, на двух из них были получены трещины на входной кромке на расстоянии 35 мм от основания хвостовика. Протяженность трещин по поверхности кромки фиксировалась методом капиллярной дефектоскопии. Контроль показал, что на лопатке № 69 (плавка 6B56K) образовались две трещины с длиной по поверхности кромки около 0,5 и 0,8 мм, на лопатке № 11 (плавка 6B29) — одна трещина длиной примерно 0,8 мм. Перед постановкой лопатки на изделие трещины были обнаружены также методом токовых вихревой дефектоскопии с применением прибора ВДУ-20.

Испытание изделия проводили по серийной 100-часовой программе. Лопатки с усталостными трещинами по входной кромке наработали 36 ч 38 мин, при этом режимная наработка составила 30 ч 15 мин. За это время на лопатке № 11 (паз № 30) длина трещины увеличилась примерно с 0,8 мм до 1,7 мм, на лопатке № 69 (паз № 77) — примерно с 0,8 мм до 1,8 мм (трещина длиной около 0,5 мм на этой лопатке осталась без изменений).

Число циклов, необходимое для подрастания усталостной трещины на соответствующую длину, рассчитывали по формуле

$$N = \frac{\pi^{-n/2}}{\alpha C \Delta \sigma^n} \sum_{k=1}^m \frac{l_{ik}^{-\alpha} - l_{jk}^{-\alpha}}{Y^n}, \quad (11)$$

где $\alpha = n/2 - 1$; l — длина трещины (исходная и максимально достигнутая при эксперименте длины трещины составили 0,16 и 0,36 мм); C и n — константы скорости роста трещины при многоциклового усталости; $\Delta \sigma$ — размах переменных напряжений; Y — функция K -тарировки (величину функции Y для соответствующих размеров трещин определяли по уравнению (8), полученному экспериментально при испытании лопаток для случая развития усталостной трещины при симметричном изгибе [6]).

Расчетная оценка длительности развития усталостной трещины на длину, зафиксированную в данном эксперименте на двигателе, полученная в диапазоне переменных напряжений 60 – 90 МПа, показала, что зависимость $\tau = f(\sigma_a)$ имеет экспоненциальный характер (рис. 9).

Исходя из приведенного значения режимной наработки, частоты вращения ротора изделия, близкой к максимальной, и из условия колебания

лопатки по первому тону при резонансе с восьмой гармоникой, был выполнен обратный расчет по выражению (11) для определения величины переменных напряжений. Их амплитудное значение составило примерно 50 МПа.

Эти расчетные данные практически совпали со значениями переменных напряжений, полученными при тензометрировании рабочих турбинных лопаток исследуемого авиационного двигателя.

Характер зависимости, приведенной на рис. 9, позволяет сделать следующие выводы. На наиболее нагруженных в вибрационном отношении двигателях длительность развития усталостной трещины в указанном диапазоне ее длин может составлять как 2 ч для $\sigma_a = 80$ МПа, так и 15 ч для $\sigma_a = 60$ МПа. В этом случае установленное время периодичности осмотра рабочих лопаток первой ступени турбины, равное 25 ч, является завышенным.

При уровне вибрационной нагруженности $\sigma_a = 30$ МПа, что происходит при вынужденных колебаниях, расчетная длительность развития усталостной трещины может достигать примерно 1500 ч, тогда установленное время 25 ч периодичности осмотра рабочих турбинных лопаток может быть скорректировано в сторону увеличения.

Полученные результаты о длительности развития усталостной трещины в материале лопаток в зависимости от уровня переменных напряжений свидетельствуют о необходимости дифференцированного подхода к контролю технического состояния лопаток в зависимости от их вибрационной нагруженности. Это подтверждает и опыт эксплуатации, когда несмотря на снижение нагруженности лопаток на всем парке авиационных двигателей данного типа имели место случаи усталостных разрушений.

Таким образом, результаты диагностики эксплуатационных разрушений позволили получить новые знания о нагруженности, работоспособности, живучести турбинных лопаток, влиянии на них трещиноподобных дефектов, скорости роста усталостных трещин в реальных условиях эксплуатации, установить причины эксплуатационных разрушений и разработать рекомендации по их предотвращению.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Киселев Ф. Д.** Диагностика разрушений и оценка эксплуатационной работоспособности рабочих турбинных лопаток авиационных двигателей. — М.: Издательство МАТИ, 2013. — 296 с.
2. **Броек Д.** Основы механики разрушения. — М.: Высшая школа, 1980. — 368 с.
3. **Херцберг Р. В.** Деформация и механика разрушения конструкционных материалов / Пер. с англ. — М.: Metallurgiya, 1989. — 576 с.
4. Конструкционная прочность материалов и деталей ГТД. Руководство для конструкторов / Тр. ЦИАМ. 1979. № 835. — 522 с.
5. **Георгиев М. Н., Межова Н. Я.** Определение скорости роста усталостных трещин электронно-фрактографическим методом / ФХММ. 1985. № 2. С. 62 – 65.
6. **Трошенко В. Т., Покровский А. В., Прокопенко А. В.** Трещиностойкость металлов при циклическом нагружении. — Киев: Наукова думка, 1989. — 256 с.
7. **Дульнев Р. А., Котов П. И.** Термическая усталость металлов. — М.: Машиностроение, 1980. — 200 с.
8. **Киселев Ф. Д.** Исследование структуры материала рабочих лопаток турбин газотурбинных двигателей в процессе эксплуатации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 2. С. 28 – 37.
9. Авиационные правила. Ч. 33. Нормы летной годности двигателей воздушных судов. Межгосударственный авиационный комитет. — М.: Авиаиздат, 2012. — 46 с.
10. **Kitagawa H., Takahashi S.** ASM Proceedings of 2nd Int. Conf. on Mech. Behavior of Mat. Metal Park. Ohio, 1976. — 627 p.

REFERENCES

1. **Kiselev F. D.** Diagnosis of damage and assessment of operational health of workers turbine blades of aircraft engines. — Moscow: MATI 2013. — 296 p. [in Russian].
2. **Broek D.** Fundamentals of fracture mechanics. — Moscow: Vyshaya shkola, 1980. — 368 p. [in Russian].
3. **Hertzberg R. W.** Deformation and fracture mechanics of structural materials. — Moscow: Metallurgiya, 1989. — 576 p. [Russian translation].
4. Structural strength of materials and parts of GTE. A guide for designers / Tr. TsIAM. 1978. N 835. — 522 p.
5. **Georgiev M. N., Mezova N. I.** Determination of the growth rate of fatigue cracks using the electron diffraction method / FKhMM. 1985. N 2. P. 62 – 65 [in Russian].
6. **Troshchenko V. T., Pokrovskiy V. A., Prokopenko A. V.** Fracture toughness of metals under cyclic loading. — Kiev: Naukova Dumka, 1989. — 256 p. [in Russian].
7. **Dul'nev R. A., Kotov P. I.** Thermal fatigue of metals. — Moscow: Mashinostroenie, 1980. — 200 p. [in Russian].
8. **Kiselev F. D.** Microstructural criteria for determining thermo-mechanical conditions of operational vulnerability of the working blades of high-temperature gas turbine aviation engines / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 2. P. 28 – 37 [in Russian].
9. Aviation rules. Part 33. Norms of airworthiness of aircraft engines. Interstate aviation Committee. — Moscow: Aviaizdat, 2012. — 46 p. [in Russian].
10. **Kitagawa H., Takahashi S.** ASM Proceedings of 2nd Int. Conf. on Mech. Behavior of Mat. Metal Park. Ohio, 1976. — 627 p.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-52-58>

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ВИХРЕТОКОВЫМ МЕТОДОМ*

© Елена Николаевна Бутусова¹, Василий Васильевич Мишакин²

¹ ООО СК «АЭРОХОД», г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: Anelka13@yandex.ru

² Институт проблем машиностроения РАН — филиал ФГБУН «Федерального исследовательского центра Института прикладной физики РАН», г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: imndt31@mts-nn.ru

*Статья поступила 6 марта 2018 г. Поступила после доработки 17 июля 2018 г.
Принята к публикации 28 сентября 2018 г.*

Приведены результаты исследования процессов коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) малоуглеродистых низколегированных сталей. Показано, что использование вихретокового метода (ВТМ) позволяет проводить оценку тонких изменений структуры, связанных с процессами зарождения и роста трещин КРН. Процесс коррозионного растрескивания под напряжением имеет двухстадийный характер, который устойчиво отображают электромагнитные характеристики. На первой стадии происходит накопление микроповреждений в материале с образованием одной или нескольких трещин размером порядка величины нескольких зерен, на второй стадии — формирование и развитие макротрещин, что сопровождается ускоренным изменением электромагнитных характеристик. Представлены зависимости времени инкубационного периода КРН от величины предела макроупругости (σ_0). Отмечено, что повышение значения σ_0 приводит к увеличению времени до образования первой трещины. Это может быть связано с тем, что предел макроупругости определяет начало микропластического течения в материале, активно влияющего на процесс коррозионного растрескивания под напряжением. На основании экспериментальных данных получена аналитическая зависимость времени инкубационного периода КРН от величины предела макроупругости. Погрешность расчетов не превысила 10 %. Предложен параметр для оценки состояния материала, подверженного КРН. Он позволяет по данным вихретоковых измерений фиксировать прохождение стадий накопления микроповреждений и момент исчерпания значительной части ресурса материала до появления множественных поверхностных макротрещин. Установлено, что применение вихретокового метода дает возможность не только определять наличие поверхностных макротрещин, но и выявлять стадии разрушения материала при одновременном воздействии коррозионно-агрессивной среды и статических растягивающих напряжений.

Ключевые слова: малоуглеродистая сталь; КРН; вихретоковый метод; поверхностные трещины; предел макроупругости.

STUDY OF THE STRESS CORROSION CRACKING OF LOW-CARBON LOW-ALLOY STEELS USING THE EDDY CURRENT METHOD

© Elena N. Butusova¹, Vasilii V. Mishakin²

¹ Shipbuilding company AEROHOD Ltd., Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: Anelka13@yandex.ru

² Mechanical Engineering Research Institute of RAS — branch of Federal State Budgetary Scientific Institution “Federal Research Center The Institute of Applied Physics of the RAS”, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: imndt31@mts-nn.ru

Received March 6, 2018. Revised July 17, 2018. Accepted September 28, 2018.

The results of studying the processes of stress corrosion cracking (SCC) of low-carbon low-alloy steels are presented. It is shown that the use of eddy current method (ECM) allows one to evaluate even small structure changes associated with the processes of the SCC crack nucleation and growth. It is noted that the process of stress corrosion cracking exhibits a two-stage character, which is distinctly displayed in the electromagnetic characteristics. The first stage of the destruction characterizes the processes of accumulation of micro-damages in the material and ends with the formation of one or more cracks having the size of several grains. At the second stage the formation and growth of the macro cracks is accompanied by a rapid change of the electromagnetic characteristics. The dependences of the SCC incubation time on the value of

* Работа проведена при финансовой поддержке правительства в лице Министерства образования Российской Федерации по проекту RFMEFI58017X0012.

the macroelasticity limit (σ_0) are given. It is noted that an increase in the σ_0 value entails an increase in the time prior to the formation of the first crack. This can be explained by the fact that the limit of the macroelasticity determines the onset of microplastic flow in the material that actively affects the stress corrosion cracking. An analytical dependence of the SCC incubation period on the value of the macroelasticity limit is obtained using experimental data. The calculation error did not exceed 10%. A parameter is proposed to assess the state of the material prone to SCC which allows detecting the stages of accumulation of micro-damages and exhaustion of a significant part of the material resource before the appearance of multiple surface macro-cracks proceeding from the data of eddy current measurements. It is shown that the eddy current method apart from determination of the macro cracks present on the surface provides identification of the stages of the material destruction under the simultaneous action of corrosive medium and static tensile stresses.

Keywords: low-carbon steel; SCC; eddy current method; surface cracks; the limit of macroelasticity.

Коррозионное растрескивание под напряжением малоуглеродистых сталей — одна из наиболее распространенных причин выхода из строя магистральных газо- и нефтепроводов [1, 2]. Своевременно проведенные ремонт и(или) замена участков трубопроводов, близких к разрушению, позволяют не только снизить затраты на материалы и работы, уменьшить убытки, связанные с потерями углеводородов, но и сохранить экологическую обстановку. Разработка рациональных методов обнаружения трещин КРН на ранних стадиях является актуальной задачей материаловедения.

Электромагнитный (вихретоковый) метод диагностики широко используют не только на отдельных образцах металла, но и на конструкциях в целом. Он позволяет обнаруживать поверхностные и подповерхностные дефекты за счет изменения взаимодействия электромагнитного поля катушки с электромагнитным полем вихревых токов, наводимых этой катушкой в объекте исследования [3].

Как известно, трещины КРН зарождаются и распространяются по поверхности. В связи с

этим применение вихретокового метода (ВТМ) представляется наиболее целесообразным при выявлении динамики коррозионного растрескивания под напряжением. Важно также отметить, что электромагнитный метод исследований позволяет проводить контроль изделия через немагнитные покрытия, включая окисную плёнку, что является особенно актуальным при исследовании «на месте».

Объекты и методики исследований. В качестве объектов исследования были выбраны наиболее широко применяемые при прокладке трубопроводов стали, химический состав которых соответствует отечественной марке 10Г2ФБЮ. Образцы вырезали из фрагментов труб, изготовленных на одном заводе («Дилингер», Германия) в один период времени (1980 – 1981 гг.), эксплуатирующихся в близких условиях, но в течение разного времени. Химический состав исследуемых сталей представлен в табл. 1, а механические характеристики — в табл. 2 (испытания проводили согласно [4]). Видно, что объекты исследования имеют близкие значения предела

Таблица 1. Химический состав исследованных сталей (% масс.)

Номер образца	C	Mn	Si	Ti	Nb	V
1	0,098	1,59	0,44	0,020	0,051	0,003
2	0,099	1,61	0,43	0,019	0,052	0,003
3	0,100	1,58	0,44	0,015	0,051	0,003
4	0,097	1,63	0,45	0,017	0,053	0,003

Таблица 2. Механические свойства исследованных сталей

Номер образца	Стандартные механические свойства			Результаты релаксационных испытаний	
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	σ_0 , МПа	σ_r , МПа
1	640	510	22,5	310	530
2	670	590	20,5	275	600
3	680	560	22,5	245	570
4	650	560	20,0	210	570
Требования ГОСТ 20295–85 к К60 (X70)	≥ 588	≥ 412	≥ 16		

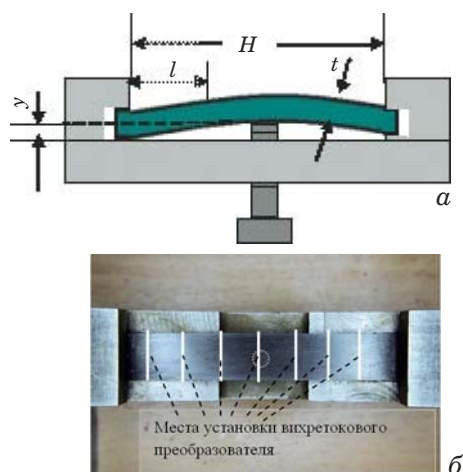


Рис. 1. Схема образца в трубине (а) и положения вихретокового датчика (вид сверху) (б)

прочности (σ_B), условного и физического пределов текучести ($\sigma_{0,2}$ и σ_T), а также относительного удлинения δ_5 . При этом все выбранные стали соответствуют нормативно-технической документации и могут быть отнесены к классу прочности К60 (Х70) [5]. В то же время у рассматриваемых образцов отличались пределы макроупругости (σ_0), определенные с помощью методики испытания на релаксацию [6].

Испытания на коррозионное растрескивание под напряжением проводили в кипящем растворе нитратов состава 57 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 6 % NH_4NO_3 + 37 % H_2O (среду выбирали согласно [7]). Схема образца в трубине показана на рис. 1, а, а места установки вихретокового преобразователя — на рис. 1, б.

В процессе испытаний нагруженные образцы вынимали из раствора, промывали, механически удаляли окисный слой и проводили измерения с помощью вихретокового дефектоскопа ВД-70 на частоте 150 Гц в зонах, соответствующих l , равной 20, 25, 30, 35, 40 и 45 мм от точки закрепления (см. рис. 1). Показание дефектоскопа (P) пропорционально сдвигу фаз ($\Delta\phi$) измеряемого и опорного напряжений накладного преобразователя: $P \sim \Delta\phi$.

При нагружении образца в упругой области по схеме «трехточечный изгиб» номинальное напряжение на его поверхности определяется как

$$\sigma_{\text{ном}} = \{6Ety\}/H^2, \quad (1)$$

где E — модуль упругости стали (210 ГПа); y — стрела прогиба; t — толщина образца (2 мм); H — расстояние между точками закрепления (60 мм).

При появлении в материале остаточных пластических деформаций находили напряжения

σ_{eff} , используя уравнение Холомона $\sigma = C\varepsilon^n$ и предполагая, что $\varepsilon \sim y$:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0(y/y_0)^n, \quad (2)$$

где σ_0 — предел макроупругости материала, определенный с помощью методики релаксационных испытаний; y — текущее значение стрелы прогиба (25,7 мм для всех испытанных образцов); y_0 — величина стрелы прогиба при нагружении до σ_0 ; n — показатель деформационного упрочнения. Значения n для образцов сталей № 1–4 составили 0,18, 0,2, 0,22 и 0,25 соответственно.

В процессе испытаний измеряли величину $P(\tau)$ (τ — время выдержки образца в среде), фиксировали время образования поверхностных микротрещин размером 50 мкм (время окончания инкубационного периода КРН — $\tau_{\text{инк}}$) и время образования макротрещины размером 5 мм (τ^*).

Результаты исследований. Различные значения предела макроупругости σ_0 , обусловленные структурой материала, приводят к тому, что изначально одинаковые номинальные напряжения ведут к разным уровням микропластической деформации, заметно влияющим на интенсивность процессов разрушения при КРН.

На рис. 2 приведены зависимости разности показаний вихретокового дефектоскопа ΔP в начальный момент времени $\tau = 0$ и в момент времени τ от расстояния l от точки закрепления образца при различных выдержках КРН.

Представленные зависимости имеют близкий к симметричному вид относительно максимального напряжения на образце, что позволяет говорить о симметричном распределении нагрузки, а следовательно, процессе разрушения.

В процессе КРН в образце происходят тонкие изменения структуры, обусловленные накоплением дефектов (дислокаций, вакансий), что приводит к увеличению внутренней энергии материала в области их повышенной концентрации. Чем выше энергия определенных участков, тем больше разница с соседними, в результате чего образуется гальваническая пара и интенсифицируются процессы коррозии, способствующие появлению и росту трещин. При этом чем выше значение приложенного напряжения, тем быстрее идет накопление микроповреждений и, как следствие, разрушение материала.

Поскольку в процессе накопления дефектов значения ΔP увеличиваются, можно говорить о чувствительности выбранного вихретокового метода к подобного рода изменениям.

На рис. 3 представлены кривые $\Delta P(\tau)$ для эффективных напряжений на образце, опре-

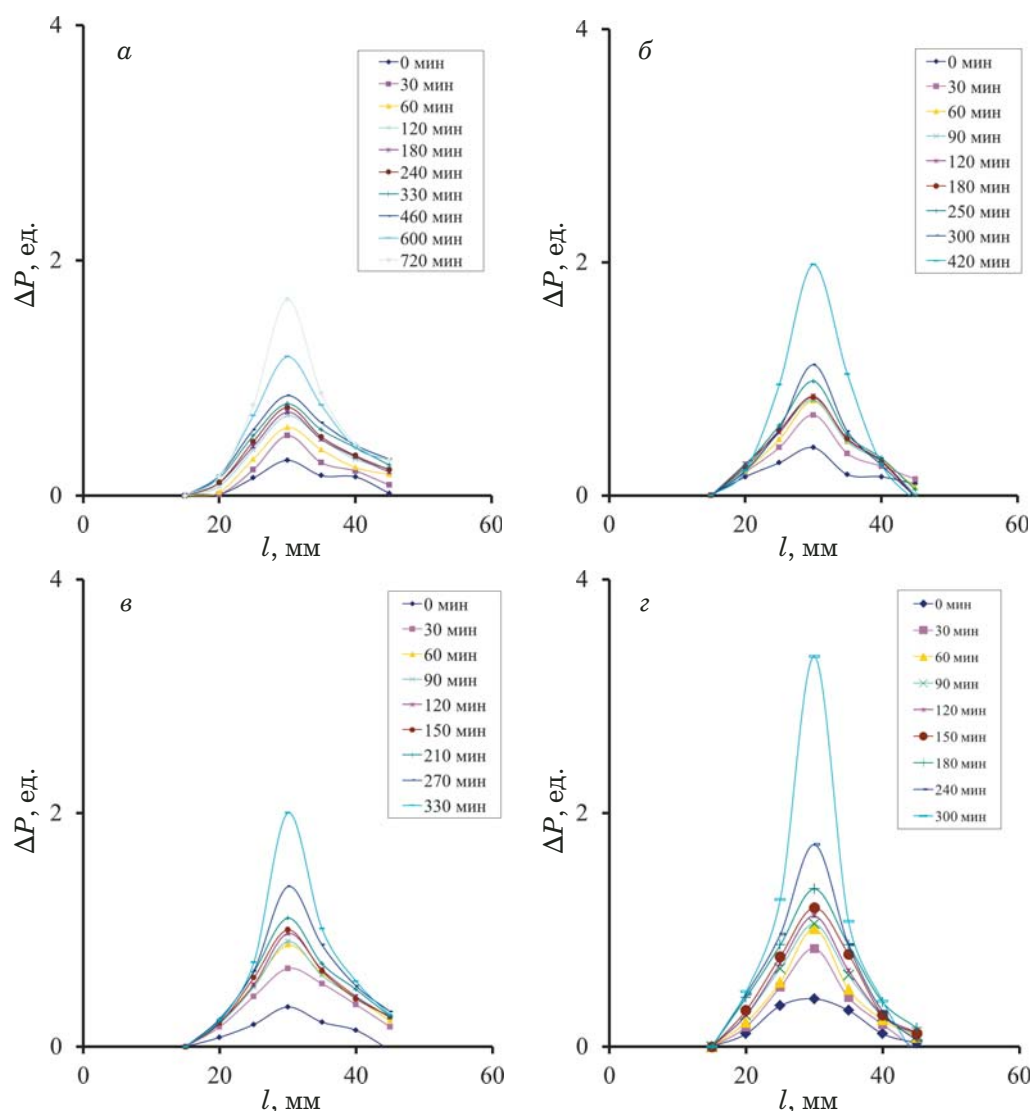


Рис. 2. Распределение ΔP в зависимости от l : *а* — образец № 1 ($\sigma_{\text{eff}} = 465$ МПа); *б* — образец № 2 ($\sigma_{\text{eff}} = 445$ МПа); *в* — образец № 3 ($\sigma_{\text{eff}} = 425$ МПа); *г* — образец № 4 ($\sigma_{\text{eff}} = 410$ МПа)

деляемых расстоянием от точки закрепления (верхние кривые соответствуют центру образца ($l = 30$ мм) и максимальному значению напряжений). На графиках четко выделяются две стадии развития повреждений. На первой стадии (выделенные области) кривая наиболее близко может быть описана полиномом второй степени по времени. Скорость разрушения в этом периоде определяется химическим составом поверхностного слоя исследованных образцов и скоростью диффузии кислорода к нему. Первый этап заканчивается образованием одной или нескольких трещин размером порядка величины нескольких зерен исследованных сталей. На второй стадии происходит формирование и рост макротрещин, которые приводят к ускоренному изменению электромагнитных характеристик.

Вихретоковые измерения в режиме мониторинга позволяют выделить стадию разрушения,

на которой находится материал, и оценить его ресурсные характеристики.

Исследования КРН вихретоковым методом, как отмечено выше, проводили при одном номинальном напряжении, задаваемом винтом. Величина деформации, соответствующая выбранной стреле прогиба, состоит из пластической и упругой частей. Соотношение между данными составляющими в большой степени определяется релаксационной способностью материала, одной из характеристик которой является σ_0 . Влияние релаксационных характеристик материала на его разрушение при коррозионном растрескивании под напряжением обосновано в работах [8 – 10].

В ходе исследований определяли время окончания инкубационного периода КРН для выбранных сталей ($\tau_{\text{инк}}$). На рис. 4 приведены экспериментальная и расчетная зависимости $\tau_{\text{инк}}(\sigma_0)$. Как видно из экспериментальной зависимости

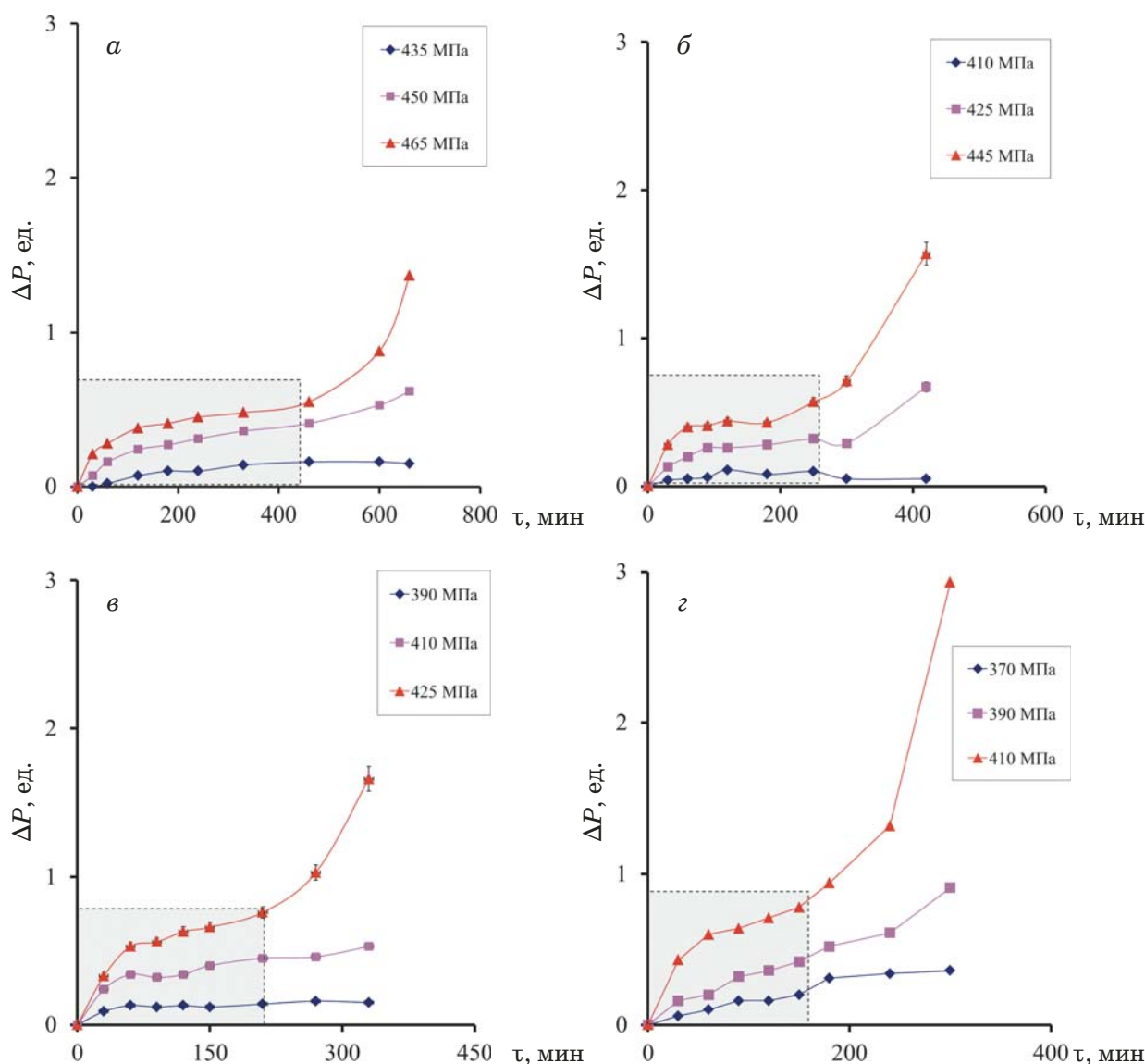


Рис. 3. Зависимости ΔP от длительности КРН испытаний: а – г — образцы № 1 – 4 соответственно

(кривая 1), увеличение σ_0 приводит к нелинейному повышению $\tau_{\text{инк}}$, что отмечено также в [9]. Это связано с тем, что предел макроупругости определяет начало микропластического течения в материале. При одинаковых номинальных напряжениях увеличение σ_0 снижает величины микропластических деформации, действующих в материале.

Полученная экспериментальная зависимость для данного вида и диапазона напряжений σ_{eff} от 410 до 465 МПа хорошо аппроксимируется следующим выражением (см. рис. 4, кривая 2):

$$\tau_{\text{инк}} = \tau_{\text{инк}}^{\min} + k_1(\sigma_0 - \sigma_0^{\text{стр}}) + \frac{k_2}{\sigma_0^{\text{пор}} - \sigma_0}, \quad (4)$$

где $\tau_{\text{инк}}^{\min}$ — минимальное время инкубационного периода КРН; $\sigma_0^{\text{стр}}$ — напряжение, соответствующее минимальному времени инкубационного

периода КРН; $\sigma_0^{\text{пор}}$ — пороговое значение предела макроупругости, $\sigma_0^{\text{пор}} = 313$ МПа; $k_1 = 1$ мин/МПа, $k_2 = 700$ мин · МПа — коэффициенты; $\sigma_0^{\text{экс}}$ — предел макроупругости, соответствующий определенному времени эксплуатации.

Минимальное время разрушения $\tau_{\text{инк}}^{\min}$ определяли аппроксимацией кривой $\tau_{\text{инк}}(\sigma_0)$, построенной по первой, третьей и четвертой точкам (образцы № 1, 3 и 4), до пересечения вертикальной линии, соответствующей напряжению $\sigma_0^{\text{стр}} = 200$ МПа [9] ($\tau_{\text{инк}}^{\min} \approx 150$ мин). Напряжение $\sigma_0^{\text{стр}}$ рассчитывали согласно [9, 11 – 13] с учетом изменения упрочнения исследуемого металла в процессе выхода углерода из твердого раствора на границы зерен. Оно соответствует максимальной микропластической деформации при данных условиях нагружения в выбранном материале. Коэффициенты k_1 , k_2 и величину $\sigma_0^{\text{пор}}$ определяли из условия минимального среднеквадратиче-

ского отклонения экспериментальной кривой от расчетной. Полученные коэффициенты использовали для прогнозирования $\tau_{\text{инк}}$ второго образца по данным измерения σ_0 . Отклонение расчетного значения $\tau_{\text{инк}}$ от экспериментального для второго образца не превысило 5 %. В целом отклонение расчетных $\tau_{\text{инк}}$ от экспериментальных — не выше 10 %.

На рис. 5 приведены зависимости показаний вихретокового дефектоскопа, соответствующие критическим значениям времени испытаний на КРН, от предела макроупругости σ_0 .

Видно, что кривые $\Delta P(\tau_{\text{инк}})$ и $\Delta P(\tau^*)$ хорошо разделяются. Для определения состояния металла с помощью вихретокового метода предлагаем использовать параметр

$$P_{\text{тр}} = \frac{\Delta P}{\Delta P_{\text{min}}^*}, \quad (5)$$

где ΔP_{min}^* — минимальное изменение параметра P , при котором зафиксировано образование макротрещин (см. рис. 5).

Значение $P_{\text{тр}} \approx 1$ свидетельствует о прохождении инкубационной стадии накопления микрповреждений и высокой вероятности образования множественных поверхностных макротрещин, а также выработке существенной части ресурса материала.

В интервале значения $P_{\text{тр}}$ от 0,5 до 1 разрушение достигает инкубационной стадии. При $P_{\text{тр}}$ от 0 до 0,5 (уровень ΔP_1) можно условно считать, что разрушение находится на ранних стадиях развития и сокращение ресурса вследствие коррозионного растрескивания под напряжением незначительно.

Выводы

Проведены КРН испытания на сталях, близких по химическому составу и стандартным механическим свойствам. Выбранные объекты исследования по химическому составу соответствуют отечественной марке стали 10ГФБЮ, по механическим характеристикам — классу прочности К60.

Получена аналитическая зависимость времени инкубационного периода КРН от предела макроупругости. Отмечено, что возрастание предела макроупругости приводит к увеличению длительности инкубационного периода. Это можно объяснить тем, что предел макроупругости определяет начало микропластического течения в материале, активно влияющего на коррозионное растрескивание.

Исследования показали, что стадийность разрушения при КРН хорошо фиксируется вихретоковым методом. Первая стадия разрушения за-

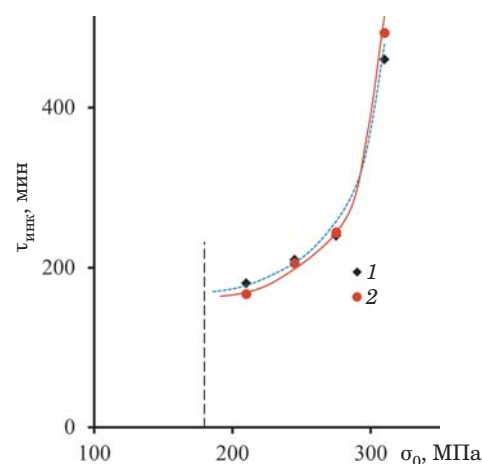


Рис. 4. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости времени окончания инкубационного периода КРН от величины предела макроупругости

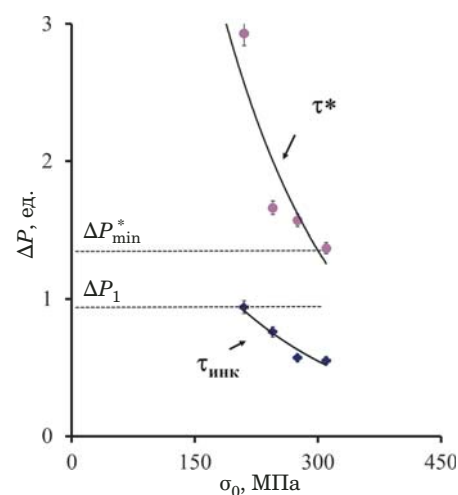


Рис. 5. Зависимость ΔP от σ_0

канчивается образованием одной или нескольких трещин размером порядка величины нескольких зерен. На второй стадии происходит формирование и рост макротрещин, что сопровождается ускоренным изменением электромагнитных характеристик.

Предложен параметр для оценки состояния материала, подверженного КРН, позволяющий по данным вихретоковых измерений фиксировать прохождение стадии накопления микрповреждений и момент истощения значительной части ресурса материала до появления множественных поверхностных макротрещин.

ЛИТЕРАТУРА

- Дзюев К. М., Залитач Н. Р. Проблемы производства работ по капитальному ремонту объектов линейной части ОАО «Газпром» / Обслуживание и ремонт газонефтепроводов 2010: Мат-лы V Междун. Конф. — М.: Газпром экспо, 2011. С. 102 – 106.

2. **Радионова С. Г., Жулина С. А., Кузнецова Т. А., Печёркин А. С., Кручинина И. А., Гражданкин А. И.** Показатели опасности аварий на российских магистральных трубопроводах / Безопасность труда в промышленности. 2015. № 11. С. 62 – 69.
3. Неразрушающий контроль и диагностика: Справочник / Под ред. В. В. Клюева. — М.: Машиностроение, 1995. — 488 с.
4. ГОСТ 10006–80. Трубы металлические. Метод испытания на растяжение / Введ. 1980-03-31. — М.: Изд-во стандартов, 2010. — 12 с.
5. ГОСТ 20295–85. Трубы стальные сварные для магистральных газонефтепроводов / Введ. 1987-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 2003. — 26 с.
6. ГОСТ 28334–89. Проволока и канаты стальные для армирования предварительно напряженных железобетонных конструкций. Метод испытания на релаксацию при постоянной деформации / Введ. 1990-06-30. — М.: Изд-во стандартов, 2005. — 7 с.
7. СТО Газпром 2-5.1-148–2007. Методы испытаний сталей и сварных соединений на коррозионное растрескивание под напряжением / Введ. 2007-12-28. — М.: ИРЦ Газпром, 2011. — 18 с.
8. **Бейгельзимер Я. И., Гетманский А. П.** Анализ перехода микропластической деформации в приближении теории протекания / Проблемы прочности. 1988. № 10. С. 65 – 68.
9. **Нохрин А. В., Чуви́льдеев В. Н.** Старение сталей труб магистральных газопроводов / Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2010. № 5(2). С. 171 – 180.
10. **Нечаев Ю. С.** Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов / УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 709 – 726.
11. **Гольдштейн М. И., Литвинов В. С., Бронфин Б. М.** Металлофизика высокопрочных сплавов. — М.: Металлургия, 1986. — 312 с.
12. **Пиккеринг Ф. Б.** Физическое металловедение и разработка сталей. — М.: Металлургия, 1982. — 184 с.
13. **Мирошниченко Б. И., Нохрин А. В., Лопатин Ю. Г.** Металлургические и эксплуатационные аспекты образования дефектов стресс-коррозии в магистральных газопроводах / Технология металлов. 2012. № 4. С. 35 – 42.
- V International Conference, 2010. — Moscow: Gazprom Expo, 2011. P. 102 – 106 [in Russian].
2. **Radionova S. G., Zhulina S. A., Kuznetsova T. A., Pecherkin A. S., Kruchinina I. A., Grazhdankin A. I.** Indicators of danger of accidents on Russian main pipelines / Bezopasn. Truda Promyshl. 2015. N 11. P. 62 – 69 [in Russian].
3. Non-destructive testing and diagnostics: Handbook / V. V. Klyuev (ed.). — Moscow: Mashinostroenie, 1995. — 488 p. [in Russian].
4. State Standard GOST 10006–80. Metal tubes. Tensile test method / 1980-03-31. — Moscow: Izd. standartov, 2010. — 12 p. [in Russian].
5. State Standard GOST 20295–85. Steel welded pipes for main gas-and-oil pipelines. Specifications / 1987-01-01. — Moscow: Izd. standartov, 2003. — 26 p. [in Russian].
6. State Standard GOST 28334–89. Steel wire and ropes for reinforcement of prestressed concrete constructions. Method of relaxation test at constant deformation / 1990-06-30. — Moscow: Izd. standartov, 2005. — 7 p. [in Russian].
7. SOE Gazprom 2-5.1-148–2007. Methods of testing steels and welded compounds on corrosion resistance under stresses / 2007-12-28. — Moscow: IRTS Gazprom, 2011. — 18 p. [in Russian].
8. **Beygel'zimer Ya. I., Getmanskii A. P.** Analysis of the transition of the microplastic deformation in the approximation of percolation theory / Probl. Prochn. 1988. N 10. P. 65 – 68 [in Russian].
9. **Nokhrin A. V., Chuvildeev V. N.** Aging of steel pipes of main gas pipelines / Vestn. Nizhegorod. univ. im. N. I. Lobachevskogo. 2010. N 5(2). P. 171 – 180 [in Russian].
10. **Nechaev Yu. S.** Physical complex problems of aging, embrittlement and destruction of metallic materials of hydrogen energy and gas mains / UFN. 2008. Vol. 178. N 7. P. 709 – 726 [in Russian].
11. **Goldshtein M. I., Litvinov V. S., Bronfin B. M.** Metallophysics of high-strength alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 312 p. [in Russian].
12. **Pickering F. B.** Physical metallurgy and the development of steels. — Moscow: Metallurgy, 1982. — 184 p. [Russian translation].
13. **Miroshnichenko B. I., Nohrin A. V., Lopatin Yu. G.** Metallurgical and operational aspects of the formation of stress corrosion defects in gas mains / Tekhnol. Metall. 2012. N 4. P. 35 – 42 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-59-63>

МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ «ИМАШ 20-78» ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ИСПЫТАНИЯМИ И ОБРАБОТКИ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

© Сергей Геннадьевич Кирилин, Валентин Владимирович Семеньчев

Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов (УНТЦ ВИАМ), Ульяновск, Россия, e-mail: lab2viam@mail.ru

*Статья поступила 18 июня 2018 г. Поступила после доработки 8 августа 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Разработан электронный блок управления и сбора-передачи данных (БУСПД 01) применительно к испытательной установке ИМАШ 20-78, который может быть использован как самостоятельное устройство для управления установкой, так и совместно с компьютером. Разработано программное обеспечение, позволяющее с помощью датчиков регистрировать нагрузки, деформации, задавать скорости перемещения захватов, проводить фото- и видеосъемку с одновременным построением графиков испытаний. В результате модернизации изготовленной более тридцати лет назад установки получена практически новая испытательная машина, оснащенная современной электроникой, с широкими функциональными возможностями. В установке три стационарные стойки управления и блок с системой видеомагнитофон-монитор воспроизведения заменены блоком управления сбора-передачи данных, WEB-камерой и персональным компьютером. Сочетание в модернизированной установке надежной механики (редукторы, электродвигатели, захваты), входящей в состав исходной установки, с современной электронной техникой и программным обеспечением позволило использовать ее для качественно новых исследований. Такая установка способна проводить непрерывную запись данных о нагрузке и деформации в текстовый файл и на основании этих сведений строить график процесса, сохраняя его в файл. Видео-система контролирует весь процесс испытания при помощи WEB-камеры, установленной на микроскопе, и записывает его в файл с возможностью последующего воспроизведения, кроме того, система позволяет в любой момент времени получить фото с сохранением на компьютере. Установка опробована на образцах из металлических сплавов с различными гальваническими покрытиями и полимерных композиционных материалов. Информативность испытаний повышена — получены не только механические, но и новые характеристики исследуемых материалов.

Ключевые слова: установка ИМАШ 20-78; электронный блок управления; программное обеспечение; компьютерное управление; графики и протоколы испытаний.

UPGRADING OF “IMASH 20-78” UNIT WITH A COMPUTERIZED TEST MANAGEMENT SYSTEM AND DATA PROCESSING

© Sergey G. Kirilin, Valentin V. Semenychev

Ulyanovsk science & technology center of the All-Russian Institute of Aviation Materials (USTC VIAM), Russia, Ulyanovsk; e-mail: lab2viam@mail.ru

Received June 18, 2018. Revised August 8, 2018. Accepted November 25, 2018.

An electronic module of control and data acquisition and transmission “BUPSD 01” has been developed for the IMASH 20-78 test unit which can be used both as a stand-alone control device and in conjunction with a computer. The software has been developed that allows detecting of loads and deformations using sensors, setting the speed of the grasp movement, and carrying out photo and video shooting with simultaneous construction of test schedules. As a result of the deep modernization of the unit developed more than thirty years ago, an almost new testing machine equipped with modern electronics with a wide functionality was obtained. Three stationary control racks and module of video recorder-monitor playback system are replaced with data acquisition and transmission control module, WEB camera and personal computer. Combination of the reliable mechanics (reduction gears, electric motors, grippers), which is part of the original installation with modern electronic equipment and software, allowed using of the unit at a qualitatively new level of research. In a modernized form, the unit is capable of continuous recording of data on loading and deformation into a text file and plotting a process schedule using this information storing it in the file. The video system control the entire test process with a WEB camera mounted on a microscope and record it in a file with the possibility of subsequent playback. Moreover, the system can

take photos at any time and save them on the computer. The device has been tested in the study of the samples of metal alloys with various galvanic coatings and polymer composite materials. Information about new characteristics of the studied materials became available now in addition to the mechanical characteristics obtained earlier.

Keywords: IMASh 20-78 unit; electronic control unit; software; computer-controlled management; test schedules and reports.

Требования, предъявляемые к авиационным материалам на стадии разработки, производства и эксплуатации, крайне разнообразны и зависят от того, где они применяются [1]. Экономический рост, процветание любой страны в современном мире обусловлены в первую очередь концентрацией и степенью развития интеллектуального потенциала [2]. Многолетняя отечественная и зарубежная практика показывает, что более 80 % инновационных разработок в ведущих отраслях промышленности и секторах экономики базируется на внедрении новых материалов и технологий их производства [3]. Если в прошлом столетии стратегические интересы нашей страны представляла оборонная промышленность, то в наше время важным стратегическим направлением должна стать отечественная наука [4].

Разработка новых материалов и покрытий требует проведения глубоких системных исследований структурных и фазовых составляющих, а также механизмов разрушения на макро- и микроуровнях в условиях, приближенных к эксплуатационным [5]. Существует множество самых разнообразных методов оценки тех или иных свойств материалов, к которым следует отнести и такие жесткие, как испытания в морских субтропиках [6 – 9]. Большое внимание также уделяется оценке износостойкости материалов, особенно функциональных покрытий [10 – 12], осажденных как гальваническими способами, так и путем термического разложения металлоорганических соединений [13 – 15]. В последние годы в научно-технических изданиях появились публикации по оценке некоторых свойств материалов нетрадиционными методами, которые показали свою эффективность [16 – 18].

Среди множества способов оценки свойств материалов наиболее информативными и показательными являются механические испытания, которые позволяют оценить характеристики прочности и пластичности исследуемого материала [19 – 22]. В свое время в Киргизии была спроектирована и серийно выпускалась установка ИМАШ 20-78, которая была незаменима для научных исследований.

Широкие возможности этой установки делают ее и сегодня пригодной для исследований разрушающегося материала в широком интервале скоростей нагружения. Особенно актуальна удач-

но изготовленная механическая часть этой установки, позволяющая проводить микроскопические исследования деформируемого образца материала. Однако электронная составляющая установки устарела как морально, так и физически. Исходя из изложенного, целью явилась разработка электронного блока управления и сбора-передачи данных, а также программ компьютерного управления испытаниями и обработки полученных результатов.

Состав установки ИМАШ 20-78 до модернизации показан на рис. 1.

В качестве датчиков нагрузки и перемещения в установке используются тензометрические датчики. Двигатель установки имеет тахогенератор ТС-1М с крутизной выходного сигнала $U_{\text{вых}} = 0,03 \text{ В/об.}$ Блок управления двигателем установки — тиристорный, с нормированным сигналом управления 0 – 20 мА; видеокамера — черная, аналоговая. Запись проводили на видеоманитофон и воспроизводили на мониторе-телевизоре.

Задачи модернизации — считывание и обработка сигналов с датчиков установки, регистрация полученных данных на компьютере и выдача управляющего сигнала на двигатель, замена аналоговой видеокамеры на цифровую и запись с нее информации на компьютер. Для выполнения поставленных задач разработан и изготовлен блок управления и сбора-передачи данных БУСПД 01 [23], функциональная схема которого показана на рис. 2, где АЦП1 — аналого-цифровой преобразователь датчика нагрузки; АЦП2 — аналого-цифровой преобразователь датчика перемещения; АЦП3 — аналого-цифровой преобразователь тахогенератора; ЦАП1 — цифро-аналоговый преобразователь управления двигателем; ОПТ1 — опторазвязка АЦП датчика нагрузки; ОПТ2 — опторазвязка АЦП датчика перемещения; ОПТ3 — опторазвязка АЦП тахогенератора; ОПТ4 — опторазвязка ЦАП управления двигателем; индикатор — жидкокристаллический индикатор отображения информации; клавиатура — кнопки для ввода данных; модуль управления — управляющий микроконтроллер.

Датчики нагрузки и перемещения, а также тахогенератор двигателя подключены к аналого-цифровым преобразователям. АЦП преобразуют аналоговый сигнал в цифровой, который через

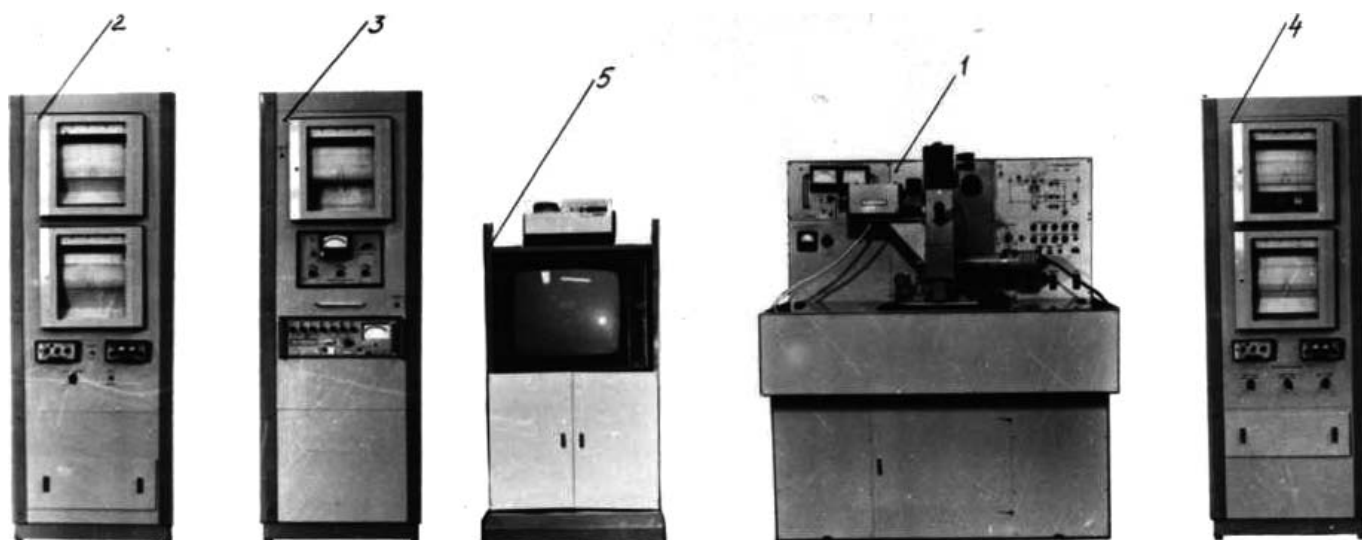


Рис. 1. Состав установки ИМАШ 20-78: 1 — разрывная машина; 2 – 4 — шкафы управления и регистрации; 5 — стойка видеорегистрации

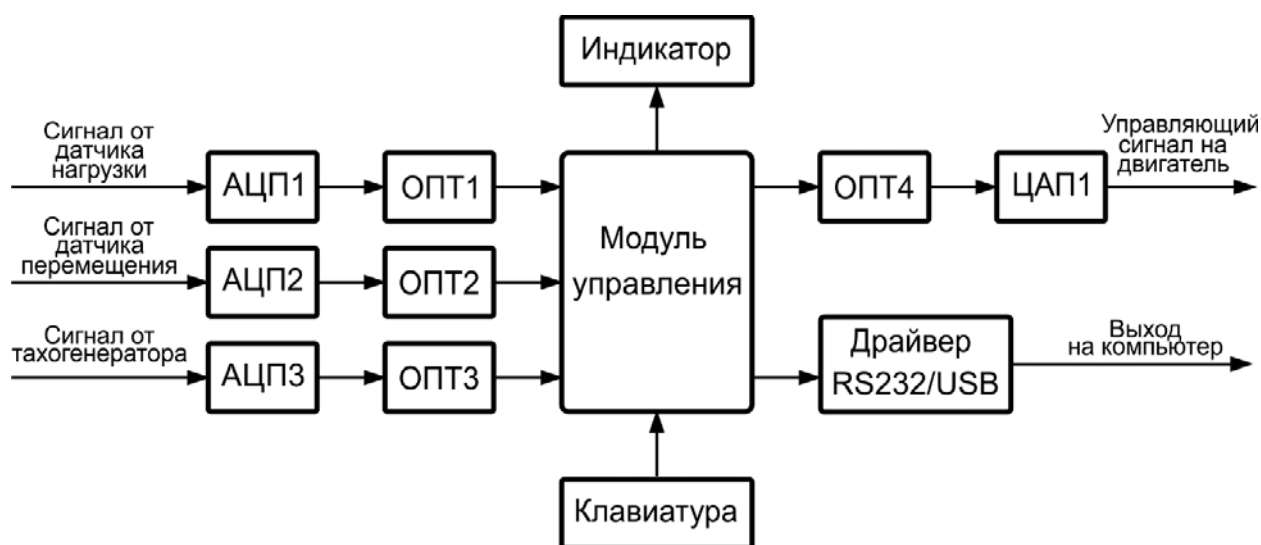


Рис. 2. Функциональная схема БУСПД 01

оптические развязки поступает на управляющий микроконтроллер. Последний обрабатывает поступившие данные и вырабатывает в соответствии с заданной программой управляющий сигнал, который через оптическую развязку поступает на цифроаналоговый преобразователь. ЦАП преобразует цифровой сигнал в аналоговый (0 – 20 мА). Этот аналоговый сигнал подается на блок управления двигателем установки ИМАШ 20-78.

К микроконтроллеру подключены также жидкокристаллический индикатор для отображения информации о текущей нагрузке, перемещении, режимах работы и клавиатура для ввода значений параметров и переключения режимов работы блока. При помощи блока управления можно проводить тарировку датчиков нагрузки и пере-

мещения с записью тарировочных данных во внутреннюю память микроконтроллера.

В модуле управления блока применен микроконтроллер фирмы Microchip PIC18F4520. В качестве АЦП использованы 24-разрядные аналого-цифровые преобразователи фирмы Analog Devices AD7791.

Блок управления работает в двух режимах.

1. *Автономный режим* — все управление установкой происходит непосредственно от блока. Недостаток этого режима — нет регистрации данных о происходящем процессе. Весь процесс можно наблюдать только визуально по информации на жидкокристаллическом индикаторе.

2. *Работа под управлением компьютера* — блок управления при помощи драйвера RS232/USB подключен к порту USB компьютера,

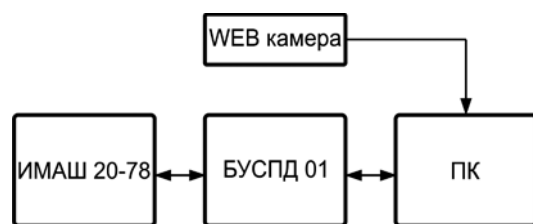


Рис. 3. Функциональная схема модернизированной установки ИМАШ 20-78

на котором установлена управляющая программа. Сам блок служит для оцифровки аналоговых данных с датчиков и передачи этих данных на компьютер, а также для преобразования команд от компьютера в аналоговый сигнал управления двигателем. В этом режиме возможна регистрация данных процесса, поступивших от датчиков нагрузки и перемещения, на компьютере.

Для работы под управлением компьютера написана программа [24], которая обрабатывает цифровые данные датчиков нагрузки, перемещения и тахогенератора и выдает управляющий сигнал на БУСПД 01 для управления двигателем установки.

Программа позволяет:

ежесекундно записывать в текстовый файл данные о нагрузке и перемещении;

строить на основании этих данных график процесса и сохранять его в файл;

контролировать весь процесс испытания при помощи WEB-камеры, установленной на микроскопе, и записывать видео испытания образца в файл;

делать фото в любой момент времени с сохранением на компьютере;

проводить тарировку датчиков нагрузки и перемещения с записью данных в файл.

Функциональная схема модернизированной установки показана на рис. 3, где ИМАШ 20-78 — разрывная машина установки; БУСПД 01 — блок управления и сбора-передачи данных; WEB-камера — видеокамера, установленная на микроскопе установки; ПК — управляющий компьютер.

В результате проведенной работы по модернизации установки ИМАШ 20-78 старые шкафы управления и стойка видеорегистрации были заменены на один блок управления БУСПД 01 и компьютер. Стало возможным наблюдать процесс испытания на мониторе компьютера в реальном времени, а также сохранять все результаты испытания для их последующей обработки и анализа.

Установку ИМАШ 20-78 благодаря ее модернизации с применением современных средств контроля и управления вновь используют для

проведения испытаний как металлических, так и неметаллических образцов разрабатываемых материалов, при этом возможности установки значительно расширены.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.2: Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 7 – 17.
2. Каблов Е. Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России / *Сб. науч.-информац. материалов*. 3-е изд. — М.: ВИАМ, 2015. — 720 с.
3. История авиационного материаловедения. ВИАМ — 80 лет: годы и люди / Под общ. ред. Е. Н. Каблова. — М.: ВИАМ, 2012. — 520 с.
4. Каблов Е. Н. Материалы для изделия «Буран» — инновационные решения формирования шестого технологического уклада / *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № S1. С. 3 – 9.
5. Орлов М. Р. Стратегические направления развития испытательного центра ФГУП ВИАМ / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 387 – 393.
6. Жирнов А. Д., Семенychев В. В., Хольшев С. И. Испытание авиационных материалов в условиях морского субтропического климата: Методическое руководство. — М.: ВИАМ, 1987. — 48 с.
7. Семенychев В. В. Коррозионная стойкость листов сплава Д164Т в морских субтропиках / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. № 7. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 21.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-11-11.
8. Семенychев В. В. Деградация прочностных и усталостных характеристик сплавов системы Al – Cu – Mg после длительных коррозионных испытаний в морских субтропиках / *Технология легких сплавов*. 2015. № 1. С. 62 – 69.
9. Семенychев В. В. Коррозионная стойкость образцов сплава 1201 в морских субтропиках / *Коррозия: материалы, защита*. 2015. № 3. С. 1 – 5.
10. Салахова Р. К., Семенychев В. В. Износостойкость хромовых покрытий, сформированных в трехвалентных электролитах в присутствии наноразмерных частиц оксидов металлов / *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С. П. Королева*. 2011. № 3(27). Ч. 1. С. 294 – 298.
11. Панарин А. В., Семенychев В. В. Оценка триботехнических характеристик карбидохромового покрытия / *Физика и химия обработки материалов*. 2016. № 5. С. 65 – 70.
12. Семенychев В. В., Смирнова Т. Б. Оценка коррозионной стойкости защитных и функциональных покрытий с помощью измерителя скорости коррозии / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. № 6. С. 12. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 21. 11. 2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-12-12.
13. Тюрников Е. В., Ильин В. А., Семенychев В. В. О роли наноразмерных частиц оксида алюминия в саморегулирующемся электролите хромирования / *Известия Самарского научного центра РАН*. 2012. Т. 14. № 4(3). С. 208 – 207.
14. Семенychев В. В., Нагаев В. В. Гальванические покрытия на основе цинка, полученные из электролитов, содержащих соли никеля или кобальта и нанопорошки оксидов и карби-

- дов / Известия Самарского научного центра РАН. Специализированный выпуск. 2008. Т. 1. С. 29 – 32.
15. **Коселев В. Н., Семенychев В. В., Панарин А. В.** Экологически безопасный технологический процесс нанесения защитных пиролитических алюминиевых покрытий без наводороживания стальной подложки / Известия Самарского научного центра РАН. Специализированный выпуск. 2008. Т. 1. С. 18 – 23.
 16. **Семенychев В. В., Салахова Р. К.** Склерометрия как метод оценки интенсивности межкристаллитной коррозии / Коррозия: материалы, защита. 2015. № 12. С. 37 – 41.
 17. **Старцев О. В., Медведев И. М., Курс М. Г.** Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 16 – 18.
 18. **Семенychев В. В., Панарин А. В.** Применение склерометрии для повышения информативности измеряемых характеристик хромовых и никелевых покрытий / Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 3. С. 37 – 45.
 19. **Вульф Б. К., Ромадин К. П.** Авиационное материаловедение. — М: Машиностроение, 1967. — 391 с.
 20. **Семенychев В. В., Салахова Р. К.** Характеристики разрушения алюминиевых сплавов при малых скоростях деформации в нормальных и агрессивных условиях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 8. С. 50 – 53.
 21. **Глазунов С. Г., Важенин С. Ф., Зюков-Батырев Г. Д., Ратнер Я. Л.** Применение титана в народном хозяйстве. — Киев: Техника, 1975. — 200 с.
 22. **Гутман Э. М.** Механохимия металлов и защита от коррозии. — М.: Металлургия, 1981. — 271 с.
 23. **Белов А. В.** Конструирование устройств на микроконтроллерах. — СПб.: Наука и техника, 2005. — 256 с.
 24. **Архангельский А. Я.** Программирование в C++ Builder5. — М.: БИНОМ, 2000. — 1152 с.
 8. **Semenychev V. V.** Degradation of strength and fatigue characteristics of alloys of the Al – Cu – Mg system after long corrosion tests in the marine subtropics / Tekhnol. Leg. Splavov. 2015. N 1. P. 62 – 69 [in Russian].
 9. **Semenychev V. V.** Corrosion resistance of samples of alloy 1201 in the marine subtropics / Korroz. Mater. Zashch. 2015. N 3. P. 1 – 5 [in Russian].
 10. **Salakhova R. K., Semenychev V. V.** Wear resistance of chromium coatings formed in trivalent electrolytes in the presence of nanoscale metal oxide particles / Vestn. Samar. Gos. Aëro-kosm. Univ. im. Akad. S. P. Koroleva. 2011. N 3(27). Part 1. P. 294 – 298 [in Russian].
 11. **Panarin A. V., Semenychev V. V.** Estimation of tribotechnical characteristics of carbide chrome coating / Fiz. Khim. Obrab. Mater. 2016. N 5. P. 65 – 70 [in Russian].
 12. **Semenychev V. V., Smirnova T. B.** Estimation of the corrosion resistance of protective and functional coatings using a corrosion rate meter / Trudy VIAM. Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2016. N 6. P. 12. <http://www.viam-works.ru> (accessed 21. 11. 2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-12-12.
 13. **Tyurikov E. V., Ilin V. A., Semenychev V. V.** The role of nano-sized aluminum oxide particles in a self-regulating chromium electrolyte / Izv. Samar. Nauch. Tsentra RAN. 2012. Vol. 14. N 4(3). P. 208 – 807 [in Russian].
 14. **Semenychev V. V., Nagaev V. V.** Galvanic coatings based on zinc, obtained from electrolytes containing salts of nickel or cobalt and nanopowders of oxides and carbides / Izv. Samar. Nauch. Tsentra RAN. Spec. Issue. 2008. Vol. 1. P. 29 – 32 [in Russian].
 15. **Koshelev V. N., Semenychev V. V., Panarin A. V.** Ecologically safe technological process of applying protective pyrolytic aluminum coatings without hydrogenation of the steel substrate / Izv. Samar. Nauch. Tsentra RAN. Spec. Issue. 2008. Vol. 1. P. 18 – 23.
 16. **Semenychev V. V., Salakhova R. K.** Sclerometry as a method for estimating the intensity of intergranular corrosion / Korroz. Mater. Zashch. 2015. N 12. P. 37 – 41.
 17. **Startsev O. V., Medvedev I. M., Kurs M. G.** Hardness as an indicator of corrosion of aluminum alloys in marine conditions / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N 3. P. 16 – 18.
 18. **Semenychev V. V., Panarin A. V.** Application of sclerometry to increase the information content of the measured characteristics of chrome and nickel coatings / Nov. Materialoved. Nauka Tekhn. 2016. N 3. P. 37 – 45 [in Russian].
 19. **Vulf B. K., Romadin K. P.** Aviation Materials Science. — Moscow: Mashinostroenie, 1967. — 391 p. [in Russian].
 20. **Semenychev V. V., Salakhova R. K.** Characteristics of destruction of aluminum alloys at low strain rates under normal and aggressive conditions / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 8. P. 50 – 53 [in Russian].
 21. **Glazunov S. G., Vazhenin S. F., Zyukov-Batyrev G. D., Ratner Ya. L.** Application of titanium in the national economy. — Kiev: Tekhnika, 1975. — 200 p. [in Russian].
 22. **Gutman É. M.** Mechanochemistry of metals and corrosion protection. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 271 p. [in Russian].
 23. **Belov A. V.** Designing devices on microcontrollers. — St. Petersburg: Nauka i tekhnika, 2005. — 256 p. [in Russian].
 24. **Arkhangel'skii A. Ya.** Programming in C++ Builder5. — Moscow: BINOM, 2000. — 1152 p. [in Russian].

REFERENCES

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-64-74>

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СТАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В УСЛОВИЯХ ИНТЕРВАЛЬНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

© **Никита Васильевич Скибицкий**

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия; e-mail: SkibitskyNV@mpei.ru

*Статья поступила 20 ноября 2018 г. Поступила после доработки 27 ноября 2018 г.
Принята к публикации 6 декабря 2018 г.*

Показано, что коридор ошибок модели, полученной в предположении, что неточность исходных данных задана в интервальной форме, в отличие от статистического подхода, можно представить не двумя, а четырьмя, например, линейными сплайн-функциями, где первая пара функций описывает коридор ошибок внутри диапазона изменения входной переменной в эксперименте, а вторая пара — коридор вне этого диапазона. Решена задача анализа и разработки методов аппроксимации статических характеристик, представляемых в виде линейных сплайнов, гладкими функциями второго порядка. Показано, что для аппроксимации линейных сплайнов, задающих коридор ошибок, могут быть успешно применены полиномы второго порядка и неявные функции в виде конических сечений. Спланирован вычислительный эксперимент, в рамках которого сформулированы критерии, определяющие точность решения задачи аппроксимации, и определены области размещения экспериментальных точек на границах интервального коридора, на основании которых рассчитываются коэффициенты аппроксимирующих функций. Разработанный эксперимент минимизирует число расчетных точек при условии обеспечения заданной точности решения задачи аппроксимации. Показано, что при решении задачи аппроксимации границ интервального коридора квадратичной функцией достаточно провести все расчеты только для одной из границ с последующим простейшим расчетом параметров другой границы, что практически вдвое сокращает объем вычислений, а для аппроксимации линейных сплайнов, задающих коридор неопределенности, достаточно 30 экспериментальных точек. Сравнение результатов показало небольшое отличие в значениях критериев для случая аппроксимации полиномами и неявной функцией при незначительном преимуществе аппроксимации полиномиальной функцией.

Ключевые слова: модель; неопределенность; интервальный анализ; прямая и обратная статическая характеристика; аппроксимация; вычислительный эксперимент.

SOLVING THE PROBLEM OF ANALYTICAL DESCRIPTION OF STATIC CHARACTERISTICS IN CONDITIONS OF INTERVAL UNCERTAINTY

© **Nikita V. Skibitskiy**

National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, Moscow, Russia; e-mail: SkibitskyNV@mpei.ru

Received November 20, 2018. Revised November 27, 2018. Accepted December 6, 2018.

It is shown that the description of the error corridor of the model, obtained under the assumption that the inaccuracy of the source data is specified in the interval form, in contrast to the statistical approach, is given by four functions instead of two and can be represented by linear spline functions, where the first pair of functions describes the error corridor inside the range of change of the input variable in the experiment, and the second pair — outside this range. The problem of analyzing and developing of the methods for approximation of the static characteristics represented as linear splines by smooth functions of the second order is solved. It is also shown that second-order polynomials and implicit functions in the form of conic sections can be successfully used for approximation of linear splines which define the error corridor. A computational experiment was designed within which the criteria determining the accuracy of the solution of the approximation problem were formulated and the areas for placing experimental points on the

boundaries of the interval corridor (on the basis of which the coefficients of the approximating functions were calculated) were determined. The developed experiment minimizes the number of calculation points when the specified accuracy of the solution of the approximation problem is ensured. It is shown that when a quadratic function is used for approximation of the boundaries of the interval corridor, the calculations can be carried out for only one of the boundaries with subsequent simplest calculation of the parameters of the other boundary which almost halves the computations. Approximation of the linear splines that define the uncertainty corridor requires the use of no more than 30 experimental points. Comparison of the results showed a slight difference in the criterion values when polynomial or implicit function are used for approximation with a slight advantage of the approximation by a polynomial function.

Keywords: model; uncertainty; interval analysis; direct and inverse static characteristic; approximation; computational experiment.

Модели, позволяющие получить аналитическое описание процесса путем обработки неточных экспериментальных данных, применяются для решения широкого класса прикладных задач. При этом на практике часто используется линейная по параметрам статическая характеристика объекта [1 – 3], позволяющая решать так называемые прямые задачи, связанные с оценкой выходного значения y при заданном входном значении x . Применительно к системе с одним входом и одним выходом она может быть представлена в виде

$$y = f(x) = b_1\varphi_1(x) + \dots + b_m\varphi_m(x), \quad (1)$$

где $\varphi_i(x)$ — известные базисные функции; b_i — подлежащие определению параметры.

Вместе с тем при исследовании следящих систем, например в метрологии, кроме прямой задачи необходимо решать и обратную, т.е. находить оценку x при заданном значении y [4, 5]:

$$x(y) = f^{-1}(b_1, \dots, b_m, x) = \psi(a_1, \dots, a_m, y), \quad (2)$$

где a_j — неизвестные параметры, выражаемые через параметры b_i .

Для описания неточно известных данных обычно применяются три модели: вероятностная, нечеткая и интервальная. Сравнительный анализ указанных моделей, ограничения на их применение и области их предпочтительного использования приведены, в частности, в [6]. Там же показано, что достаточно широкое применение при решении подобных задач получила интервальная модель [7 – 9], предполагающая задание интервала неопределенности на значения неточно известных данных. Для определения указанного интервала может быть использован широкий спектр априорной информации: результаты экспериментов, сведения об абсолютных и относительных ошибках, ошибках округления, экспертные данные и т.п. Использование этой информации позволяет с помощью различных форм модели (1) представить экспериментальные данные в виде двух интервальных векторов $[x] = ([x_1] \dots [x_i] \dots [x_N])$ и $[y] = ([y_1] \dots [y_i] \dots [y_N])$. При

этом каждому интервальному наблюдению $[x_i]$ или $[y_i]$ соответствует не точка, а интервал, определяющий множество всех возможных значений переменной в данном опыте. Если ошибка имеет место при определении как x , так и y , то наблюдения на графике зависимости $y(x)$ будут представлены прямоугольниками.

В этой связи в [6] рассмотрен подход к построению прямых и обратных статических характеристик систем по экспериментальным данным, основанный на предположении, что ошибки эксперимента ограничены по величине, и предложена процедура обработки представленных в интервальной форме данных, позволяющая определить гарантированный интервал неопределенности статической характеристики.

Для иллюстрации предлагаемого метода решения рассматриваемой задачи используем наиболее часто применяемую линейную функцию вида

$$[y] = [b_1] + [b_2]x, \quad (3)$$

где $[b_1]$, $[b_2]$ — интервально заданные коэффициенты.

Построение прямой статической характеристики по интервальным данным

В [11] показано, что через интервальные наблюдения можно провести много функций заданного вида, имеющих одну и ту же структуру, но определяемых своим вектором параметров $\mathbf{b}$, который можно отобразить точкой в пространстве соответствующей размерности. Тогда множеству всех адекватных моделей соответствует область B всех возможных векторов $\mathbf{b}$, определяемая в результате решения системы линейных интервальных уравнений:

$$B = \{\mathbf{b}: \mathbf{F}\mathbf{b} = \mathbf{y}, \mathbf{F} \in [\mathbf{F}], \mathbf{y} \in [\mathbf{y}]\},$$

где $\mathbf{b}$ — вектор искомых коэффициентов; $[\mathbf{F}]$ — матрица интервальных значений базисных

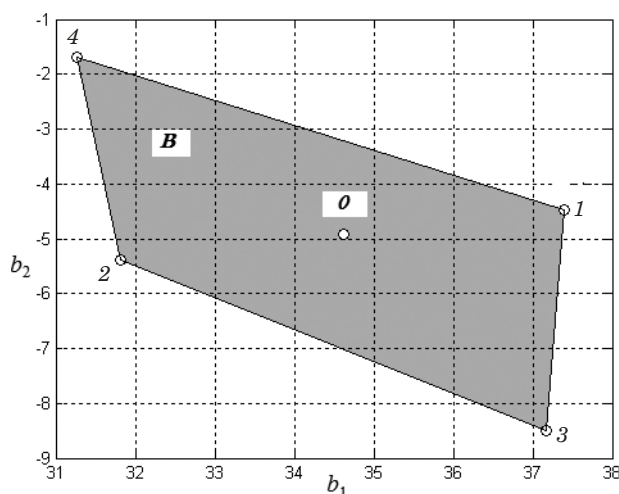


Рис. 1. Область изменения коэффициентов прямой интервальной модели

функций; $[y]$ — вектор интервальных наблюдений выходной переменной.

Область B представляет собой выпуклый многогранник в пространстве параметров [11], что позволяет при ее описании ограничиться вычислением лишь конечного числа $\mathbf{b}^{(j)}$ его вершин, каждой из которых соответствует статическая характеристика, проходящая по границам интервальных наблюдений. В случае двух параметров эта область является выпуклым четырехугольником, а значит, для ее построения достаточно определить лишь координаты четырех ее вершин — $\mathbf{b}^{(1)}$, $\mathbf{b}^{(2)}$, $\mathbf{b}^{(3)}$, $\mathbf{b}^{(4)}$. При этом вершина $\mathbf{b}^{(1)}$ рассчитывается для эксперимента, в котором переменные установлены на своих верхних границах x_{imax} , y_{imax} , а вершина $\mathbf{b}^{(2)}$ — по данным нижних границ x_{imin} , y_{imin} . Вершины $\mathbf{b}^{(3)}$, $\mathbf{b}^{(4)}$ определяются по двум наиболее разнесенным в области переменной y экспериментальным точкам. Средней точке четырехугольника $\mathbf{b}^{(0)}$ соответствует характеристика, рассчитанная с использованием центров интервальных наблюдений. Пример области B приведен на рис. 1.

Для расчета интервала неопределенности сглаживаемой кривой используются правила построения интервальной функции в соответствии с базовым принципом интервального анализа — интервал неопределенности результата есть множество всех его возможных значений, получаемых при варьировании переменных и параметров задачи в границах известных интервалов. Тогда если переменные или/и коэффициенты для функции $y = f(\mathbf{b}, \mathbf{x})$ заданы в интервальном виде, то ее значение при фиксированном аргументе также будет интервалом. Границы интервального значения функции определяются как ее предельные значения при изменении коэффици-

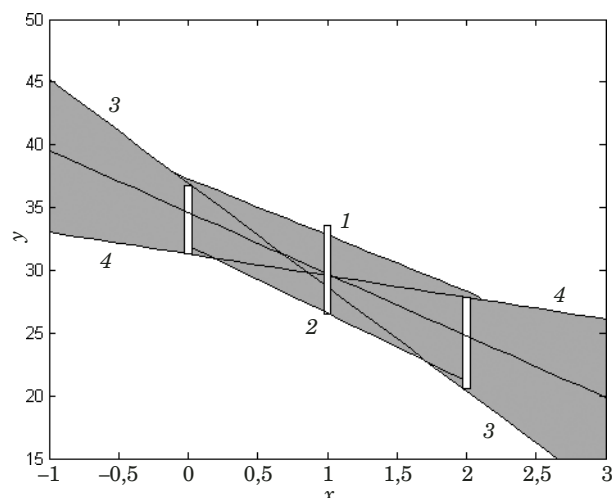


Рис. 2. Коридор неопределенности прямой интервальной модели

ентов b_j и переменных x_i внутри заданных интервалов, т.е.

$$[y] = [y^-; y^+] = [y = f(\mathbf{b}, \mathbf{x}), \mathbf{x} \in [\mathbf{x}], \mathbf{b} \in B].$$

На рис. 2 приведены интервалы неопределенности моделей, полученные с использованием множества B возможных значений коэффициентов, представленных на рис. 1. Прямоугольниками показаны интервальные наблюдения в осях $Ox - Oy$. Для установления соответствия между вершинами области B и функциями на рис. 2 проставлены цифры. В частности, граница 1 на рис. 2 определяется вектором $\mathbf{b}^{(1)}$, рассчитанным по верхним правым углам трех интервальных наблюдений.

Таким образом, в случае однофакторной линейной модели в интервальном методе, в отличие от статистического подхода, границы коридора ошибок модели описываются не двумя гладкими функциями, а кусочно-линейными сплайнами, образованными четырьмя экстремальными прямыми — $y(\mathbf{b}^{(1)}, x)$, $y(\mathbf{b}^{(2)}, x)$, $y(\mathbf{b}^{(3)}, x)$, $y(\mathbf{b}^{(4)}, x)$, коэффициенты которых совпадают с координатами вершин области B [11]. При этом первая пара функций описывает коридор ошибок модели внутри диапазона изменения переменной x в эксперименте, а вторая — коридор вне этого диапазона. В диапазоне $0 \leq x \leq 2$ центральная прямая построена как полусумма границ коридора ошибок.

Очевидно, что координаты стыков функций на верхней и нижней границах в общем случае не совпадают, т.е. существуют участки, где возможны смешанные комбинации функций из разных пар. Это затрудняет описание границы единственной аналитической функцией, которая была бы гораздо удобнее и привычнее, являясь в

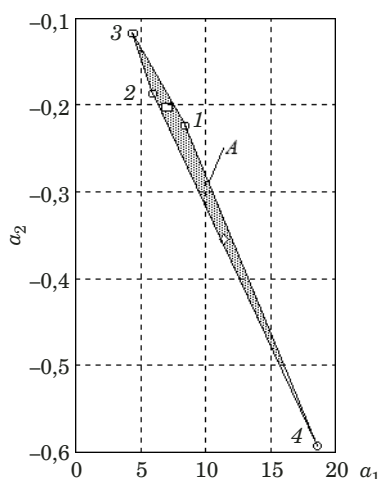


Рис. 3. Область коэффициентов обратной интервальной модели

определенной степени аналогом доверительного интервала при описании неточно известных данных вероятностной моделью.

Построение обратных характеристик объекта

Данная задача в технических приложениях обычно решается для однофакторных, монотонных функций, обеспечивающих однозначность преобразования. В этом случае, как правило, сначала по экспериментальным данным находят оценки $\hat{b}_j$ коэффициентов прямой модели (1), а затем рассчитывают оценки $\hat{a}_j$ параметров обратной функции (2), что позволяет записать искомую обратную статическую характеристику в виде

$$\hat{x}(y) = f^{-1}(\hat{b}_1, \dots, \hat{b}_m, x) = \psi(\hat{a}_1, \dots, \hat{a}_m, y). \quad (4)$$

Для иллюстрации рассмотрим линейную функцию. Опытам в эксперименте соответствуют прямоугольные области неопределенности. Прямая интервальная модель в области эксперимента имеет вид (3), а границы коридора ошибок определяются кусочно-линейными функциями.

Учитывая взаимно однозначное соответствие между переменными, на основе модели (3) легко получить обратную интервальную модель

$$[x] = -[b_1]/[b_2] + (-1/[b_2]y) = a_1 + a_2y. \quad (5)$$

Пример области коэффициентов A обратной интервальной модели, соответствующей области коэффициентов прямой функции B , приведен на рис. 3. Координаты четырех вершин $\mathbf{a}^{(j)}$ найдены по формуле (5) преобразованием соответствующих вершин области B .

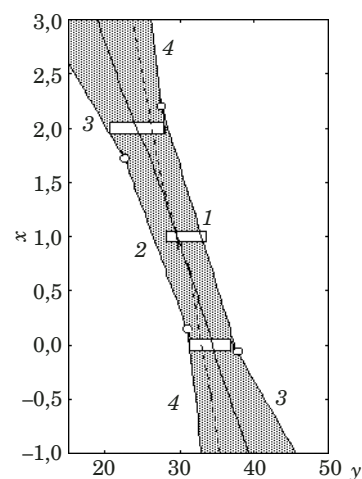


Рис. 4. Коридор ошибок обратной интервальной модели

Тогда множеству всех прямых моделей, определяемых выпуклой областью B , имеющей в случае двух параметров вид выпуклого четырехугольника с вершинами $\hat{\mathbf{b}}^{(1)}, \hat{\mathbf{b}}^{(2)}, \hat{\mathbf{b}}^{(3)}, \hat{\mathbf{b}}^{(4)}$, соответствует выпуклая область A , имеющая вид четырехугольника с вершинами $\hat{\mathbf{a}}^{(1)}, \hat{\mathbf{a}}^{(2)}, \hat{\mathbf{a}}^{(3)}, \hat{\mathbf{a}}^{(4)}$, определяющая множество обратных моделей $x(\hat{\mathbf{a}}^{(1)}, y), x(\hat{\mathbf{a}}^{(2)}, y), x(\hat{\mathbf{a}}^{(3)}, y), x(\hat{\mathbf{a}}^{(4)}, y)$ и задающая коридор возможных ошибок обратной функции, т.е. ее интервал неопределенности

$$[x(y)] = [x_{\min}(y); x_{\max}(y)]. \quad (6)$$

Границы интервала неопределенности обратной функции определяются выражением

$$x_{\min}(y) = \min_y \{x(\hat{\mathbf{a}}^{(1)}, y), x(\hat{\mathbf{a}}^{(2)}, y), x(\hat{\mathbf{a}}^{(3)}, y), x(\hat{\mathbf{a}}^{(4)}, y)\},$$

$$x_{\max}(y) = \max_y \{x(\hat{\mathbf{a}}^{(1)}, y), x(\hat{\mathbf{a}}^{(2)}, y), x(\hat{\mathbf{a}}^{(3)}, y), x(\hat{\mathbf{a}}^{(4)}, y)\}.$$

На рис. 4 показан интервал неопределенности обратной модели, полученный с использованием множества возможных коэффициентов, представленных на рис. 3. Каждый вектор коэффициентов получен с помощью МНК, а прямые проведены через экстремальные точки. Граница 1 определяется вектором $\mathbf{a}^{(1)}$, граница 2 — вектором $\mathbf{a}^{(2)}$ и т.д.

Аппроксимация интервальных сплайн-моделей гладкими функциями

Выше было показано, что линейные однофакторные модели при интервальном методе построения могут быть описаны линейными сплайн-функциями. Подобное описание границ интервальной модели часто оказывается неудобным. Поэтому встает вопрос возможности аппроксимации указанных линейных кусочно-постоянных функций гладкой функцией.

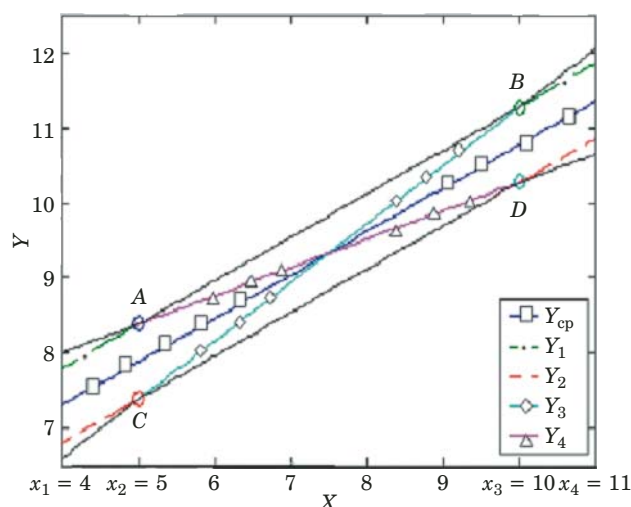


Рис. 5. Пример интервального коридора прямой зависимости

Визуальный анализ показывает, что в качестве аппроксимирующих могут быть использованы полиномиальные либо неявные функции.

Пример интервального коридора прямой зависимости приведен на рис. 5, где $[x_1, x_4]$ — область определения интервальной сплайн-модели; $[x_2, x_3]$ — экспериментальная область при построении интервальной сплайн-модели; $[x_1, x_2]$ и $[x_3, x_4]$ — области прогноза по интервальной сплайн-модели;

$$y_{\max}(x) = \{Y_4(x), x \in [x_1, x_2]; Y_1(x), x \in [x_2, x_3];$$

$$Y_3(x), x \in [x_3, x_4]\} \text{ — верхняя граница;}$$

$$y_{\min}(x) = \{Y_3(x), x \in [x_1, x_2]; Y_2(x), x \in [x_2, x_3];$$

$$Y_4(x), x \in [x_3, x_4]\} \text{ — нижняя граница.}$$

Идея аппроксимации состоит в том, чтобы с использованием заданных сплайн-функций границ сгенерировать на каждой границе конечное число точек, которые в дальнейшем можно будет использовать для построения гладкой кривой подходящего вида с помощью метода наименьших квадратов. Вариант такого набора точек приведен на рис. 6, где отмечены точки, которые могут быть использованы для решения задачи аппроксимации. Форма коридора, включая его ширину, наклон и соотношение между его средней частью, соответствующей области эксперимента при построении интервальной сплайн-модели, и «хвостами», соответствующими областям прогноза по интервальной сплайн-модели, может сильно различаться в зависимости от исходных данных. В связи с этим встает задача выбора как числа аппроксимирующих точек, так и их распределения между средней частью и «хвостами» коридора. Очевидно, что для повышения точ-

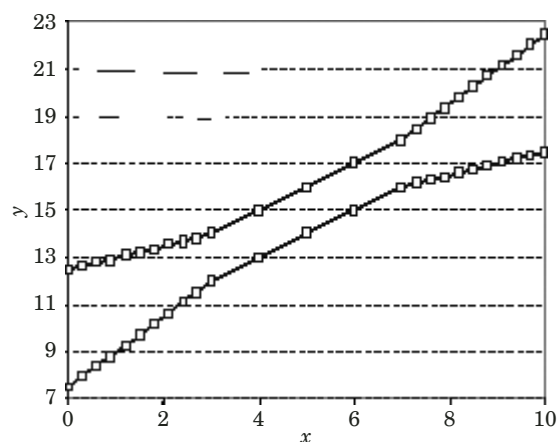


Рис. 6. Схема расположения исходных точек для построения аппроксимирующей функции

ности аппроксимации при коротких хвостах следует увеличивать число аппроксимирующих точек на этих участках. При решении задачи необходимо задаться требуемой точностью аппроксимации и обеспечить ее достижение путем синтеза плана по выбору количества точек и их расположения.

В связи с тем, что получение аналитической зависимости для синтеза оптимального плана встречает серьезные трудности, для решения поставленной задачи был разработан алгоритм управляемого вычислительного эксперимента и проведено численное моделирование. Решение задачи включает следующие этапы.

1. В ходе управляемого вычислительного эксперимента генерируется набор точек $\{x_i, y_i\}$ на границах интервального коридора, необходимый для расчета коэффициентов аппроксимирующей функции.

2. С помощью МНК определяются коэффициенты аппроксимирующей функции. Максимальная относительная ошибка аппроксимации сравнивается с допустимым значением ε .

3. Если $\delta_{\text{appr}} \leq \varepsilon$, задача считается решенной. Если же $\delta_{\text{appr}} > \varepsilon$, в план вычислительного эксперимента добавляется точка, в которой имела место наибольшая ошибка. Итеративный процесс продолжается, пока не будет достигнута требуемая точность. Если достижение требуемой точности при выбранной функции невозможно, ее заменяют на более сложную.

Для решения задачи приняты следующие обозначения.

1. Коэффициент k задает соотношение между величинами области $[x_2, x_3]$ и областей $[x_1, x_2]$ и $[x_3, x_4]$ при постоянном значении $[x_1, x_4]$.

2. Общее число точек N , используемых для получения аппроксимирующей функции на каж-

дой из границ интервального коридора, разбито на две составляющих:

Nm ($m \in [0, 0,5]$) точек, задаваемых вблизи каждой области перегиба интервального коридора, т.е. в итоге $2 \times N \times m$ точек как для $y_{\max}$, так и для $y_{\min}$;

$N(1 - 2m)$ точек равномерно распределенных на $[x_1, x_4]$ с шагом $(x_4 - x_1)/(n - 1)$.

3. Коэффициент z определяет угол наклона интервальной сплайн-модели на участке $[x_2, x_3]$.

4. Параметр d определяет ширину интервала $(y_{\max} - y_{\min})$ на участке $[x_2, x_3]$.

5. $y_{\min}^{\text{ап}}$ и $y_{\max}^{\text{ап}}$ — аппроксимирующие функции соответственно для нижней и верхней границ интервального коридора.

В качестве критериев точности аппроксимации использовали следующие:

$$\begin{aligned}\Delta_{\max}^{\text{сред}} &= \frac{1}{N} \sum_N (y_{\max}^{\text{ап}} - y_{\max})^2, \\ \Delta_{\min}^{\text{сред}} &= \frac{1}{N} \sum_N (y_{\min}^{\text{ап}} - y_{\min})^2, \\ \Delta_{\max}^{\text{абс}} &= \max |y_{\max}^{\text{ап}} - y_{\max}|, \\ \Delta_{\min}^{\text{абс}} &= \max |y_{\min}^{\text{ап}} - y_{\min}|, \\ \Delta_{\max}^{\text{отн}} &= \max |y_{\max}^{\text{ап}} - y_{\max}| / Y, \\ \Delta_{\min}^{\text{отн}} &= \max |y_{\min}^{\text{ап}} - y_{\min}| / Y.\end{aligned}\quad (7)$$

Первый критерий определяет средний квадрат отклонения аппроксимирующей функции от соответствующих значений сплайн-функции, задающей границу интервального коридора. Второй и третий критерии определяют максимальные абсолютное и относительное отклонения аппроксимирующей функции от сплайн-функции, задающей границу интервального коридора.

В тестовом примере примем следующие значения переменных:

$[x_1, x_4] = [4, 11]$; $k \in [0, 1; 1]$ — определяет соотношение между экспериментальной областью и областями прогноза от $[x_2, x_3] = [7, 25; 7, 75]$ и $[x_1, x_2] = [4; 7, 25]$, $[x_3, x_4] = [7, 75; 11]$ до $[x_2, x_3] = [5, 10]$ и $[x_1, x_2] = [4, 5]$, $[x_3, x_4] = [10, 11]$; $z \in [25^\circ, 65^\circ]$; $d \in [0, 5; 5]$.

Аппроксимация полиномами второго порядка

Аппроксимирующие полиномы для верхней $y_{\max}^{\text{пол}}(x)$ и нижней $y_{\min}^{\text{пол}}(x)$ границ соответственно имеют следующий вид:

$$y_{\max}^{\text{пол}}(x) = \beta_{0\max} + \beta_{1\max}x + \beta_{2\max}x^2,$$

$$y_{\min}^{\text{пол}}(x) = \beta_{0\min} + \beta_{1\min}x + \beta_{2\min}x^2.$$

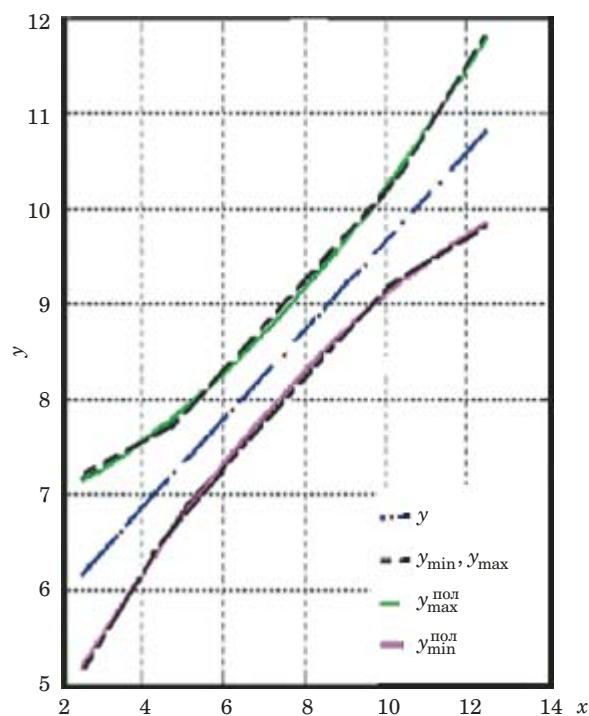


Рис. 7. Аппроксимация интервальной модели полиномами второго порядка

Для определения параметров верхней $\mathbf{B}_{\max} = (\beta_{0\max}, \beta_{1\max}, \beta_{2\max})$ и нижней $\mathbf{B}_{\min} = (\beta_{0\min}, \beta_{1\min}, \beta_{2\min})$ границ воспользуемся основной формулой МНК:

$$\mathbf{B}_{\max} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} \mathbf{F}^T \mathbf{y}_{\max}, \quad \mathbf{B}_{\min} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} \mathbf{F}^T \mathbf{y}_{\min}, \quad (8)$$

где матрица базисных функций

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_N & x_N^2 \end{bmatrix}.$$

Вычислив векторы параметров $\mathbf{B}_{\max}$ и $\mathbf{B}_{\min}$, можно определить параметры аппроксимирующих функций и рассчитать значения аппроксимирующих функций $y_{\max}^{\text{пол}}(x)$ — для верхней и $y_{\min}^{\text{пол}}(x)$ — для нижней границ.

Результат для случая $z = 45^\circ$, $k = 0,2$, $d = 1$ приведен на рис. 7.

Для различных комбинаций параметров (z , k , d) по формулам (7) были рассчитаны значения критериев точности аппроксимации для обеих границ, приведенные в табл. 1.

Анализ полученных результатов показал:

рассчитанные значения каждого из критериев для верхней и нижней границ совпадают вне зависимости от параметров прямой зависимости:

$$\begin{aligned}\Delta_{\max}^{\text{сред}} &= \Delta_{\min}^{\text{сред}} = \Delta^{\text{сред}}, \quad \Delta_{\max}^{\text{абс}} = \Delta_{\min}^{\text{абс}} = \Delta^{\text{абс}}, \\ \Delta_{\max}^{\text{отн}} &= \Delta_{\min}^{\text{отн}} = \Delta^{\text{отн}};\end{aligned}\quad (9)$$

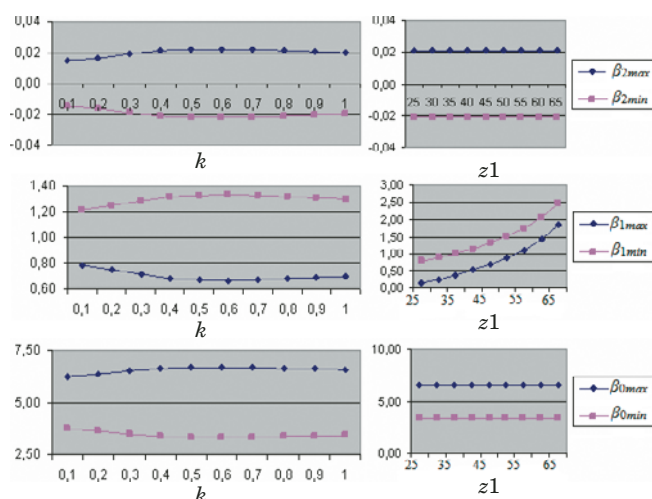


Рис. 8. Сравнение параметров аппроксимирующих полиномов

аппроксимация границ с помощью полиномов второго порядка обеспечивается с высокой точностью: $\Delta_{\text{сред}} \approx 0,001$, $\Delta_{\text{абс}} \approx 0,05$.

Равенство критериев (9) для нижней и верхней границ интервальной модели позволяет предположить наличие связи между аналогичными параметрами полиномиальных зависимостей обеих границ. Для проверки этого предположения сравним параметры $\beta_{i\max}$ и $\beta_{i\min}$ полиномов $y_{\text{пол}}^{\max}(x)$ и $y_{\text{пол}}^{\min}(x)$. С этой целью построим зависимости от варьируемых параметров k и z (рис. 8).

При анализе построенных графиков и сравнении значений параметров $\beta_{i\max}$ и $\beta_{i\min}$ ($i = 0, 1, 2$) друг с другом и с коэффициентами при соответствующих степенях x в выражении для сглаживающей и сплайн-модели выявлены следующие закономерности:

$$(\beta_{0\max} + \beta_{0\min})/2 = b_0, (\beta_{1\max} + \beta_{1\min})/2 = b_1,$$

$$\beta_{2\max} + \beta_{2\min} = 0. \quad (10)$$

Приведенные равенства подтверждают выдвинутое выше предположение о взаимозависимости параметров.

Таким образом, для решения задачи аппроксимации границ интервального коридора квадратичной функцией достаточно провести все расчеты только для одной из границ с последующим простейшим расчетом параметров другой границы, что практически вдвое сокращает объем вычислений.

Аппроксимация неявной функцией

Одной из альтернатив полиномиальной аппроксимации является сглаживание границ неявной функцией вида

$$f(x, y, \mathbf{a}) = 0 \text{ или } z(x, y) = f(x, y, \mathbf{a}),$$

где f и z — известные функции; $\mathbf{a}$ — неизвестный вектор параметров.

В результате проведенного анализа были выбраны конические сечения как неявные функции, имеющие наиболее простой вид, общее уравнение которых [12] задается в виде

$$a_1x^2 + a_2y^2 + a_3xy + a_4x + a_5y + a_6 = 0, \quad (11)$$

где a_j — неизвестные параметры уравнения.

В зависимости от значений коэффициентов в уравнении возможны разные варианты сечения конуса плоскостью и возникающие при этом кривые второго порядка, включая эллипс, гиперболу и параболу. Одной из особенностей уравнения (11) является то, что умножение всех его коэффициентов на постоянный ненулевой множитель не изменяет типа конического сечения.

Как и ранее, для определения неизвестных параметров воспользуемся МНК. Для этого исходную модель объекта для неявной функции, заданной на плоскости, запишем в виде

$$z(x, y) = a_1f_1(x, y) + \dots +$$

Таблица 1. Критерии качества аппроксимации

z	$k, \%$	d	$\Delta_{\text{сред}}^{\max}$	$\Delta_{\text{сред}}^{\min}$	$\Delta_{\text{абс}}^{\max}$	$\Delta_{\text{абс}}^{\min}$	$\Delta_{\text{отн}}^{\max}$	$\Delta_{\text{отн}}^{\min}$
45	10	0,5	0,00087	0,00087	0,06044	0,06044	0,00672	0,00672
45	15	0,5	0,00090	0,00090	0,05373	0,05373	0,00597	0,00597
45	20	1	0,00096	0,00096	0,04917	0,04917	0,00490	0,00490
45	25	2	0,00107	0,00107	0,05266	0,05266	0,00596	0,00596
45	30	2	0,00113	0,00113	0,05544	0,05544	0,00629	0,00629
65	20	1	0,00096	0,00096	0,04917	0,04917	0,00325	0,00325
55	20	1	0,00096	0,00096	0,04917	0,04917	0,00411	0,00411
35	20	0,5	0,00096	0,00096	0,04917	0,04917	0,00573	0,00573
25	20	2	0,00096	0,00096	0,04917	0,04917	0,00666	0,00666

$$+ a_j f_j(x, y) + \dots + a_m f_m(x, y), \quad (12)$$

где $z(x, y)$ и $f_j(x, y)$ — известные функции.

В качестве переменной z может быть выбрана любая базисная функция $f_j(x, y)$. Однако целесообразно [12] выбирать тот член уравнения, для которого требуется наибольшая точность коэффициента. Например, если основная цель — предсказание переменной y по заданному x , то целесообразно записать модель $y = f(x, y)$, в которой $a_5 = -1$.

Таким образом, выбранную модель (11) можно представить как

$$y = a_1 x^2 + a_2 y^2 + a_3 xy + a_4 x + a_6, \quad (13)$$

где $a_5 = -1$. Подобная запись не снижает общности подхода, поскольку если выбрать $a_5 \neq -1$, то можно переписать уравнение в виде

$$y = c_1 x^2 + c_2 y^2 + c_3 xy + c_4 x + c_6,$$

где $c_j = a_j/a_5$, а после определения параметров c_j — провести обратное преобразование и вычислить искомые параметры a_j .

По экспериментальным данным формируются вектор $\mathbf{z}$, матрица базисных функций $\mathbf{F}$ и записывается матричная система уравнений

$$\mathbf{F}\mathbf{a} = \mathbf{z}, \quad (14)$$

которая, если модель (12) адекватно описывает явление, имеет следующее решение:

$$\mathbf{a} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} \mathbf{F}^T \mathbf{z}. \quad (15)$$

Для перехода к модели (11) необходимо провести тривиальное обратное преобразование и вычислить искомые параметры a_j .

Исходными данными для аппроксимации обеих границ интервальной модели являются векторы $\mathbf{x}^\Sigma$ и $\mathbf{y}^\Sigma$ размером $2N$, сформированные из двух векторов значений для верхней $y_{\max}^\Sigma$ и нижней $y_{\min}^\Sigma$ границ: $\mathbf{x}^\Sigma = [x \ x]$ и $\mathbf{y}^\Sigma = [y_{\min}^\Sigma \ y_{\max}^\Sigma]$.

Для модели (13) матрица базисных функций и вектор $\mathbf{z}$ имеют следующий вид:

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} x_1^2 & x_1^2 & x_1 x_1 & x_1 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_N^2 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{N+1}^2 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{2N}^2 & y_{2N}^2 & y_{2N} y_{2N} & y_{2N} & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{z} = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_{2N} \end{bmatrix}.$$

Подставив в уравнение (13) известные значения вектора $\mathbf{x}$ и определенные по (15) параметры

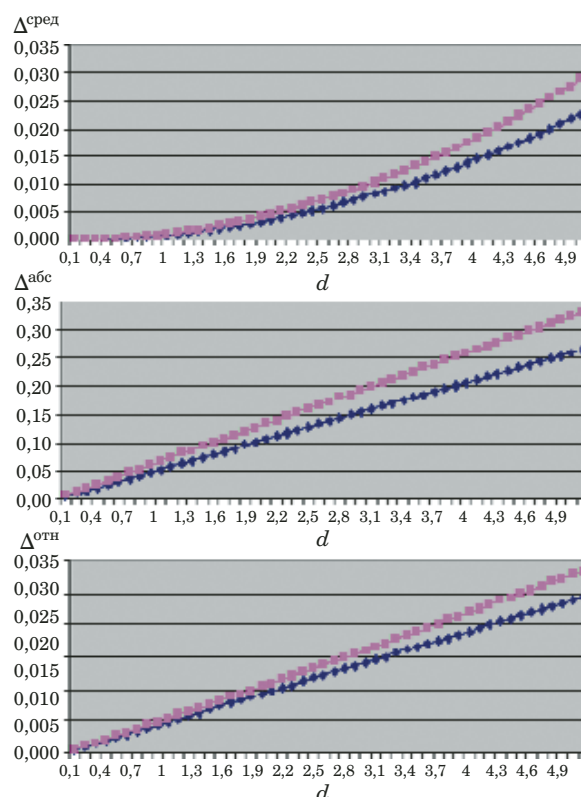


Рис. 9. Качество аппроксимации в зависимости от ширины области эксперимента: $\blacklozenge$ — аппроксимация полиномами; $\blacksquare$ — аппроксимация неявной функцией

a_j , можно для каждого x найти два решения — $y_{\min}^{\text{неяв}}$ и $y_{\max}^{\text{неяв}}$, каждое из которых принадлежит к отдельной ветке гиперболы, аппроксимирующей границу интервальной модели.

Сравнительный анализ методов по качеству аппроксимации

Проанализируем качество аппроксимации обоих методов в зависимости от различных значений параметров интервальной модели. Для этого построим зависимости значений каждого из критериев от варьируемых параметров.

На рис. 9 представлены зависимости критериев от ширины области эксперимента d , т.е. от величины ошибки предсказания, с которой был построен интервальный коридор. Здесь $[x_2; x_3] = [5; 10]$; $k = 0,2$; $z = 45$; $N = 40$; $m = 0,25$. При максимально возможной ошибке предсказания (для конкретного рассматриваемого случая $d = 5$) и для $k = 1$ значения критериев для обоих

Таблица 2. Точность аппроксимации в зависимости от ширины области эксперимента

Аппроксимация	$\Delta_{\text{сред}}$	$\Delta_{\text{абс}}$	$\Delta_{\text{отн}}$
Полиномами	0,02	0,25	0,025
Неявными функциями	0,03	0,35	0,030

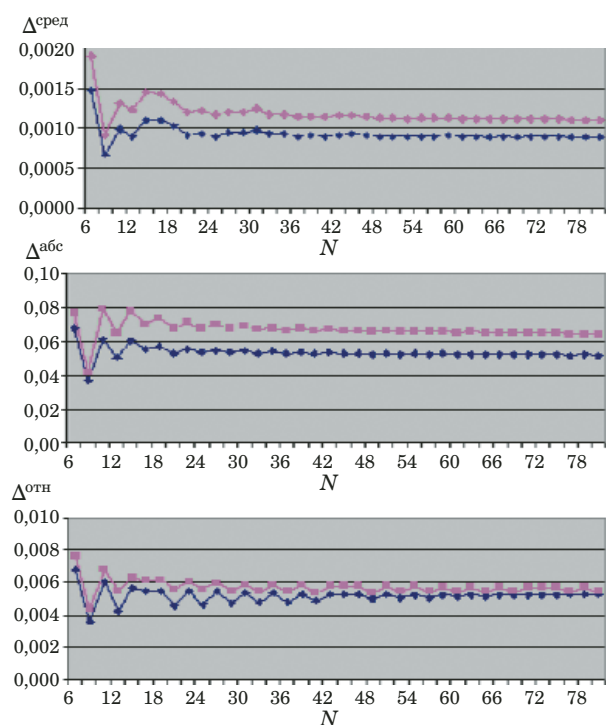


Рис. 10. Качество аппроксимации в зависимости от числа экспериментальных точек: $\blacklozenge$ — аппроксимация полиномами; $\blacksquare$ — аппроксимация неявной функцией

методов аппроксимации дают результаты, представленные в табл. 2.

На рис. 10 приведены зависимости точности аппроксимации от количества экспериментальных точек N . Здесь $[x_2:x_3] = [5:10]$; $k = 0,2$; $z = 45$; $d = 1$; $m = 0,25$. При построении данных зависимостей величина N варьировалась в пределах от 6 до 80. Анализ результатов говорит о том, что для аппроксимации границ предложенной интервальной модели вполне достаточно 30 точек, поскольку при таком наборе N значения критериев устанавливаются на своем оптималь-

Таблица 3. Точность аппроксимации в зависимости от числа экспериментальных точек

Аппроксимация	$\Delta_{\text{сред}}$	$\Delta_{\text{абс}}$	$\Delta_{\text{отн}}$
Полиномами	0,008	0,055	0,0050
Неявными функциями	0,012	0,065	0,0055

Таблица 4. Рассчитанные оценки параметров аппроксимирующих функций

$y_{\text{max}}^{\text{ап}}(x) = \beta_{0\text{max}} + \beta_{1\text{max}}x + \beta_{2\text{max}}x^2$			$y_{\text{min}}^{\text{ап}}(x) = \beta_{0\text{min}} + \beta_{1\text{min}}x + \beta_{2\text{min}}x^2$		
$\beta_{0\text{max}}$	$\beta_{1\text{max}}$	$\beta_{2\text{max}}$	$\beta_{0\text{min}}$	$\beta_{1\text{min}}$	$\beta_{2\text{min}}$
0,0164	0,7542	6,3769	-0,0164	1,2458	3,6231
$f(X, Y, A) = a_1x^2 + a_2y^2 + a_3yx + a_4x + a_5y + a_6$					
a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
0,098	0,1	-0,199	1,028	-1	2,374

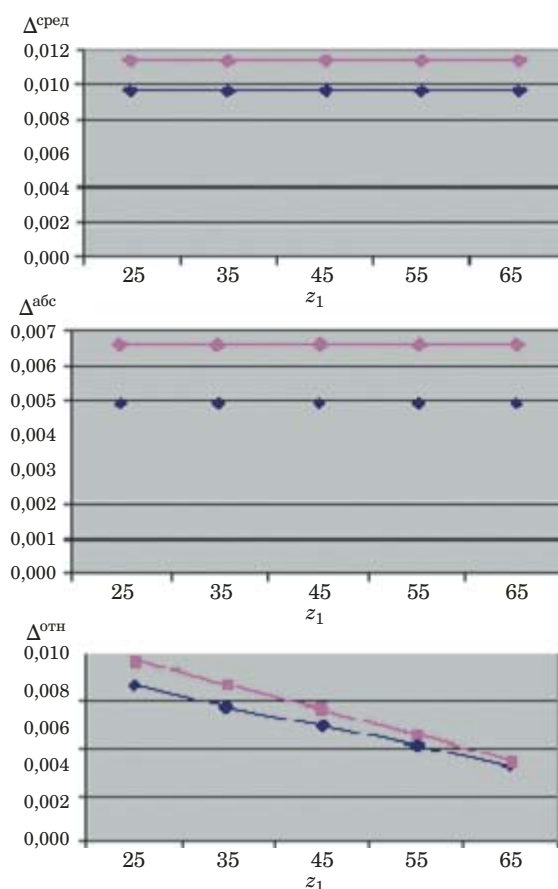


Рис. 11. Качество аппроксимации в зависимости от угла наклона: $\blacklozenge$ — аппроксимация полиномами; $\blacksquare$ — аппроксимация неявной функцией

ном уровне. Результаты для обоих методов аппроксимации представлены в табл. 3.

Величина наклона функции z_1 , как видно из рис. 11, для обоих методов аппроксимации сказывается лишь на значении критерия $\Delta_{\text{отн}}$: увеличение угла наклона ведет к прямо пропорциональному снижению значения критерия $[x_2:x_3] = [5:10]$; $k = 0,2$; $d = 1$; $N = 40$; $m = 0,25$). Зависимость остальных критериев от данного параметра не установлена.

На рис. 12 приведены функции, найденные для случая $[x_1; x_2] = [4; 5]$, $[x_2; x_3] = [5; 10]$, $[x_3; x_4] = [10; 11]$, $z_1 = 45$, $k = 0,2$, $d = 1$, $N = 20$.

Параметры и ошибки аппроксимации полиномиальных и неявных функций приведены соответственно в табл. 4 и табл. 5.

Сравнение результатов показало небольшое отличие в значениях критериев (см. табл. 5) для случая аппроксимации полиномами и неявной функцией, хотя аппроксимация полиномами в целом дает лучший результат при примерно равной трудоемкости вычислений.

Таким образом, показано, что коридор ошибок модели, полученной в предположении, что неточность исходных данных задана в интервальной форме, в отличие от статистического подхода, можно представить не двумя, а четырьмя, например, функциями и линейными сплайн-функциями, где первая пара функций описывает коридор ошибок внутри диапазона изменения входной переменной в эксперименте, а вторая пара — коридор вне этого диапазона.

Решена задача анализа и разработки методов аппроксимации статических характеристик, представляемых в виде линейных сплайнов, гладкими функциями второго порядка. Для аппроксимации линейных сплайнов, задающих коридор ошибок, могут быть успешно применены полиномы второго порядка и неявные функции в виде конических сечений.

Спланирован вычислительный эксперимент, в рамках которого:

сформулированы критерии, определяющие точность решения задачи аппроксимации;

определены области размещения экспериментальных точек на границах интервального коридора, на основании которых рассчитываются коэффициенты аппроксимирующих функций.

Разработанный эксперимент минимизирует число расчетных точек при условии обеспечения заданной точности решения задачи аппроксимации.

Установлено, что при решении задачи аппроксимации границ интервального коридора квадратичной функцией достаточно провести все расчеты только для одной из границ с последующим простейшим расчетом параметров другой границы, что практически вдвое сокращает объем вычислений. Для аппроксимации линейных сплайнов, задающих коридор неопределенности, достаточно 30 экспериментальных точек.

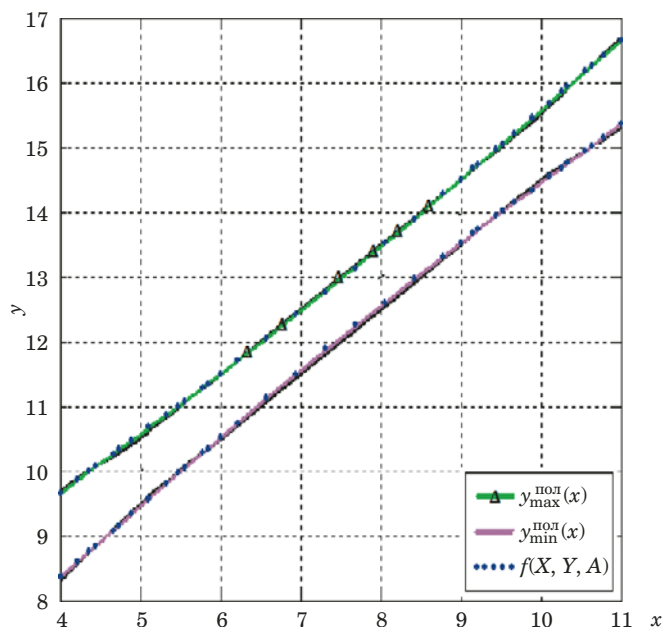


Рис. 12. Сравнение аппроксимирующих функций

Сравнение результатов показало небольшое отличие в значениях критериев для случая аппроксимации полиномами и неявной функцией при незначительном преимуществе аппроксимации полиномиальной функцией. В целом оба описанных подхода к аппроксимации границ интервальной модели можно считать примерно равноценными по трудоемкости вычислений и точности полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. — М.: Мир, 1973. — 948 с.
2. Демиденко Е. З. Линейная и нелинейная регрессия. — М.: Финансы и статистика, 1981. — 302 с.
3. Орлов А. И. Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 671 с.
4. Крутько П. Д. Обратные задачи управляемых систем, линейные модели. — М.: Наука, 1987. — 304 с.
5. Романов В. Г. Обратные задачи математической физики. — М.: Наука, 1984. — 261 с.
6. Скибицкий Н. В. Применение статистического подхода к построению прямых и обратных характеристик объекта / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 11. С. 67 – 75.
7. Воинин А. П. Интервальный анализ данных: развитие и перспективы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 1. С. 95 – 98.

Таблица 5. Рассчитанные значения критериев точности

Вид функции	Граница	$\Delta_{\text{сред}}$	$\Delta_{\text{абс}}$	$\Delta_{\text{отн}}$
$y_{\text{max}}^{\text{пол}}(x)$	Верхняя	0,00096	0,04917	0,00490
$y_{\text{min}}^{\text{пол}}(x)$	Нижняя	0,00096	0,04917	0,00490
$f(X, Y, A)$	Верхняя	0,00120	0,05533	0,00540
	Нижняя	0,00120	0,05580	0,00523

8. Орлов А. И. Статистика интервальных данных (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 3. С. 61 – 69.
9. Новиков Д. А., Орлов А. И. Математические методы анализа интервальных данных / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 7. С. 5 – 6.
10. Вошинин А. П., Скибицкий Н. В. Обработка неточных данных как неопределенных чисел / Вестник МЭИ. 2005. № 3. С. 95 – 107.
11. Скибицкий Н. В. Построение прямых и обратных статистических характеристик объектов по интервальным данным / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. С. 87 – 93.
12. Ильин В. А., Позняк Э. Г. Аналитическая геометрия. — М.: Наука, 1988. — 223 с.
4. Krutiko P. D. Inverse problems of controllable systems, linear models. — Moscow: Nauka, 1987. — 304 p. [in Russian].
5. Romanov V. G. Inverse problems of mathematical physics. — Moscow: Nauka, 1984. — 261 p. [in Russian].
6. Skibitskiy N. V. Application of the statistical approach to the construction of direct and inverse characteristics of the object / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 11. P. 67 – 75 [in Russian].
7. Vochinin A. P. Interval analysis of data: development and prospects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2002. Vol. 68. N 1. P. 95 – 98 [in Russian].
8. Orlov A. I. Statistics of interval data (generalizing article) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 3. P. 61 – 69 [in Russian].
9. Novikov D. A., Orlov A. I. Mathematical Methods for Analysis of Interval Data / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 7. P. 5 – 6 [in Russian].
10. Vochinin A. P., Skibitskiy N. V. Processing of inaccurate data as undetermined numbers / Vestn. MÉI. 2005. N 3. P. 95 – 107 [in Russian].
11. Skibitskiy N. V. Construction of direct and inverse static characteristics of objects by interval data / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. P. 87 – 93 [in Russian].
12. Iliin V. A., Pozniak E. G. Analytic geometry. — Moscow: Nauka, 1988. — 223 p. [in Russian].

REFERENCES

1. Chimmelblau D. Analysis of the processes with statistical methods. — Moscow: Mir, 1973. — 948 p. [Russian translation].
2. Demidenko E. Z. Linear and nonlinear regression. — Moscow: Finansy i Statistika, 1981. — 302 p. [in Russian].
3. Orlov A. I. Applied statistics. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 671 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-75-82>

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ ОБНАРУЖЕНИЯ МОМЕНТА ИЗМЕНЕНИЯ ДИСПЕРСИИ ВРЕМЕННОГО РЯДА

© Геннадий Федорович Филаретов¹, Альмира Аснафовна Червова²¹ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, Москва; e-mail: gefefi@yandex.ru² Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова РАН, Россия, Москва; e-mail: chervova.almira@gmail.com

*Статья поступила 15 июня 2018 г. Поступила после доработки 15 июня 2018 г.
Принята к публикации 28 июня 2018 г.*

Рассмотрен один из последовательных параметрических методов обнаружения «разладки» дискретного случайного процесса, т.е. спонтанного изменения той или иной его вероятностной характеристики. Среди множества подобных алгоритмов наибольшее распространение получили те, которые базируются на видоизмененном последовательном анализе и обычно называются алгоритмами кумулятивных сумм (АКС, или CUSUM-алгоритмами). Цель работы — исследование АКС, предназначенного для обнаружения изменения дисперсии гауссовского временного ряда. Сформулирована исходная постановка задачи, методом имитационного эксперимента исследованы вероятностные характеристики алгоритма, получены зависимости среднего интервала между ложными тревогами и среднего времени запаздывания в обнаружении разладки от величины решающего порога при разных значениях показателя, характеризующего степень изменения дисперсии при разладке. Показано, что рассматриваемый алгоритм более эффективен для обнаружения увеличения дисперсии, чем для случая ее возможного уменьшения. Предложен способ синтеза контролирующего алгоритма с заданными вероятностными характеристиками. Исследована его устойчивость по отношению к неточности задания дисперсии для исходного состояния без разладки. Выявлено, что даже относительно малые ошибки в значении этой дисперсии приводят к весьма большим отклонениям фактических вероятностных характеристик алгоритма от заданных при процедуре синтеза, что выдвигает достаточно жесткие требования к числу наблюдений, если дисперсия оценивается по экспериментальным данным. Приведено соотношение, позволяющее определить необходимый объем выборки для оценки среднеквадратического отклонения с заданной допустимой относительной погрешностью при выбранной доверительной вероятности. Результаты работы могут быть использованы при построении контрольных карт, предназначенных для решения задач статистического управления различного рода процессами.

Ключевые слова: временной ряд; обнаружение изменения дисперсии; алгоритм кумулятивных сумм; синтез контролирующего алгоритма.

SEQUENTIAL ALGORITHM FOR DETECTING CHANGES IN THE VARIANCE OF TIME SERIES

© Gennady F. Filaretov¹, Al'mira A. Chervova²¹ National Research University "MPEI", Russia, Moscow; e-mail: gefefi@yandex.ru² V. A. Trapeznikov Institute of Control Sciences of Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow; e-mail: chervova.almira@gmail.com

Received June 15, 2018. Revised June 15, 2018. Accepted June 28, 2018.

We consider one of the sequential parametric methods for detection of the so-called "disorder" of a discrete random process, i.e. spontaneous change of its probabilistic characteristics. Among the variety of the algorithms, the most common are those based on modified sequential analysis, usually referred as cumulative sums algorithms (CUSUM-algorithms). The aim of the work is to study the CUSUM-algorithm designed to detect changes in the variance of the Gaussian time series. The initial statement of the problem is formulated. The probabilistic characteristics of the algorithm are studied by the method of simulation experiment. The dependences of the average interval between false alarms and the average delay time in the detection of the disorder on the value of the decisive threshold for different values of the indicator characterizing the value of the variance change in the disorder are obtained. It is shown that the algorithm under consideration is more effective for detecting an increase in the variance compared to the case of its possible decrease. A method for synthesizing the controlling algorithm with the specified probabilistic characteristics is proposed. Study of the stability of the method in relation to the inaccuracy of setting the variance for the initial state without a disorder revealed that even relatively small errors in the value of the

variance lead to rather large deviations of the actual probabilistic characteristics of the algorithm from those specified in the synthesis procedure. This poses rather stringent requirements for the number of observations when the variance is estimated from the experimental data. A simplified relation for determination of the sample size required for estimation of the standard deviation with a given permissible relative error at the selected confidence probability is presented. The results of the study can be used in construction of the control cards designed to solve the problems of statistical management of various processes.

Keywords: time series; detection of variance change, CUSUM-algorithm; synthesis of control algorithm.

Рассмотрим один из последовательных параметрических методов обнаружения «разладки» дискретного случайного процесса, т.е. спонтанного изменения той или иной его характеристики. Такие методы нашли достаточно широкое применение при организации различного рода эффективных контролирующих процедур, в частности, при построении контрольных карт [1].

Среди последовательных алгоритмов обнаружения разладки временных рядов наибольшее распространение получили те, которые базируются на видоизмененном последовательном анализе и обычно называются алгоритмами кумулятивных сумм (АКС, CUSUM-алгоритмами). Хотя классический вариант такого алгоритма предложен достаточно давно [2], интерес к этой тематике не уменьшается. Это связано с тем, что появляются все новые прикладные задачи, для решения которых подобного рода алгоритмы являются весьма эффективными, к тому же многие теоретические вопросы исследованы еще далеко не в полной степени.

Можно выделить три направления развития исследований по данной тематике. Первое связано с расширением перечня разновидностей контролируемых процессов и их вероятностных характеристик, используемых в качестве параметров контроля. Если первоначально предметом рассмотрения являлись одномерные гауссовские процессы с независимыми отсчетами, а в качестве контролируемого параметра могли фигурировать либо математическое ожидание, либо дисперсия, то затем этот список стал быстро пополняться. Были предложены АКС для процессов с различными распределениями вероятностей, с коррелированными отсчетами, с использованием предварительных преобразований исходных данных для векторных временных рядов, для фрактальных процессов и т.д. [2 – 10].

Второе направление обусловлено необходимостью решения многих достаточно сложных прикладных задач, связанных с обнаружением внезапных изменений в свойствах наблюдаемого объекта, где такое событие зачастую требует оперативного принятия тех или иных управленческих решений. Такие задачи могут возникнуть, например, при мониторинге нестационарных

объектов управления [11], при построении систем автоматического управления такими объектами [12], в системах массового обслуживания [13], системах обнаружения и отражения хакерских атак на компьютерные сети [14], в энергетике [15], медицине [16], в составе программно-алгоритмического обеспечения средств неразрушающего контроля [17].

Наконец, третье направление связано с углубленным изучением уже известных алгоритмов для получения полной информации об их потребительских качествах, обеспечения процедуры синтеза контролирующего алгоритма с заданными статистическими свойствами. В качестве примера можно привести статью [18], в которой для классического АКС, предназначенного для обнаружения скачкообразного изменения математического ожидания от некоторого начального уровня m_0 до заданной номинальной величины m_1 , рассматривается случай, когда значение m_1 априори неизвестно. Данная работа находится как раз в русле этого третьего направления. В ней рассматривается классический АКС для обнаружения изменения дисперсии. Для этого варианта в опубликованных работах имеются лишь отдельные отрывочные сведения, которые не позволяют ни осуществлять целенаправленный синтез соответствующей контролирующей процедуры, ни оценить ее качество и пригодность для практического применения. Далее в систематической форме рассмотрим именно вариант разладки случайной последовательности (временного ряда) по дисперсии.

Наблюдается дискретный гауссовский случайный процесс (временной ряд) с независимыми отсчетами $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$. Считается, что до некоторого неизвестного момента времени n_0 процесс имеет функцию плотности распределения вероятностей $w_X(x, \sigma_0^2)$, а начиная с некоторого неизвестного момента n_0 — функцию плотности $w_X(x, \sigma_1^2)$. Именно такое скачкообразное изменение дисперсии σ_X^2 и будет далее пониматься как разладка наблюдаемого процесса x_n . Необходимо обнаружить неизвестный момент времени n_0 , причем в реальном масштабе времени, и оптимально в смысле минимизации среднего времени в обнаружении разладки $\bar{t}$ при фиксированном уровне вероятности ложного срабатывания.

рованном среднем интервале между ложными тревогами $\bar{T}_{лт}$.

Как известно [2], алгоритм кумулятивных сумм основывается на использовании решающей функции

$$g_n = \max(0; g_{n-1} + z_{n-1}), \quad (1)$$

где начальное ее значение $g_0 = 0$;

$$z_n = \ln \frac{w_X(x_n, \sigma_1^2)}{w_X(x_n, \sigma_0^2)}; \quad (2)$$

l — некоторая константа (далее $l = 0$). Нулевое значение в формуле (1) играет роль своего рода поглощающего экрана, не позволяя решающей функции сместиться в область отрицательных значений.

Контролирующая процедура продолжается до тех пор, пока на некотором шаге n^* не будет выполнено неравенство:

$$g_{n^*} \geq H, \quad (3)$$

где H — некоторая решающая граница. В этом случае подается сигнал о наличии разладки. При этом вполне возможно, что в действительности разладка отсутствует, т.е. имеет место ситуация ложной тревоги.

Далее предполагается, что значение математического ожидания наблюдаемого процесса $m_X = 0$ до и после разладки, а в исходном состоянии (без разладки) наблюдаемый процесс x_n нормированный, т.е. $\sigma_0^2 = 1$. Тогда соотношение (2) примет следующий вид:

$$z_n = \ln \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_1^2}} \exp\left(-\frac{x_n^2}{2\sigma_1^2}\right) / \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x_n^2}{2}\right) \right\} \quad (4)$$

или после несложных преобразований —

$$\begin{aligned} z_n &= -\frac{1}{2} \ln \sigma_1^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sigma_1^2} - 1 \right) x_n^2 = \\ &= -\frac{1}{2} \ln \sigma_1^2 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\sigma_1^2} \right) x_n^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Если ввести показатель d степени изменчивости дисперсии σ_X^2 от начального уровня $\sigma_0^2 = 1$ до уровня σ_1^2 и пренебречь не влияющим на конечный результат сомножителем $1/2$, то формула (5) запишется как

$$z_n = -\ln d + \left(1 - \frac{1}{d} \right) x_n^2. \quad (6)$$

Отметим, что в общем случае математическое ожидание z_n

$$\begin{aligned} M\{z_n\} &= -\ln d + \left(1 - \frac{1}{d} \right) M\{x_n^2\} = \\ &= -\ln d + \left(1 - \frac{1}{d} \right) \sigma_X^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Отсюда следует, что при отсутствии разладки, когда $\sigma_X^2 = \sigma_0^2 = 1$,

$$\begin{aligned} M\{z_n | \text{при отсутствии разладки}\} &= \\ &= -\ln d + (1 - 1/d), \end{aligned}$$

а при номинальной разладке, когда $\sigma_X^2 = \sigma_1^2$,

$$\begin{aligned} M\{z_n | \text{при номинальной разладке}\} &= \\ &= -\ln d + (d - 1). \end{aligned}$$

Если обозначить k — коэффициент кратности изменения дисперсии, то при разладке в сторону ее увеличения, т.е. $d = k$ ($d > 1$), по-прежнему получим

$$\begin{aligned} M\{z_n | \text{при отсутствии разладки}\} &= \\ &= -\ln k + (1 - 1/k), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M\{z_n | \text{при номинальной разладке}\} &= \\ &= -\ln k + (k - 1). \end{aligned}$$

Однако при разладке в сторону уменьшения дисперсии с тем же коэффициентом кратности, когда $d = 1/k$,

$$\begin{aligned} M\{z_n | \text{при отсутствии разладки}\} &= \ln k - (k - 1), \\ M\{z_n | \text{при номинальной разладке}\} &= \\ &= \ln k - (1 - 1/k). \end{aligned}$$

Отсюда следует, что рассматриваемый алгоритм несимметричен относительно направления разладки, чем принципиально отличается от случая разладки процесса по математическому ожиданию, где направление изменения контролируемого параметра не играет никакой роли (см., например, [5]).

Анализ вероятностных характеристик алгоритма

Для практического применения контролирующего алгоритма необходимо предварительно исследовать его основные вероятностные характеристики, а именно найти зависимость среднего интервала между ложными тревогами $\bar{T}_{лт}$ от ве-

Значения показателя эффективности μ для варианта $d > 1$ и $d < 1$

$\bar{T}_{\text{лт}}$	1,25	1,5	2,0	2,5	3,0	1/1,25	1/1,5	1/2,0	1/2,5	1/3,0
100	3,0	4,3	7,7	11,0	13,7	2,1	3,1	5,3	6,5	7,6
200	3,4	6,0	12,0	17,7	22,7	2,6	4,5	8,1	10,4	12,4
300	3,9	7,5	15,9	23,8	31,0	3,2	5,6	10,4	13,9	16,8
500	5,0	10,4	23,0	35,0	46,4	4,1	7,7	14,6	20,3	24,9
1000	7,3	16,6	38,5	60,3	81,4	6,1	12,2	23,9	34,5	43,1
2000	11,3	27,3	65,7	105,8	144,9	9,4	20,0	40,1	59,5	75,5
3000	14,8	36,8	90,5	147,9	204,1	12,3	27,2	54,9	82,3	105,4
4000	18,0	45,8	113,8	188,2	260,9	14,9	34,0	69,1	103,9	133,8
5000	21,1	54,4	136,2	227,0	316,0	17,4	40,6	82,7	124,6	161,2

личины решающего порога H при разных значениях коэффициента кратности k и аналогичную зависимость для среднего запаздывания обнаружения разладки $\bar{\tau}$, характеризующего быстродействие алгоритма.

Различные теоретические методы определения указанных характеристик известны (см., например, [3]), однако применительно к рассматриваемой задаче все они не позволяют получить достаточно точные и полные результаты. Поэтому в данном случае использовали метод имитационного моделирования. Для его практической реализации в среде МАТЛАБ разработан специальный программный модуль «АКСИМ-Д», предназначенный для имитационного моделирования и исследования АКС в случае разладки гауссовского процесса по дисперсии.

Данный модуль содержит следующие функциональные блоки:

генератор дискретного гауссовского процесса с некоррелированными отсчетами и параметрами, изменяющимися по желанию пользователя; в числе таких параметров в данном исследовании задавали значение математического ожидания процесса $m_X = 0$, а также величину дисперсии $\sigma_X^2 = \sigma_0^2 = 1$ при моделировании ситуации в отсутствие разладки и $\sigma_X^2 = \sigma_1^2$ — при наличии разладки. Фактически тем самым задавали направление разладки и коэффициент кратности k ;

операционный блок, имитирующий работу алгоритма кумулятивных сумм с фиксацией интервалов T_g ($g = 1, 2, \dots$) между моментом начала очередной контролирующей процедуры и появлением сигнала о наличии разладки;

блок управления, позволяющий задавать необходимое количество повторных контролируемых процедур N с тем, чтобы обеспечить необходимую точность результатов моделирования;

блок статистической обработки, определяющий среднее значение и дисперсию интервалов T_g ($g = 1, 2, \dots, N$), а также дисперсию $\bar{T}$:

$$\bar{T} = \frac{1}{N} \sum_{g=1}^N T_g, \quad \sigma_{T_g}^2 = \frac{1}{N} \sum_{g=1}^N (T_g - \bar{T})^2,$$

$$\sigma^2\{\bar{T}\} = \frac{1}{N} \sigma_{T_g}^2.$$

Использовали различные значения k (1,25; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0) для двух вариантов разладки в сторону как увеличения дисперсии ($d = k$), так и ее уменьшения ($d = 1/k$) при $\bar{T}_{\text{лт}}$, равной 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 5000. Число повторений N выбирали равным 10 000 при нахождении $\bar{T}_{\text{лт}}$ и 5000 при вычислении $\bar{\tau}$, что обеспечивает приемлемую для данного исследования точность моделирования. По результатам моделирования получены зависимости решающего порога H и интервала $\bar{\tau}$ от $\bar{T}_{\text{лт}}$ (рис. 1).

Для получения представления об эффективности контролирующих процедур используем показатель μ , определяемый как отношение среднего интервала между ложными тревогами к среднему времени запаздывания в обнаружении разладки: $\mu = \bar{\tau} / \bar{T}_{\text{лт}}$. Расчетные значения показателя μ для вариантов разладки в сторону увеличения дисперсии ($d > 1$) и ее уменьшения ($d < 1$) представлены в таблице. Из нее можно заключить следующее:

с ростом среднего интервала между ложными тревогами $\bar{T}_{\text{лт}}$ эффективность контролирующей процедуры увеличивается;

эффективность контролирующих процедур, предназначенных для обнаружения разладки в сторону увеличения дисперсии, выше, чем аналогичных процедур для варианта уменьшения дисперсии.

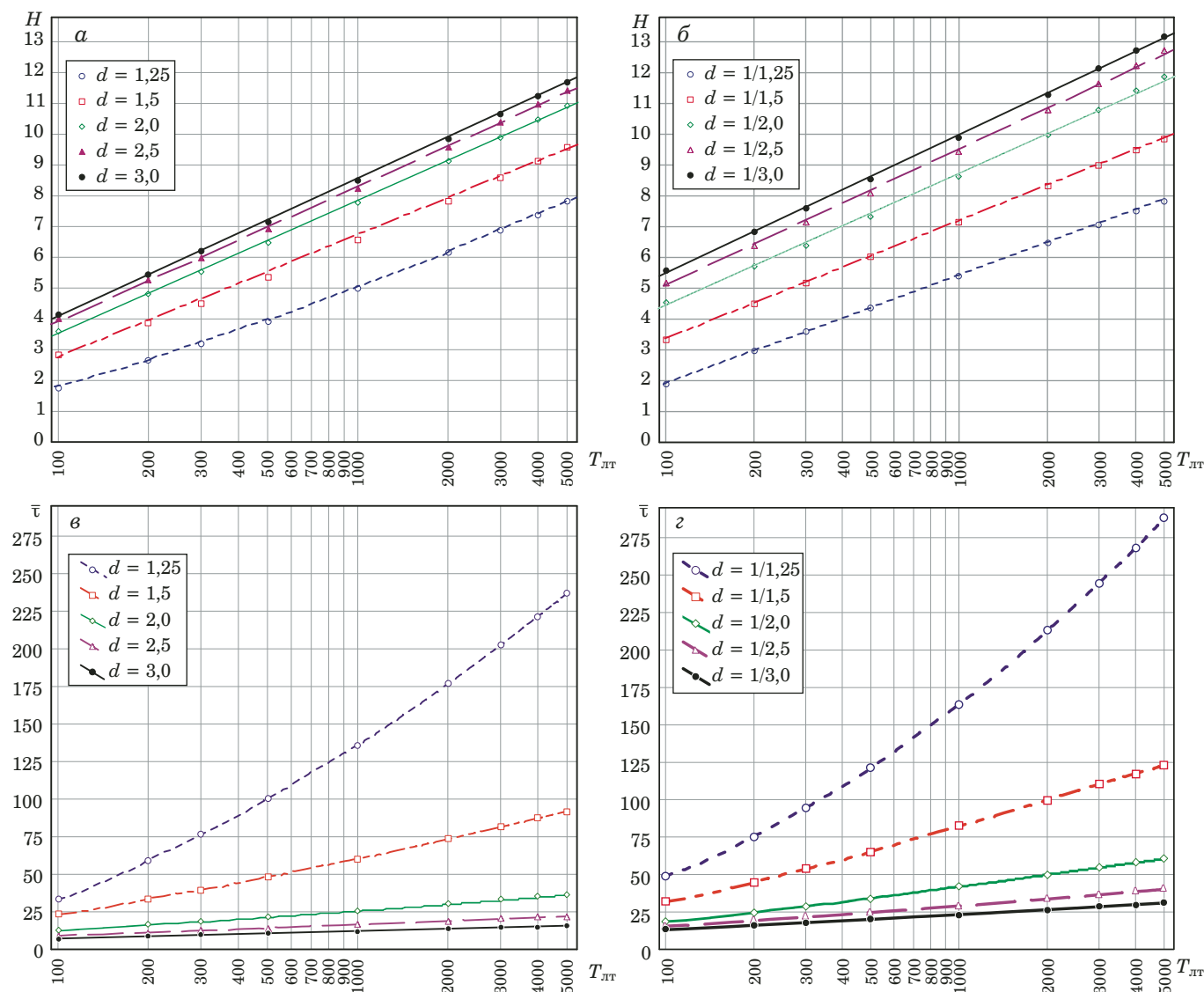


Рис. 1. Зависимости решающего порога H (а, б) и интервала τ (в, г) от $\bar{T}_{\text{лт}}$ при $d > 1$ (а, в) и $d < 1$ (б, г)

Синтез контролирующего алгоритма

Синтез контролирующего алгоритма проводят с учетом конкретных особенностей решаемой практической задачи. Предлагаем следующую процедуру синтеза, состоящую из ряда последовательно осуществляемых этапов.

1. Получение исходной информации о значениях математического ожидания m_X и дисперсии процесса в нормальном состоянии (без разладки) σ_0^2 ; эти значения необходимы в дальнейшем для нормирования получаемых отсчетов процесса x_n .

2. Выбор необходимого значения интервала между ложными тревогами $\bar{T}_{\text{лт}}$ с учетом возможных потерь, связанных с появлением ложного сигнала о наличии разладки, степени опасности длительной задержки в ее выявлении, сведений об эффективности контролирующей процедуры.

3. Задание значения дисперсии σ_1^2 , соответствующей номинальному (ожидаемому) значе-

нию разладки, и вычисление параметра $d = \sigma_1^2 / \sigma_0^2$.

4. Определение решающего порога H , обеспечивающего заданное значение среднего интервала между ложными тревогами $\bar{T}_{\text{лт}}$. Такое определение может быть проведено с помощью графиков на рис. 1, а, если $d > 1$, или на рис. 1, б, если $d < 1$.

5. Определение с помощью графиков на рис. 1, в, г среднего времени запаздывания $\bar{\tau}$ в обнаружения номинальной разладки. Эта информация полезна для оценки реального быстродействия контролирующего алгоритма.

Исследование устойчивости вероятностных характеристик алгоритма

Для любой статистической процедуры одним из важных свойств, во многом определяющих ее практическую применимость, является устой-

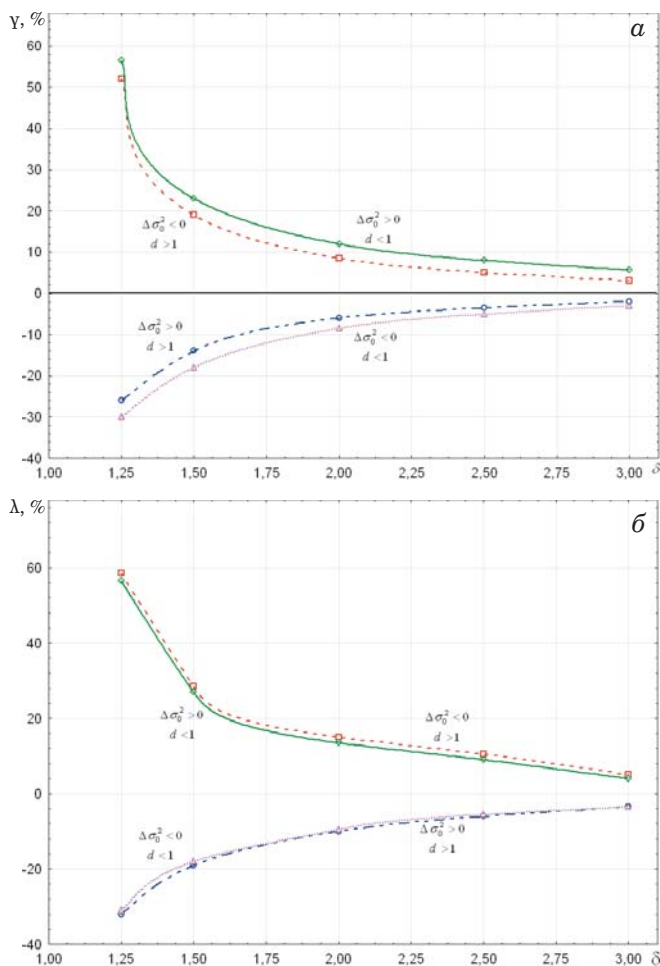


Рис. 2. Зависимости коэффициентов γ (а) и λ (б) от параметра δ

чивость, характеризующая степень чувствительности к возможным нарушениям исходных предпосылок или неточному знанию тех или иных параметров, используемых при настройке процедуры. В данном случае наибольший интерес представляет вопрос о влиянии неточного задания дисперсии контролируемого процесса в состоянии без разладки σ_0^2 на такие характеристики рассматриваемого АКС, как $\bar{T}_{\text{лт}}$ и $\bar{\tau}$.

Необходимость данного исследования следует из того факта, что, с одной стороны, значение σ_0 должно использоваться для нормировки контролируемого процесса, а с другой стороны, точное значение дисперсии σ_0^2 почти всегда априори неизвестно и его приходится оценивать по экспериментальным данным на этапе подготовки к синтезу контролирующего алгоритма. Очевидно, что в таком случае дисперсия σ_0^2 будет определена с некоторой ошибкой и важно понять, как эта ошибка скажется на значениях $\bar{T}_{\text{лт}}$ и $\bar{\tau}$.

Для ответа на этот вопрос был проведен специальный имитационный эксперимент, практически повторяющий описанный выше. Значения d выбирали из того же ряда, что и ранее, при зна-

чениях $\bar{T}_{\text{лт}}$, равных 500, 2000, 5000. Имитировали изменения дисперсии процесса на величину $\pm \Delta \sigma_0^2$ от исходного значения σ_0^2 , что при реализации процесса контроля приводило к неточностям нормировки текущих отсчетов контролируемого процесса. Было выбрано сравнительно малое относительное изменение $\varepsilon = \Delta \sigma_0^2 / \sigma_0^2$ — на уровне 5 %.

В качестве показателей степени изменчивости характеристик контролирующего алгоритма использовали коэффициенты γ и λ :

$$\gamma = \frac{\Delta \bar{T}_{\text{лт}}}{\bar{T}_{\text{лт}}} \cdot 100\%, \quad \lambda = \frac{\Delta \bar{\tau}}{\bar{\tau}} \cdot 100\%.$$

Анализ полученных результатов показал, что коэффициенты γ и λ практически остаются одними и теми же при различных $\bar{T}_{\text{лт}}$. Вместе с тем влияние изменений дисперсий $\Delta \sigma_0^2$ оказалось весьма существенным. На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов γ и λ от параметра δ , полученные путем усреднения по $\bar{T}_{\text{лт}}$, для вариантов разладки в сторону как увеличения дисперсии ($\delta > 1$), так и ее уменьшения ($\delta < 1$) при положительных и отрицательных значениях $\Delta \sigma_0^2$.

Очевидно, что даже относительно малые ошибки в значении дисперсии контролируемого процесса в исходном состоянии без разладки σ_0^2 , а значит, и величины σ_0 , используемой при его нормировке, приводят к весьма большим отклонениям фактических характеристик $\bar{T}_{\text{лт}}$ и $\bar{\tau}$ от заданных при процедуре синтеза контролирующего алгоритма. Особенно сильно этот эффект проявляется при малых значениях ожидаемой разладки δ . Отсюда следует необходимость достаточно точного задания дисперсии σ_0^2 . Если речь идет о ее оценивании по экспериментальным данным, то имеются определенные требования к числу наблюдений N , экспериментальной выборки, используемой для получения оценки $\hat{\sigma}_0^2$ и, соответственно, среднеквадратического отклонения $\hat{\sigma}_0$, необходимого при нормировке.

В [19, 20] приведено соотношение, позволяющее определить объем выборки N , для оценки среднеквадратического отклонения с заданной допустимой относительной погрешностью $\varepsilon_{\text{доп}}$ и доверительной вероятностью Q . Это соотношение может быть преобразовано к следующему виду [20]:

$$\frac{\chi_{v, \alpha=(1+Q)/2}^2}{\chi_{v, \alpha=(1-Q)/2}^2} \approx (1 + \varepsilon_{\text{доп}})^2, \quad (8)$$

где $\chi_{v, \alpha}^2$ — α -квантиль χ^2 -распределения с v степенями свободы.

В общем случае для получения ответа с помощью соотношения (8) приходится использовать метод подбора. Однако для больших N_0 (именно этот случай имеет место здесь) можно воспользоваться асимптотической аппроксимацией квантилей χ^2 -распределения с помощью квантилей u_α гауссовского распределения [21]:

$$\chi^2_{v,\alpha} \approx \frac{1}{2}(\sqrt{2v-1} + u_\alpha)^2. \quad (9)$$

Подставляя (9) в формулу (8) и полагая, что в данном случае $v = N_0$, после несложных преобразований получим

$$N_0 \approx \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{2u_{\alpha=(1+Q)/2}}{\varepsilon_{\text{доп}}} + u_{\alpha=(1+Q)/2} \right]^2 - 1 \right\}. \quad (10)$$

Сопоставление результатов расчета числа наблюдений N_0 по формуле (10) с табличными значениями [19] показало вполне приемлемую точность соотношения (10) в широком диапазоне значений Q .

Для доверительной вероятности Q , равной 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 расчетные значения N_0 , найденные с помощью (10), составили 1500, 2300, 3500, 5400 соответственно (значения округлены до сотен). При этом в оценке среднеквадратического отклонения σ_0 использовали величину относительной допустимой погрешности $\varepsilon_{\text{доп}}$, равную 0,025, что примерно соответствует пятипроцентному относительному изменению значений σ_0^2 .

Очевидно, что для корректной настройки и дальнейшего функционирования АКС при определении величины σ_0 следует использовать выборки достаточно большого объема. Впрочем, это не должно приводить к существенным трудностям, поскольку речь идет об измерениях значений контролируемого процесса в нормальном рабочем режиме (без разладки), в котором он и должен находиться большую часть времени.

Выводы

Таким образом, рассмотрена задача построения алгоритма кумулятивных сумм, предназначенного для обнаружения спонтанного изменения (разладки) временного ряда в виде скачкообразного изменения его дисперсии.

Методом имитационного эксперимента исследованы вероятностные характеристики алгоритма. Получены зависимости среднего интервала между ложными тревогами $\bar{T}_{\text{лт}}$ и среднего времени запаздывания обнаружения разладки $\bar{\tau}$ от величины решающего порога H при разных значениях показателя d , характеризующего величину

изменения дисперсии при разладке от исходного уровня (в состоянии без разладки).

Показано, что вероятностные характеристики алгоритма зависят от направления разладки, причем эффективность контролируемых процедур, предназначенных для обнаружения разладки в сторону увеличения дисперсии, выше, чем аналогичных процедур для варианта уменьшения дисперсии. Предложен алгоритм синтеза контролирующего алгоритма с заданными вероятностными характеристиками. Исследована устойчивость контролирующего алгоритма по отношению к неточности задания дисперсии σ_0^2 для состояния без разладки; выявлено, что даже относительно малые ошибки в значении дисперсии σ_0^2 приводят к весьма большим отклонениям фактических характеристик $\bar{T}_{\text{лт}}$ и $\bar{\tau}$ от заданных при процедуре синтеза контролирующего алгоритма, что выдвигает достаточно жесткие требования к числу наблюдений N_0 , если σ_0^2 оценивается по экспериментальным данным. Предложен упрощенный способ определения необходимого объема выборки N_0 для оценки среднеквадратического отклонения σ_0 с заданной допустимой относительной погрешностью $\varepsilon_{\text{доп}}$ и доверительной вероятностью Q .

Полученные результаты могут быть использованы при построении контрольных карт, предназначенных для решения задач статистического управления различного рода процессами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мердок Дж. Контрольные карты / Пер. с англ. — М.: Финансы и статистика, 1986. — 152 с.
2. Page E. S. Continuous inspection schemes / *Biometrika*. 1954. Vol. 41. N 1. P. 100 – 115.
3. Никифоров И. В. Последовательное обнаружение изменения свойств временных рядов. — М.: Наука, 1983. — 200 с.
4. Filaretov G., Sviridenkov K. Analysis and Synthesis of CUSUM Quality-Control Procedures for Discrete Processes with Exponential Densities / 39. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium. Technische Universität Ilmenau (Thür.). 1994. Band 3. S. 793 – 800.
5. Сивова Д. Г., Филаретов Г. Ф. Последовательный алгоритм обнаружения момента изменения характеристик векторных временных рядов / *Вестник МЭИ*. 2014. № 2. С. 63 – 69.
6. Reza Habibi. Cusum Procedure Using Transformed Observations / *Applied Mathematical Sciences*. 2011. Vol. 5. N 43. P. 2177 – 2185.
7. Hamed M. S. Average Run Length Performance for Multivariate Exponentially Weighted Moving Average Control Chart Procedure with Application / *International Journal of Computing and Optimization*. 2016. Vol. 3. N 1. P. 33 – 61.
8. Julia Kuhn. A Large Deviations Approach to Detecting Changes in VARMA Processes. — Amsterdam: University of Amsterdam, TNO, 2013. — 101 p.
9. Lombard F., Hawkins D. M., Potgieter C. J. Sequential rank CUSUM charts for angular data / *Computational Statistics and Data Analysis*. 2017. Vol. 105. P. 268 – 279.
10. Филаретов Г. Ф., Червова А. А. Последовательный алгоритм обнаружения разладки фрактальных временных рядов / *Вестник МЭИ*. 2015. № 3. С. 102 – 109.

11. Димаки А. В., Светлаков А. А. Применение алгоритма кумулятивных сумм при рекуррентном оценивании параметров нестационарных объектов управления / Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2012. Вып. 2(145).
12. Елисеев В. Л., Филаретов Г. Ф. Методика синтеза нейросетевой системы управления нестационарным объектом / Вестник МЭИ. 2010. № 3. С. 100 – 106.
13. Репин Д. С. Синтез алгоритма обнаружения изменения параметров системы массового обслуживания / Материалы XLI международной конференции «Информационные технологии в науке, образовании, телекоммуникации и бизнесе IT+SE'2013». 2013.
14. Мазалов В. В., Никитина Н. Н. Метод кумулятивных сумм для обнаружения вторжений и борьбы с ними / Программирование. 2014. № 6. С. 54 – 61.
15. Antony Hilliard, Greg A. Jamieson. Recursive Estimates as an Extension to CUSUM-based Energy Monitoring & Targeting / ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry. 2013. Panel 4. P. 94 – 101.
16. Olatunde A. Adeoti. Application of Cusum Control Chart for Monitoring HIV/AIDS Patients in Nigeria / International Journal of Statistics and Applications. 2013. N 3(3). P. 77 – 80.
17. Spandan Mishra, O. Arda Vanli, Chiwoo Park. A Multivariate Cumulative Sum Method for Continuous Damage Monitoring with Lamb-wave Sensors / International Journal of Prognostics and Health Management. 2015. Vol. 6. Special Issue. — 11 p.
18. Wenpo Huang, Lianjie Shu, Wei Jiang. A Gradient Approach to the Optimal Design of CUSUM Charts Under Unknown Mean-Shift Sizes / Journal of Quality Technology. 2016. Vol. 48. N 1. P. 68 – 83.
19. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. — М.: Наука, 1965. — 464 с.
20. Красовский Г. И., Филаретов Г. Ф. Планирование эксперимента. — Минск: Издательство БГУ, 1982. — 302 с.
21. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Пер. с англ. — М.: Наука, 1968. — 720 с.
6. Reza Habibi. Cusum Procedure Using Transformed Observations / Applied Mathematical Sciences. 2011. Vol. 5. N 43. P. 2177 – 2185.
7. Hamed M. S. Average Run Length Performance for Multivariate Exponentially Weighted Moving Average Control Chart Procedure with Application / International Journal of Computing and Optimization. 2016. Vol. 3. N 1. P. 33 – 61.
8. Julia Kuhn. A Large Deviations Approach to Detecting Changes in VARMA Processes. — Amsterdam: University of Amsterdam, TNO, 2013. — 101 p.
9. Lombard F., Hawkins D. M., Potgieter C. J. Sequential rank CUSUM charts for angular data / Computational Statistics and Data Analysis. 2017. Vol. 105. P. 268 – 279.
10. Filaretov G. F., Chervova A. A. Sequential algorithm of the change point detection of fractal time series / Vestn. MĖI. 2015. N 3. P. 102 – 109 [in Russian].
11. Dimaki A. V., Svetlakov A. A. Application of the cumulative sums algorithm for recursive estimation of parameters of non-stationary control objects / Nauch.-Tekhn. Vedom. SPbPU. Estestv. Inzh. Nauki. 2012. Issue 2(145) [in Russian].
12. Eliseev V. L., Filaretov G. F. Methods of synthesis of neural network control system of non-stationary object / Vestn. MĖI. 2010. N 3. P. 100 – 106 [in Russian].
13. Repin D. S. Synthesis of the algorithm for detecting changes in the parameters of a queuing system / Proceedings of the XLI international conference “Information technologies in science, education, telecommunications and business IT+SE'2013». 2013 [in Russian].
14. Mazalov V. V., Nikitina N. N. Cumulative sums method for intrusion detection and fight against them / Programirovanie. 2014. N 6. P. 54 – 61 [in Russian].
15. Antony Hilliard, Greg A. Jamieson. Recursive Estimates as an Extension to CUSUM-based Energy Monitoring & Targeting / ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry. 2013. Panel 4. P. 94 – 101.
16. Olatunde A. Adeoti. Application of Cusum Control Chart for Monitoring HIV/AIDS Patients in Nigeria / International Journal of Statistics and Applications. 2013. N 3(3). P. 77 – 80.
17. Spandan Mishra, O. Arda Vanli, Chiwoo Park. A Multivariate Cumulative Sum Method for Continuous Damage Monitoring with Lamb-wave Sensors / International Journal of Prognostics and Health Management. 2015. Vol. 6. Special Issue. — 11 p.
18. Wenpo Huang, Lianjie Shu, Wei Jiang. A Gradient Approach to the Optimal Design of CUSUM Charts Under Unknown Mean-Shift Sizes / Journal of Quality Technology. 2016. Vol. 48. N 1. P. 68 – 83.
19. Bol'shev L. N., Smirnov L. N. Tables of mathematical statistics.. — Moscow: Nauka, 1965. — 464 p. [in Russian].
20. Krasovskii G. I., Filaretov G. F. Design of experiments. — Minsk: Izd. BGU, 1982. — 302 p. [in Russian].
21. Korn G. A., Korn T. M. Mathematical Handbook for Scientists and Engineers: Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review. — McGraw-Hill companies, Inc., 1961. — 720 p.

REFERENCES

1. Murdoch J. Control Charts. The Macmillan Press Limited, 1979. — 150 p.
2. Page E. S. Continuous inspection schemes / Biometrika. 1954. Vol. 41. N 1. P. 100 – 115.
3. Nikiforov I. V. Sequential detection of changes in the properties of time series. — Moscow: Nauka, 1983. — 200 p. [in Russian].
4. Filaretov G., Sviridenkov K. Analysis and Synthesis of CUSUM Quality-Control Procedures for Discrete Processes with Exponential Densities / 39. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium. Technische Universität Ilmenau (Thür.). 1994. Band 3. S. 793 – 800.
5. Sivova D. G., Filaretov G. F. Sequential algorithm of the moment change characteristics detection for vector time series / Vestn. MĖI. 2014. N 2. P. 63 – 69 [in Russian].