

№5

2019
Том 85

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 21.05.2019
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.

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Ermolin M. S., Fedyunina N. N.** Mobility of cerium dioxide nanoparticles in soils at different exposure scenarios. 5
- Черникова И. И., Тюмнева К. В., Бакалдина Т. В., Ермолаева Т. Н.** Совершенствование пробоподготовки при анализе ферросплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой 11
- Кулиев К. А., Вердизаде Н. А.** Спектрофотометрическое определение тяжелых металлов в почвах 18

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Колянова А. С., Яльцев В. Н.** Функция взаимных разориентировок для кристаллов кубической сингонии 28
- Небогов С. М., Евсюков С. А., Свидунович С. Н., Мальцев В. В., Собринин А. А.** Исследование физико-механических свойств труб из стали 08X18H10T после волочения под воздействием ультразвука 33

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Колмаков А. Г., Калашников И. Е., Болотова Л. К., Подымова Н. Б., Быков П. А., Катин И. В., Кобелева Л. И.** Исследование свойств композиционных материалов на основе антифрикционного сплава Б83 38
- Смирнова Л. Л., Зинин А. В.** Структурные особенности накопления повреждений при комбинированном циклическом нагружении 46
- Петухов А. Н., Киселев Ф. Д.** Влияние концентраторов напряжений на конструктивную прочность литых турбинных лопаток авиационных двигателей 52

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Орлов А. И.** Метод статистических испытаний в прикладной статистике 67
- Сидельников Ю. В., Ряпухин А. В.** Перспективы исследования в области повышения эффективности совещаний 80

Орлов А. И. (к 70-летию со дня рождения) обл.

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

№5 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.
Diagnostics 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 21.05.2019
Format 60 × 88 1/8.

Paper coated.

Offset printing.

Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Ermolin M. S., Fedyunina N. N.** Mobility of cerium dioxide nanoparticles in soils at different exposure scenarios. 5
- Chernikova I. I., Tumneva K. V., Bakaldina T. V. and Ermolaeva T. N.** Improvement of sample preparation in ICP-AES analysis of ferroalloys 11
- Kuliev K. A., Verdizadeh N. A.** Spectrophotometric determination of heavy metals in soils 18

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Kolyanova A. S., Yaltsev V. N.** Misorientation distribution function for cubic crystals 28
- Nebogov S. M., Evsyukov S. A., Svidunovich S. N., Maltsev V. V., Sobranin A. A.** Study of the physicomechanical properties of 08Kh18N10T stainless steel pipes exposed to ultrasound upon drawing. 33

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Kolmakov A. G., Kalashnikov I. E., Bolotova L. K., Podymova N. B., Bykov P. A., Katin I. V., Kobeleva L. I.** Study of the properties of composite materials based on antifriction alloy B83 38
- Smirnova L. L., Zinin A. V.** Structural features of damages accumulation in conditions of combined cyclic loading 46
- Petukhov A. N., Kiselev F. D.** The impact of stress concentrators on the structural strength of cast turbine blades of aircraft engines 52

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Orlov A. I.** Statistical simulations method in applied statistics 67
- Sidelnikov Yu. V., Ruapukhin A. V.** Prospects for research in improving the efficiency of production meetings. 80

Orlov A. I. (to the 70th birthday) cover

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.

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 Dmitry 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/10.26896/1028-6861-2019-85-5-5-10>

MOBILITY OF CERIUM DIOXIDE NANOPARTICLES IN SOILS AT DIFFERENT EXPOSURE SCENARIOS

© Mikhail S. Ermolin¹ and Nataliya N. Fedyunina²¹ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, 19 Kosygin Street, 119991 Moscow, Russia; e-mail: ermolin@geokhi.ru² National University of Science and Technology "MISIS," 4 Leninsky Prospect, 119049 Moscow, Russia.*Received March 15, 2019. Revised March 28, 2019. Accepted March 29, 2019.*

Nowadays, widespread application of engineered nanoparticles (ENPs) inevitably leads to their release into the environment. Soils are regarded as the ultimate sink for ENPs. The study on the mobility of ENPs in soils is important in the assessment of potential risks related to their toxicity. The behavior of ENPs depends not only on the parameters of soil, but also on the exposure scenarios, namely, the amount of ENPs trapped in soil. We studied the mobility of cerium dioxide nanoparticles ($n\text{CeO}_2$) in soils at different exposure scenarios. The relationship between the mobility of $n\text{CeO}_2$ and their concentration in the soil within the range 1 – 1000 $\mu\text{g/g}$ is evaluated. It is shown that the mobility of $n\text{CeO}_2$ decreases with a decrease in their concentration in the soil and attains the minimum value when the concentration of $n\text{CeO}_2$ goes below 10 $\mu\text{g/g}$. In relative units, only about 0.1 – 0.2% of $n\text{CeO}_2$ (in aforementioned concentration range) exhibit mobility and can migrate in the soil profile under saturated conditions. The lion's share of $n\text{CeO}_2$ (about 99.8%) remains immobile in the soil. Evidently, the vertical transport of $n\text{CeO}_2$ in soil profile should depend on the volume of released suspensions. In the case of small or moderate wet deposition, nanoparticles will accumulate in upper soil horizons characterized with the highest biological activity and thus can affect the soil inhabitants (plant roots, earthworms, insects, microorganisms, etc.).

Keywords: nanoparticles; cerium dioxide; soil; mobility; transport; exposure scenarios; microcolumn; ICP-MS.

Introduction

Nowadays, engineered nanoparticles (ENPs) are used in various fields of science and technology, e.g., in industry [1], medicine [2], agriculture [3], analytical chemistry [4], etc. A widespread application of ENPs inevitably leads to their release into the environment. The residence time of ENPs in solids dominated media (i.e. soils) is significantly higher than in aquatic systems. Therefore, considering different environmental compartments, soils are to be regarded as the ultimate sink for ENPs [5].

It is known that ENPs can be especially toxic and negatively affect the living organisms [6, 7]. Therefore, the risks associated with the presence of ENPs in soil should be assessed. These risks are strongly dependent on the mobility and bioavailability of ENPs. In turn, the mobility and bioavailability of ENPs in soil depend on their transformations, such as homo- and heteroaggregation, dissolution, chemical transformations, interactions with soil organic matter, etc. [8, 9]. It should be noted

that mobility of ENPs is an important parameter, which determines their bioavailability and uptake by potential recipient. The probability that living organisms or plants can avoid exposure to poorly mobile ENPs spread in soil is relatively high [5]. The behavior of ENPs in soils is a very complicated phenomenon, which depends on different parameters of soil, such as type of soil [10, 11], clay content [12, 13], content of organic matter [14, 15], salinity [11, 16], etc. However, the fate of ENPs in soils is also dependent on exposure scenarios, namely the amount of ENPs released into the soil [5]. The amount of ENPs released into the soil can affect the homo- and heteroaggregation processes and hence the mobility as well as bioavailability of ENPs. There are two extreme exposure scenarios: (I) unintentional dispersed release of ENPs into the environment (e.g., wet and dry deposition) or (II) intentional localized release of large amounts of ENPs (e.g., the use of nanofertilizers, nanopesticides, etc.).

Cerium dioxide nanoparticles ($n\text{CeO}_2$) are among the top-10 ENPs produced in the world [17]. Therefore, the release of $n\text{CeO}_2$ into the environment is unavoidable. It was estimated that in 2010, the global production of $n\text{CeO}_2$ reached 10000 tons, of which 1400 tons ended in soil [17]. Along with the application of $n\text{CeO}_2$ in auto-industry, electronics, and optics, $n\text{CeO}_2$ are also proposed to be used as nanofertilizers [18 – 21]. The release of $n\text{CeO}_2$ into the soil can occur according to exposure scenarios mentioned above: (I) as a dispersed release via vehicle emissions, because $n\text{CeO}_2$ are used as diesel fuel additives [22], and (II) as a concentrated deposition via use of, for example, $n\text{CeO}_2$ -based nanofertilizers.

The ecological risks of $n\text{CeO}_2$ should be assessed. $n\text{CeO}_2$ in soil can affect its inhabitants, such as plants, earthworms, microorganisms, etc. For example, the toxic effects from the exposure of soybean plants [23] and *Arabidopsis thaliana* [24] to $n\text{CeO}_2$ were demonstrated. It should be noted that $n\text{CeO}_2$ can stimulate plant growth at low concentrations, and can be toxic at high ones [24]. As a whole, results of use of $n\text{CeO}_2$ as nanofertilizers are often ambiguous, and toxic effects of $n\text{CeO}_2$ are observed.

Earthworms are in intimate contact with the soil and have a high potential for exposure to ENPs released into the soil. It is reported that the exposure of *Caenorhabditis elegans* to $n\text{CeO}_2$ leads to their decreased survival [25, 26]. Furthermore, at environmentally relevant concentrations, exposure to $n\text{CeO}_2$ was found to induce reactive oxygen species accumulation and oxidative damage in *C. elegans* [27]. Another study shows that exposure of *Eisenia fetida* to $n\text{CeO}_2$ leads to histological changes that could indicate possible deleterious effects over long-term exposure [28]. In addition to invertebrates, $n\text{CeO}_2$ can also affect the soil microbial communities; it is shown that $n\text{CeO}_2$ increase the metabolic quotient ($q\text{CO}_2$), probably due to microbial stress and changes in the composition of microbial communities inhabiting soil [29].

The aim of the present work is to study the mobility of ENPs in soils at different exposure scenarios, i.e., depending on their concentration. The study is performed using $n\text{CeO}_2$ and chernozem soil samples. At present, chernozem soils are poorly studied in terms of mobility of ENPs [8]. Moreover, due to high fertility chernozem soils are often used in agriculture. Therefore, the study on the mobility of $n\text{CeO}_2$ in chernozem is interesting for assessing the risks of their use as nanofertilizers.

Experimental

Samples and reagents. Cerium dioxide nanoparticles (Sigma Aldrich) with certified particle

size distribution <50 nm were used. The study was performed using three chernozem soil samples collected during fieldwork in June – July 2017. The soil samples were stored at room temperature and humidity. Prior to study, the soil sample was sieved through 1 mm screen.

Deionized water with resistivity $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (Millipore) was used on all stages of the research.

Characterization of NPs and soil samples. Size distributions of NPs under study were measured by laser diffraction method (Shimadzu SALD-7500nano). The size and morphology of NPs were also characterized by scanning electron microscopy (JEOL JSM-6700F).

The elemental composition of soil samples before and after spiking with NPs was studied by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES, iCAP 6500 Duo, Thermo Scientific) and mass spectrometry (ICP-MS, XSeries, Thermo Scientific) after acid digestion. The digestion of soil was performed in an open beaker using a combination of three acids (HClO_4 , HF , HNO_3). Geological certified reference material (Gabbro, GSO 521-84P, Russian CRM) was used to control the completeness of digestion. The digestion procedure was described in detail earlier [30, 31]. According to the procedure used the relative standard deviation (RSD) for the determination of low concentrations of elements (less than $5 \times \text{LOD}$, where LOD is the limit of detection) does not exceed 0.2. For higher concentrations of elements (greater than $5 \times \text{LOD}$), RSD does not exceed 0.1.

The content of total organic carbon in soils was determined using CNS analyzer (Elementar Vario EL III). Soil pH was measured in soil:water solution (1:2.5 wt.) by Hanna Instruments pH-meter.

Spiking soils with $n\text{CeO}_2$. The soil samples were spiked with $n\text{CeO}_2$ to reach the total concentration of $n\text{CeO}_2$ in soil 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, and 1000 $\mu\text{g/g}$. $n\text{CeO}_2$ were added to soil samples as water suspensions prepared using ultrasound treatment (60 W during 10 min). The volume of the suspensions was chosen to reach complete wetting of soil sample (saturation of pore volume), but to avoid the formation of supernatant. The weight ratio of $n\text{CeO}_2$ suspension to soil sample was 0.75 – 1.

The suspensions $n\text{CeO}_2$ were carefully poured to soil samples (2 g each) preliminarily placed in glass beakers. Then, the samples were left for 1 week for drying at room temperature and humidity. After drying soil samples were gently crushed with a spatula to initial state and scrupulously mixed for homogenization. Thus, ten soil samples with concentration of $n\text{CeO}_2$ in the range 1 – 1000 $\mu\text{g/g}$ were obtained for each soil under study.

Studying mobility of $n\text{CeO}_2$ in soils. The mobility of $n\text{CeO}_2$ in soils was studied using leaching experiments in microcolumn, constructed by the authors of present paper. Earlier, the similar microcolumn were used for the fractionation of toxic metals and metalloids in soils, sludge, and sediments [32]. Leaching of $n\text{CeO}_2$ from soil was performed using PTFE microcolumn with the following parameters: diameter — 7 mm, length — 28 mm, volume — 1 mL. The principal scheme of the column is presented in Fig. 1. Soil sample (0.2 g) was placed into the column, where it was held by cellulose membrane filters (Sartorius) with pore size 0.45 μm . The eluent (water) was pumped through the column at flow rate 1 mL/min. The direction of flow was “from bottom to top” to achieve complete saturation of soil column. The leachates (20 mL) were collected at the outlet of the column for further analysis by ICP-MS. It has been previously determined that 20 mL of eluent is sufficient to complete leaching of $n\text{CeO}_2$ [33]. All the leaching experiments were made in triplicate.

Analysis of leachates. The leachates were immediately analyzed by ICP-MS (Agilent 7900). The internal standard (Rh, 10 $\mu\text{g/L}$) was used during the analysis. The concentrations of Ce in leachates

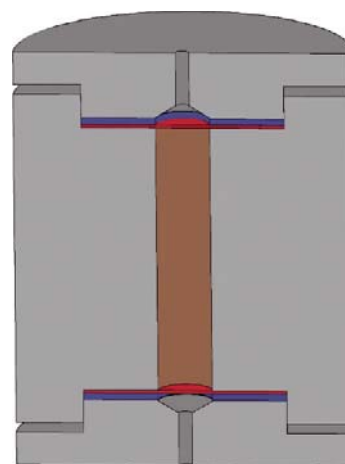


Fig. 1. Cross-section of microcolumn: PTFE column with screw caps (gray); silicone spacers (blue); membrane filters (red), soil sample (brown)

were determined at the following parameters: a RF generator power of 1550 W; a MicroMist nebulizer; a plasma-forming Ar flow rate of 15 L/min; an Ar flow rate into the nebulizer of 1.05 L/min; an analyzed sample flow rate of 1.0 mL/min. The standard solutions (High-Purity Standards) were used for calibration.

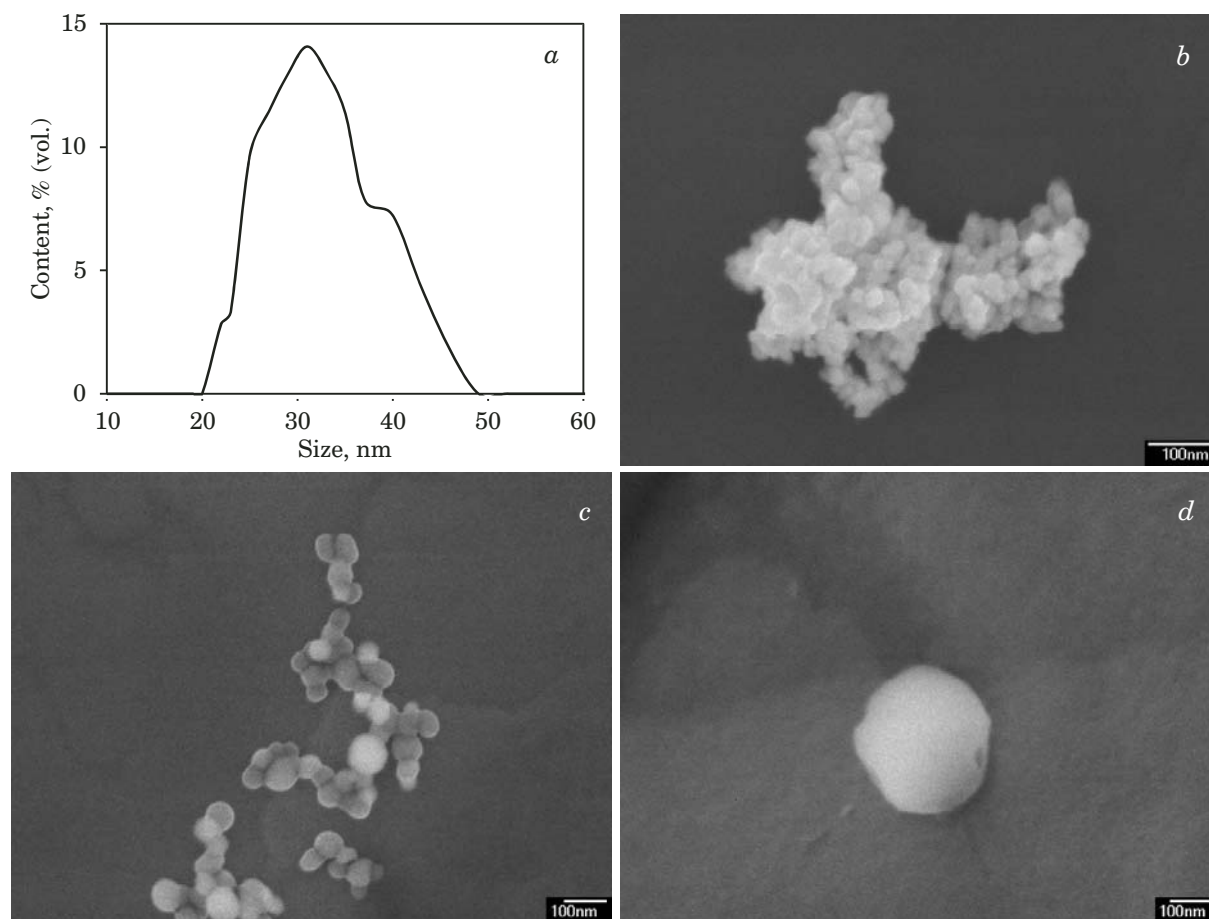


Fig. 2. Size distribution (a) and micrographs of $n\text{CeO}_2$ (b – d)

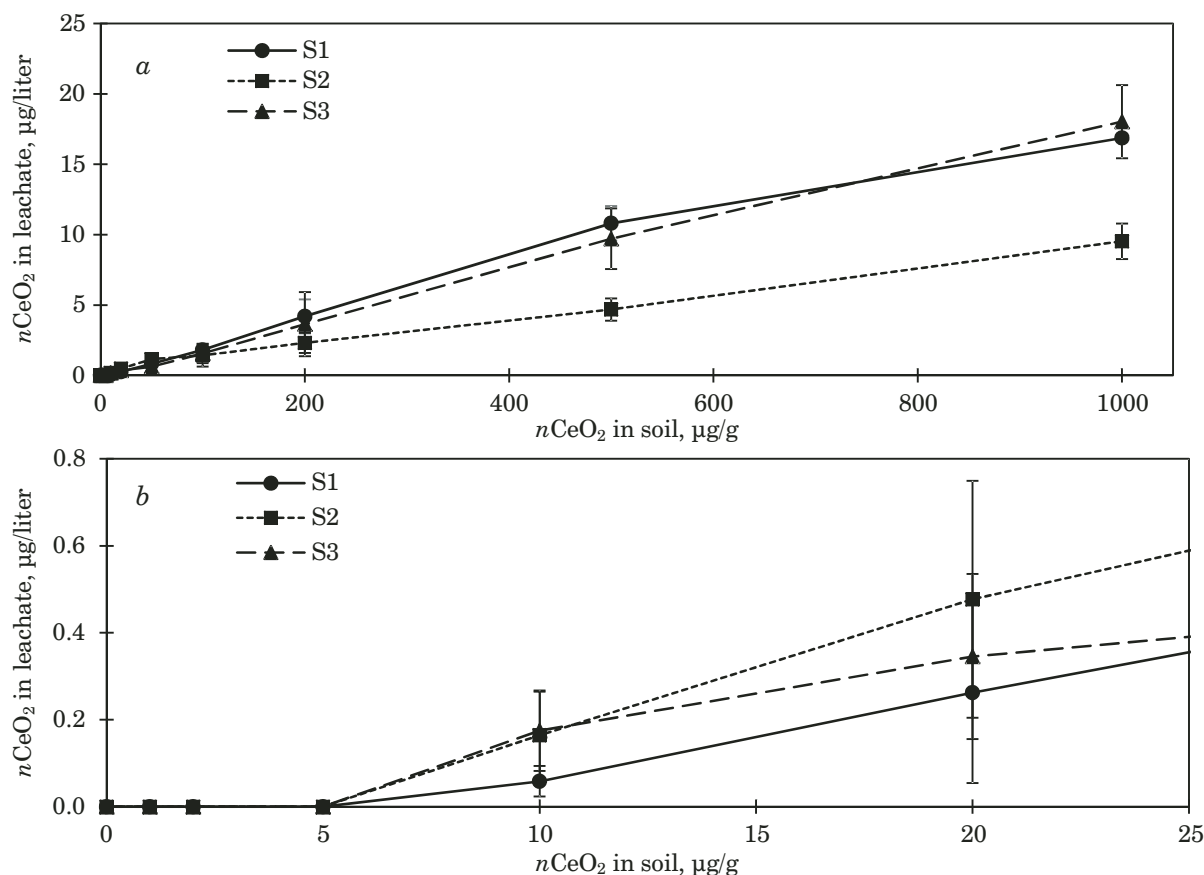


Fig. 3. Relationship between concentration of $n\text{CeO}_2$ in soil and leachates as obtained by ICP-MS: *a* — full range of concentrations; *b* — low concentrations area (error bars indicate standard deviation)

Control experiments. The leaching experiments with soil without added $n\text{CeO}_2$ were used as control ones. All the control experiments were made in triplicate.

Results and discussion

Characterization of $n\text{CeO}_2$ and soils. Before commencing the study, the size distribution of $n\text{CeO}_2$ was measured. The size distribution of $n\text{CeO}_2$ is presented in Fig. 2, *a*. The median diameter of $n\text{CeO}_2$ is 30 nm. The size and morphology of $n\text{CeO}_2$ were also studied by scanning electron microscopy; the micrographs are presented in Fig. 2, *b* – *d*. In general, the size of $n\text{CeO}_2$ (see Fig. 2, *b*) is in good agreement with obtained size distribution; however, particles up to about 300 nm in size are also presented in small amounts (see Fig. 2, *c*, *d*).

The physicochemical properties of soils are presented in the table below.

The mobility of $n\text{CeO}_2$ in soils. On the basis of the results of analysis of leachates, the graphs representing the concentration of $n\text{CeO}_2$ in leachates as a function of their concentration in soil have been obtained (Fig. 3). Nearly linear relationship between mobility of $n\text{CeO}_2$ and their concentration in soil in the range 10 – 1000 $\mu\text{g/g}$ has been

found (see Fig. 3, *a*). As for soils with concentration of $n\text{CeO}_2$ in the range 1 – 10 $\mu\text{g/g}$, the determined concentrations of Ce in leachates were the same as ones determined in control experiments (i.e., naturally occurring Ce in soil nanoparticles). Hence, it has been demonstrated that mobility of $n\text{CeO}_2$ in soil decreases sharply with decreasing their concentration in soil below 10 $\mu\text{g/g}$ (see Fig. 3, *b*). It can be assumed that soil has certain “retention capacity” for ENPs, so ENPs can be nearly completely immobilized at their low concentration in soil. It should be noted that $n\text{CeO}_2$ may be leached at low concentration in soil (e.g., <10 $\mu\text{g/g}$); in this case for their accurate identification in soil leachates, the application of single particle-ICP-MS is needed.

The mobility of $n\text{CeO}_2$ in soil as a function of their concentration has been also evaluated in relative terms (Fig. 4). It is shown that only about 0.1 – 0.2 % of $n\text{CeO}_2$ added to soil are mobile and can migrate within soil profile under saturated conditions. The relationship between mobility of $n\text{CeO}_2$ and their concentration in soil varies for soil samples under study; this can be attributed to the different parameters of soils [8]. It should be noted that the mobile fraction of $n\text{CeO}_2$ remains nearly the same at their concentration in soil within the

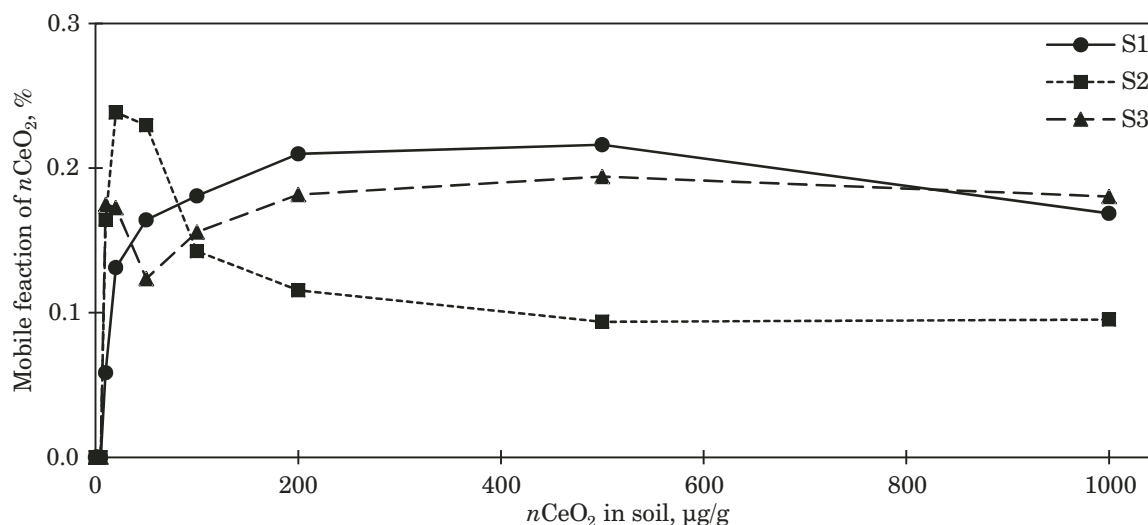


Fig. 4. Mobility of $n\text{CeO}_2$ in soil as a function of their concentration

range 100 – 1000 µg/g. The mobility of ENPs in soil is dependent largely on homo- and heteroaggregation processes. Homo- and heteroaggregation are defined as self-aggregation of ENPs and their aggregation with soil particles, correspondingly. Evidently, at high concentration of ENPs in soil the process of homoaggregation prevails. It can be assumed that highly concentrated deposition of $n\text{CeO}_2$ in soil leads to their homoaggregation. In the present work, the use of membrane (0.45 µm) at the outlet of soil column enables the leaching of large aggregates to be avoided. Therefore, the increase of mobile fraction of $n\text{CeO}_2$ with increasing their concentration in soil is not observed. It should be noted that removing the aggregates of ENPs from leachate is important in the assessment of mobility and environmental impact of nanoparticles (not their aggregates), which are of particular interest due to their toxicity.

Conclusion

In the present work, the mobility of $n\text{CeO}_2$ in soils at different exposure scenarios has been studied. The relationship between mobility of $n\text{CeO}_2$ and their concentration in soil in the range from 1 to 1000 µg/g is evaluated. It is shown that the mobility of $n\text{CeO}_2$ decreases with decreasing their concentration in soil. It should be noted that $n\text{CeO}_2$ nanoparticles remain immobilized in soil at their concentration below 10 µg/g. In relative terms, only about 0.1 – 0.2 % of $n\text{CeO}_2$ at their concentration in soil 10 – 1000 µg/g are mobile and can migrate within soil profile under saturated conditions. The major portion of $n\text{CeO}_2$ (about 99.8%) remains immobile in soil. Evidently, due to poor stability of $n\text{CeO}_2$ in water suspensions, their vertical transport in soil profile should depend on the volume of released suspensions. The greater the

volume of suspension, the deeper $n\text{CeO}_2$ can infiltrate in soil profile. In the case of small volume of wet deposition, nanoparticles will accumulate in upper soil horizons, i.e., habitat for most plant roots, earthworms, insects, microorganisms, etc., where biological activity is highest. In this sense, such accumulation of ENPs in soil can have adverse effects for inhabitants.

Acknowledgements

The work is supported by Russian Science Foundation (project No. 17-73-10338). The authors

Description and physicochemical properties of soil samples

Parameter	Soil sample		
	S1	S2	S3
Sampling site	Kursk region, Russia (51.621417 °N 36.261667 °E)	Kursk region, Russia (51.330888 °N 35.511462 °E)	Lipetsk region, Russia (53.496117 °N 38.990066 °E)
Soil type	Typical chernozem	Typical chernozem	Leached chernozem
Horizon, cm	0 – 10	0 – 20	0 – 20
pH	7.80	5.62	5.31
Chemical composition, %			
Na ₂ O	0.82	0.78	0.73
MgO	1.1	0.9	1.3
Al ₂ O ₃	10.3	9.2	11.7
P ₂ O ₅	0.17	0.17	0.20
K ₂ O	2.3	2.3	2.3
CaO	1.7	1.2	1.5
TiO ₂	0.58	0.52	0.59
MnO	0.09	0.07	0.09
Fe ₂ O ₃	3.7	3.2	4.7
Organic carbon	2.93	3.56	4.35

are grateful to Prof. Olga B. Rogova (Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, Russia) and Dr. Anna G. Zavarzina (Faculty of Soil Science, Lomonosov Moscow State University, Russia) for the soil samples provided. The authors are also indebted to Prof. Petr S. Fedotov (Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, Russia) for editing the manuscript.

REFERENCES

1. Stark W. J., Stoessel P. R., Wohlleben W., and Hafner A. Industrial applications of nanoparticles / Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 5793 – 5805.
2. Gobbo O. L., Sjaastad K., Radomski M. W., et al. Magnetic Nanoparticles in Cancer Theranostics / Theranostics. 2015. Vol. 5. P. 1249 – 1263.
3. DeRosa M. C., Monreal C., Schnitzer M., et al. Nanotechnology in fertilizers / Nat. Nanotechnol. 2010. Vol. 5. P. 91.
4. Shtykov S. N. Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry / Ed. by S. N. Shtykov. — Berlin: De Gruyter, 2018.
5. Peijnenburg W., Praetorius A., Scott-Fordsmand J., Cornelis G. Fate assessment of engineered nanoparticles in solids dominated media — Current insights and the way forward / Environ. Pollut. (Oxford, U.K.). 2016. Vol. 218. P. 1365 – 1369.
6. Nowack B. and Bucheli T. D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment / Environ. Pollut. (Oxford, U.K.). 2007. Vol. 150. P. 5 – 22.
7. Buzea C., Pacheco I. I., and Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity / Biointerphases. 2007. Vol. 2. P. 17 – 71.
8. Cornelis G., Hund-Rinke K., Kuhlbusch T., et al. Fate and Bioavailability of Engineered Nanoparticles in Soils: A Review / Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2014. Vol. 44. P. 2720 – 2764.
9. Wagner S., Gondikas A., Neubauer E., et al. Spot the Difference: Engineered and Natural Nanoparticles in the Environment — Release, Behavior, and Fate / Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. P. 12398 – 12419.
10. Darlington T. K., Neigh A. M., Spencer M. T., et al. Nanoparticle characteristics affecting environmental fate and transport through soil / Environ. Toxicol. Chem. 2009. Vol. 28. P. 1191 – 1199.
11. Quevedo I. R. and Tufenkji N. Mobility of functionalized quantum dots and a model polystyrene nanoparticle in saturated quartz sand and loamy sand / Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 46. P. 4449 – 4457.
12. Cornelis G., Doolette C., Thomas M., et al. Retention and dissolution of engineered silver nanoparticles in natural soils / Soil Sci. Soc. Am. J. 2012. Vol. 76. P. 891 – 902.
13. Fang J., Shan X. Q., Wen B., et al. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns / Environ. Pollut. (Oxford, U.K.). 2009. Vol. 157. P. 1101 – 1109.
14. Wang Y. G., Li Y. S., Kim H., et al. Transport and retention of fullerene nanoparticles in natural soils / J. Environ. Qual. 2010. Vol. 39. P. 1925 – 1933.
15. Cornelis G., Pang L., Doolette C., et al. Transport of silver nanoparticles in saturated columns of natural soils / Sci. Total Environ. 2013. Vol. 463 – 464. P. 120 – 130.
16. Jaisi D. P. and Elimelech M. Single-walled carbon nanotubes exhibit limited transport in soil columns / Environ. Sci. Technol. 2009. Vol. 43. P. 9161 – 9166.
17. Keller A. A. and Lazareva A. Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local / Environ. Sci. Technol. Lett. 2014. Vol. 1. P. 65 – 70.
18. Rico C. M., Lee S. C., Rubenecia R., et al. Cerium Oxide Nanoparticles Impact Yield and Modify Nutritional Parameters in Wheat (*Triticum aestivum* L.) / J. Agric. Food Chem. 2014. Vol. 62. P. 9669 – 9675.
19. Rico C. M., Barrios A. C., Tan W., et al. Physiological and biochemical response of soil-grown barley (*Hordeum vulgare* L.) to cerium oxide nanoparticles / Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. Vol. 22. P. 10551 – 10558.
20. Barrios A. C., Rico C. M., Trujillo-Reyes J., et al. Effects of uncoated and citric acid coated cerium oxide nanoparticles, bulk cerium oxide, cerium acetate, and citric acid on tomato plants / Sci. Total Environ. 2016. Vol. 563 – 564. P. 956 – 964.
21. Trujillo-Reyes J., Vilchis-Nestor A. R., Majumdar S., et al. Citric acid modifies surface properties of commercial CeO₂ nanoparticles reducing their toxicity and cerium uptake in radish (*Raphanus sativus*) seedlings / J. Hazard. Mater. 2013. Vol. 263. P. 677 – 684.
22. Erdakos G. B., Bhawe P. V., Pouliot G. A., et al. Predicting the effects of nanoscale cerium additives in diesel fuel on regional-scale air quality / Environ. Sci. Technol. 2014. Vol. 48. P. 12775 – 12782.
23. Lopez-Moreno M. L., de la Rosa G., Hernandez-Viezcas J., et al. Evidence of the differential biotransformation and genotoxicity of ZnO and CeO₂ nanoparticles on soybean (*Glycine max*) plants / Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. P. 7315 – 7320.
24. Yang X., Pan H., Wang P., Zhao F. J. Particle-specific toxicity and bioavailability of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles to *Arabidopsis thaliana* / J. Hazard. Mater. 2017. Vol. 322. P. 292 – 300.
25. Roh J.-Y., Park Y.-K., Park K., and Choi J. Ecotoxicological investigation of CeO₂ and TiO₂ nanoparticles on the soil nematode *Caenorhabditis elegans* using gene expression, growth, fertility, and survival as endpoints / Environ. Toxicol. Pharmacol. 2010. Vol. 29. P. 167 – 172.
26. Collin B., Oostveen E., Tsyusko O., Unrine J. M. Influence of natural organic matter and surface charge on the toxicity and bioaccumulation of functionalized ceria nanoparticles in *Caenorhabditis elegans* / Environ. Sci. Technol. 2014. Vol. 48. P. 1280 – 1289.
27. Zhang H., He X., Zhang Z., et al. Nano-CeO₂ exhibits adverse effects at environmental relevant concentrations / Environ. Sci. Technol. 2011. Vol. 45. P. 3725 – 3730.
28. Lahive E., Jurkschat K., Shaw B. J., et al. Toxicity of cerium oxide nanoparticles to the earthworm *Eisenia fetida*: subtle effects / Environ. Chem. 2014. Vol. 11. P. 268 – 278.
29. Vittori Antisari L., Carbone S., Gatti A., et al. Toxicity of metal oxide (CeO₂, Fe₃O₄, SnO₂) engineered nanoparticles on soil microbial biomass and their distribution in soil / Soil Biol. Biochem. 2013. Vol. 60. P. 87 – 94.
30. Karandashev V. K., Turanov A. N., Orlova T. A., et al. Use of the inductively coupled plasma mass spectrometry for element analysis of environmental objects / Inorg. Mater. 2008. Vol. 44. P. 1491 – 1500.
31. Fedotov P. S., Ermolin M. S., Ivaneev A. I., et al. Continuous-flow leaching in a rotating coiled column for studies on the mobility of toxic elements in dust samples collected near a metallurgic plant / Chemosphere. 2016. Vol. 146. P. 371 – 378.
32. Fedotov P. S., Savonina E. Y., Spivakov B. Ya., Wennrich R. Possibilities for the harmonization of methods of the dynamic fractionation of elements in soils and bottom sediments / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. P. 851 – 861.
33. Ermolin M. S., Fedyunina N. N., Karandashev V. K., Fedotov P. S. Study on mobility of cerium oxide nanoparticles in soils using dynamic extraction in microcolumn and rotating coiled column / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74 (in press).

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-11-17>

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ АНАЛИЗЕ ФЕРРОСПЛАВОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© **Инна Игоревна Черникова***, **Кристина Владимировна Тюмнева**,
Татьяна Владимировна Бакалдина, **Татьяна Николаевна Ермолаева**

Липецкий государственный технический университет, Россия, 393055, г. Липецк, ул. Московская, 30;

* e-mail: nsonslso@yandex.ru

*Статья поступила 15 февраля 2019 г. Поступила после доработки 18 марта 2019 г.
Принята к публикации 25 марта 2019 г.*

Разработан комплекс методик для определения нормируемых элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП): Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr в ферротитане; Ni, Fe, Cu, Co, As в ферроникеле; Si, Cr, P в ферросиликохроме; Zr, Si, Al, P, Cu в ферросиликоцирконии; Mn, Si, P в ферросиликомарганце. Сочетание многоэлементного метода АЭС ИСП, позволяющего определить элементы в ферросплавах с высокой прецизионностью в широком диапазоне концентраций, с микроволновой подготовкой проб в закрытых автоклавах, исключающей потери определяемых компонентов, обеспечивает экспрессность анализа. Обоснованы состав растворов для вскрытия проб ферросплавов и температурно-временной режим микроволновой пробоподготовки в автоклаве. Изучены условия определения нормируемых элементов в ферросплавах методом АЭС ИСП. Выбраны аналитические линии определяемых элементов, свободные от значимых спектральных наложений, установлены степени разбавления растворов. Для повышения воспроизводимости аналитического сигнала при определении Ti в ферротитане, Si и Cr в ферросиликохроме, а также всех нормируемых элементов в ферросиликомарганце и ферроникеле использовали метод внутреннего стандарта. Для градуировки спектрометра использовали модельные растворы и растворы стандартных образцов с добавками аттестованных растворов определяемых элементов. Для определения Ti, Si, P, Al, Cu, V, Zr в ферротитане, Ni, Fe, Cu, Co в ферроникеле, Si, Cr, P в ферросиликохроме, Zr, Si, Al, P, Cu в ферросиликоцирконии, Si, P в ферросиликомарганце применяли многомерную градуировку по двум аналитическим линиям. Правильность определения нормируемых элементов оценена с помощью анализа стандартных образцов ферросплавов и путем сопоставления результатов анализа с данными, полученными стандартными методами: сравнение дисперсий результатов анализа по критерию Фишера не выявило значимых расхождений между ними, а применение модифицированного теста Стьюдента показало отсутствие систематической погрешности.

Ключевые слова: ферросплавы; ферротитан; ферроникель; ферросиликохром; ферросиликоцирконий; ферросиликомарганец; микроволновая пробоподготовка; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

IMPROVEMENT OF SAMPLE PREPARATION IN ICP-AES ANALYSIS OF FERROALLOYS

© **Inna I. Chernikova***, **Kristina V. Tumneva**,
Tat'yana V. Bakaldina and **Tat'yana N. Ermolaeva**

Lipetsk State Technical University, 30 Moskovskaya st., Lipetsk, 398055, Russia; * e-mail: nsonslso@yandex.ru

Received February 15, 2019. Revised March 18, 2019. Accepted March 25, 2019.

A set of ICP-AES techniques has been developed for determination of rated elements: Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, and Zr in ferrotitanium; Ni, Fe, Cu, Co, and As in ferronickel; Si, Cr, and P in ferrochrome silicon; Zr, Si, Al, P, and Cu in zirconium ferrosilicon; Mn, Si, and P in manganese ferrosilicon. Combination of the multi-element ICP-AES method which allows precise determination of the elements in ferroalloys in a wide range of concentrations and microwave sample preparation in closed autoclaves which excludes the loss of the components to be determined provides the rapidity of the analysis procedure. The composition of solutions for opening samples of ferroalloys and temperature-time modes of microwave sample preparation in an autoclave are substantiated. Conditions for ICP-AES determination of the rated elements in ferroalloys are studied. Analytical lines of the elements to be determined free from significant spectral

overlaps are chosen. The dilution rates of the solutions are determined. The method of internal standard was used to improve the reproducibility of the analytical signal for Ti determination in ferrotitanium, Si and Cr in ferrochrome silicon, as well as all rated elements in manganese ferrosilicon and ferronickel. The spectrometer was calibrated using model solutions and solutions of standard samples added with the certified solutions of the elements to be determined. To determine Ti, Si, P, Al, Cu, V, and Zr in ferrotitanium; Ni, Fe, Cu, and Co in ferronickel; Si, Cr, and P in ferrochrome silicon; Zr, Si, Al, P, and Cu in zirconium ferrosilicon; Si and P in manganese ferrosilicon a multidimensional graduation by two analytical lines was used. The correctness of the determination was evaluated in analysis of standard samples of ferroalloys and comparative analysis of the obtained results with the data of standard methods: comparison of the variances according to the Fisher criterion did not reveal any significant difference between them, whereas the use of the modified Student test showed the absence of the systematic error.

Keywords: ferroalloys; ferrotitanium; ferronickel; ferrochrome silicon; zirconium ferrosilicon; manganese ferrosilicon; microwave sample preparation; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Введение

Для оценки соответствия качества выпускаемой металлургическими предприятиями продукции современным нормам и требованиям значительное внимание уделяется анализу вспомогательных материалов, в том числе ферросплавов (сплавов железа с одним или несколькими элементами), которые используют для легирования и раскисления различных видов сталей, сплавов и чугунов [1 – 3]. Кроме матричных компонентов, в ферросплавах нормируется содержание и примесных элементов, которые могут оказывать негативное влияние на качество и механические свойства получаемой продукции. Поэтому аналитический контроль химического состава ферросплавов является неотъемлемой частью технологической цепи металлургического производства.

В настоящее время для контроля качества ферросплавов ГОСТ и ТУ регламентированы классические одноэлементные методы титриметрии, гравиметрии, фотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [4 – 8]. Они требуют применения индивидуальной пробоподготовки при определении каждого элемента, что существенно увеличивает продолжительность и трудоемкость химического анализа. Так, суммарное время, затраченное на проведение анализа ферросплава, может достигать 18 дней. Поэтому для повышения экспрессности необходима разработка новых, многоэлементных методик анализа и совершенствование способов пробоподготовки.

Все чаще для анализа металлургических материалов, в том числе ферросплавов, применяют метод АЭС ИСП [9 – 12], позволяющий определять в одной пробе все нормируемые элементы в широком диапазоне концентраций с высокой прецизионностью и правильностью. Основной проблемой при проведении АЭС ИСП анализа неоднородных проб является необходимость количественного перевода всех элементов в раствор. В случае анализа микрогетерогенных проб ферросплавов трудностей вскрытия проб можно избежать, применяя автоклавную пробоподготов-

ку в условиях микроволнового нагрева [13, 14], что позволяет уменьшить продолжительность растворения проб, сократить количество применяемых реактивов и вредных выбросов в атмосферу, исключить вероятность потерь определяемых элементов в результате разбрызгивания растворов и образования летучих соединений.

Цель настоящей работы — разработка способов микроволновой подготовки проб ферротитана, ферроникеля, ферросиликоциркония, ферросиликохрома, ферросиликомарганца при анализе методом АЭС ИСП.

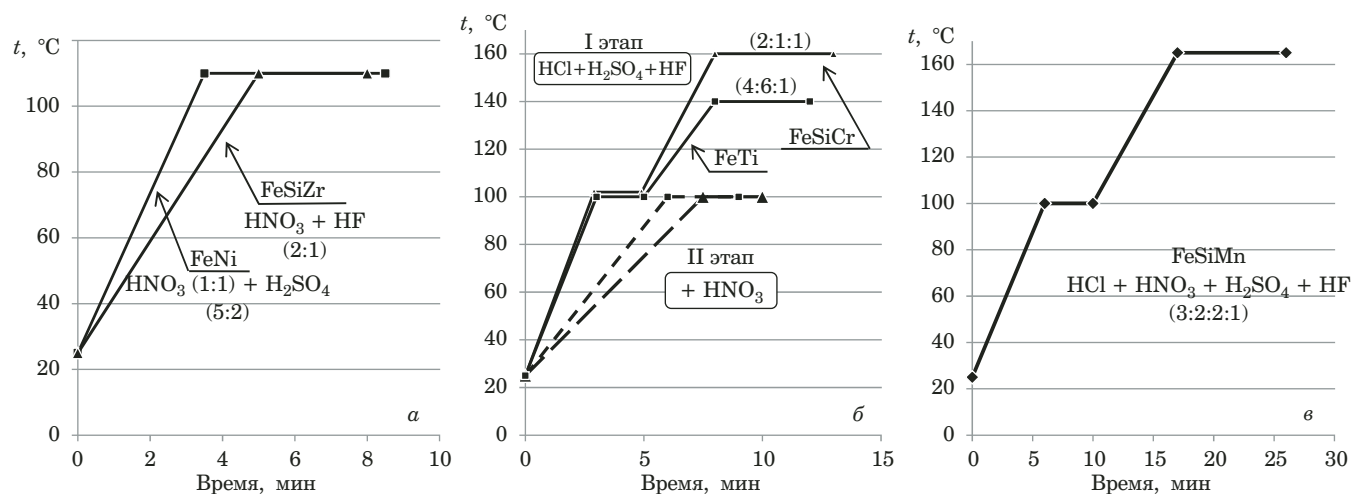
Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны ферротитан марок ФТи70С05, ФТи70С1; ферросиликохром марки ФСХ40; ферросиликомарганец марки FeMnSi18. Для контроля правильности разработанных методик применяли ГСО состава ферротитана типа ФТи70С1 Ф30в (ГСО 8023–94), типа ФТи35С8 Ф43 (ГСО 9048–2008); ферроникеля типа ферроникель маложелезистый Ф41 (ГСО 8695–2005); ферросиликоциркония типа ФСЦр45 Ф276 (ГСО 2183–93П); ферросиликохрома типа ФСХ48 Ф246 (ГСО 1131–85П); ферросиликомарганца типа MnC17 Ф23-1 (ГСО 10809–2016).

Разложение проб осуществляли в микроволновой системе SpeedWave four (Berghoff, Германия) с автоклавами DAK 100/4. Полноту разложения контролировали визуально, отмечая присутствие нерастворенного осадка или помутнение раствора. Для анализа использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, Великобритания), для контроля параметров процесса применяли персональный компьютер с операционной системой Windows 7 и программным обеспечением iTEVA.

Обсуждение результатов

Микроволновая подготовка проб ферросплавов в автоклаве. Выбор качественного и количе-



Температурно-временные режимы нагрева автоклава при разложении образцов: *а* — ферроникеля и ферросиликоциркония; *б* — ферротитана и ферросиликохрома; *в* — ферросиликомарганца

ственного состава кислотных смесей для разложения пробы массой $0,1000 \pm 0,0002$ г проводили с учетом химического состава ферросплава при нагреве автоклава в микроволновом поле мощностью 800 – 900 Вт. Для оптимизации режима повышения температуры исследовали условия ступенчатого нагрева с выдерживанием при промежуточных температурах в течение 2 – 4 мин для стабилизации давления внутри автоклава и исключения возможности разгерметизации. Полноту разложения контролировали визуально, отмечая присутствие нерастворенного осадка или помутнение раствора, и путем анализа СО методом АЭС ИСП.

Известно, что кислотные смеси для разложения ферросплавов должны содержать плавиковую кислоту, способствующую переводению в раствор не только кремния, но и труднорастворимых силицидов металлов, и азотную кислоту, выступающую в роли окислителя. В то же время растворение проб ферроникеля, не содержащих значительных количеств кремния и, как следствие, труднорастворимых силицидов, возможно при отсутствии плавиковой кислоты в реакционной смеси. Учитывая возможную пассивацию никеля в концентрированных кислотах, разложение образцов предложено осуществлять в смеси разбавленной азотной и серной кислот в соотношении 5:2. Включение в состав раствора высококипящей серной кислоты способствует снижению давления и, следовательно, вероятности разгерметизации автоклава при быстром одноступенчатом нагреве до 110°C со скоростью $25^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рисунок).

При разложении проб ферросиликоциркония применяли реакционную смесь, состоящую из двух кислот: $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ (2:1). Наличие большого количества плавиковой кислоты позволяет перевести в раствор основные элементы ферро-

сплава (цирконий и кремний) в виде фторидных комплексов, а присутствие азотной кислоты повышает интенсивность разложения труднорастворимых силицидов и карбидов, присутствующих в пробе. Вследствие активного взаимодействия компонентов образца с реакционной смесью для исключения разгерметизации автоклава при одноступенчатом нагреве до 110°C скорость подъема температуры составляла $17^\circ\text{C}/\text{мин}$, а суммарный объем смеси — 3 см^3 (см. рисунок, *а*).

Из-за присутствия в ферротитане значительных количеств Al, Mo, V и Si микроволновое разложение проб рекомендовано осуществлять в смеси соляной, серной, плавиковой и азотной кислот. Учитывая высокую растворимость титана в соляной кислоте, ее объем в реакционной смеси предложено увеличить по сравнению с количеством серной и плавиковой кислот. Кислотная смесь $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{HNO}_3$ (6:4:1:6) позволяет количественно перевести ферросплав в раствор. Однако за счет пассивации титана в азотной кислоте растворение целесообразно проводить в два этапа. На первом этапе образец растворяли в смеси $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ (4:6:1), исключая разгерметизацию автоклава, при двухступенчатом нагреве до 140°C . После растворения основной массы пробы в раствор вносили азотную кислоту и подвергали микроволновому нагреву до 100°C со скоростью $12,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (см. рисунок, *б*).

Поскольку хром также подвержен пассивации азотной кислотой, для вскрытия проб ферросиликохрома предложен двухстадийный нагрев. В составе реакционной смеси на первом этапе разложения увеличено содержание плавиковой кислоты вследствие присутствия в пробе значительных количеств кремния для исключения образования осадка кремниевой кислоты. Поскольку хром способен образовывать труднораствори-

мые силициды и карбиды, температура микроволнового разложения первого этапа повышена до 160 °С (см. рисунок, б).

Разложение проб ферросиликомарганца рекомендуется проводить в смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ (3:2:2:1), которая обеспечивает пол-

Таблица 1. Условия анализа ферросплавов методом АЭС ИСП

Элемент	Объект	λ_1 , нм	λ_2 , нм	Параметры градуировочной функции		Линейный динамический диапазон, % масс.
				$b \pm \Delta b$	$a \pm \Delta a$	
$I_{\text{элемента}} = C(b \pm \Delta b) + (a \pm \Delta a)$						
Si	FeSiZr	212,412	251,611	847 ± 5	—	20,0 – 50,0
	FeTi			2023 ± 8	383 ± 14	0,191 – 3,191
Al	FeSiZr	394,401	309,271	1863 ± 7	—	5,00 – 10,00
	FeTi	308,215	396,153	$23\,917 \pm 85$	—	2,00 – 13,76
P	FeSiZr	178,284	178,766	159 ± 6	—	0,03 – 0,07
	FeSiCr			83 ± 2	28 ± 4	0,01 – 0,05
	FeTi	178,284	177,495	94 ± 7	—	0,0036 – 0,1036
Cu	FeSiZr	324,754	224,700	4284 ± 12	—	1,00 – 2,00
	FeTi			$23\,303 \pm 57$	—	0,020 – 0,540
Sn	FeTi	189,989	—	122 ± 3	—	0,010 – 0,123
Mo		202,030	—	466 ± 4	—	0,112 – 2,46
Zr	FeSiZr	339,198	343,823	$16\,160 \pm 23$	—	30,0 – 60,0
	FeTi			$90\,955 \pm 94$	—	0,022 – 1,52
V	FeTi	310,230	292,464	$29\,956 \pm 74$	—	0,100 – 2,86
$I_{\text{элемента}}/I_{\text{вн. стандарта}} = C(b \pm \Delta b) + (a \pm \Delta a)$						
Ti	FeTi	334,941	337,280	$1,83 \pm 0,05$	—	20,0 – 76,2
Mn	FeSiMn	257,610	—	$9,3 \pm 0,2$	—	10,0 – 95,9
Si	FeSiMn	212,412	251,611	$0,21 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,05$	0,61 – 45,0
	FeSiCr	212,412	251,611	$0,124 \pm 0,005$	—	10,0 – 55,00
P	FeSiMn	177,495	178,284	$0,18 \pm 0,04$	$0,002 \pm 0,001$	0,053 – 0,50
Cr	FeSiCr	205,552	206,149	$0,250 \pm 0,009$	—	20,0 – 50,0
Ni	FeNi	231,604	341,473	$0,040 \pm 0,007$	—	75,0 – 97,0
Fe		238,204	259,837	$0,083 \pm 0,008$	—	2,00 – 8,00
Cu		324,754	327,396	$0,316 \pm 0,009$	$0,011 \pm 0,001$	0,10 – 0,80
Co		228,616	258,033	$0,065 \pm 0,003$	—	1,00 – 2,50
As		189,042	—	$0,032 \pm 0,002$	—	0,010 – 0,070

Таблица 2. Значения относительного стандартного отклонения s_r при выборе внутреннего стандарта ($n = 3$; $P = 0,95$)

Объект	Элемент	Внутренний стандарт					
		—		Cd		Y	
		λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
FeSiCr	Cr	0,003	0,002	0,0005	0,0004	0,0009	0,001
	Si	0,015	0,042	0,002	0,002	0,007	0,010
	P	0,0001	0,0003	0,006	0,073	0,016	0,026
FeSiZr	Zr	0,003	0,003	0,010	0,011	0,005	0,006
	Si	0,003	0,003	0,009	0,011	0,006	0,006
FeNi	Ni	2,72	5,48	0,0007	0,0017	0,0001	0,0002
	As		0,003		0,005		0,0001
FeTi	Ti	0,047	0,070	0,002	0,001	0,0006	0,0009
	P	0,0008	0,008	0,18	0,24	0,33	0,63
FeSiMn	Mn		0,030		0,002		0,018
	P	0,067	0,063	0,001	0,001	0,002	0,003

ное разложение образца при двухступенчатом нагреве автоклава до 165 °С. Использование в реакционной смеси серной кислоты позволяет осуществлять нагрев на первой стадии со скоростью 13 °С/мин, однако бурное газообразование приводит к уменьшению скорости подъема температуры на второй стадии до 10 °С/мин для исключения разгерметизации автоклава (см. рисунок, в).

Исследование условий анализа ферросплавов методом АЭС ИСП. Для обеспечения прецизионности и правильности определения нормируемых элементов в ферросплавах методом АЭС ИСП значительное внимание уделяли выбору аналитических линий элементов, свободных от наложений, и установлению степени разбавления растворов. Отсутствие значимых спектральных наложений выявляли при анализе водных растворов, содержащих минимальную концентрацию определяемого элемента и максимальную концентрацию матричных и сопутствующих элементов (табл. 1).

Так, при определении меди в ферроникеле предложено использовать аналитические линии Cu I 324,754 и Cu I 327,396 нм, свободные от значимых наложений. Однако определение меди в ферросиликоцирконии по линии Cu I 327,396 нм невозможно из-за значимых наложений линий макрокомпонента — циркония (Zr II 327,305 нм).

Надежному определению железа по аналитическим линиям Fe II 240,488 и Fe I 217,809 нм в ферроникеле мешают наложения линий никеля (Ni II 240,517 и Ni II 217,736 нм), присутствующего в образцах в значительном количестве (~90 %), поэтому для анализа использовали наиболее интенсивные линии Fe II 238,204 и Fe II 259,837 нм, свободные от наложений. При анализе ферросиликоциркония отмечены значимые спектральные наложения линии Zr II 396,217 нм на Al I 396,152 нм, поэтому для определения алюминия использовали линии Al I 396,152 и Al I 396,152 нм.

Для градуировки спектрометра в регламентированных ГОСТ диапазонах концентраций элементов использовали модельные растворы и растворы стандартных образцов, в которые дополнительно вводили добавки аттестованных растворов определяемых элементов. Проверка значимости параметров градуировочных функций показала, что коэффициентом a в большинстве случаев можно пренебречь и в дальнейшем проводить градуировку по одному образцу сравнения (см. табл. 1).

При построении градуировочных графиков для определения некоторых элементов в ферросплавах использовали суммарные значения интенсивностей двух аналитических линий (λ_1 и λ_2). Данный прием применяли для увеличения коэффициентов корреляции градуировочных за-

висимостей. Для повышения воспроизводимости аналитического сигнала также была изучена возможность применения метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовали иттрий и кадмий. Внутренний стандарт выбирали исходя из минимального значения s_r при анализе

Таблица 3. Результаты анализа ГСО ферросплавов ($n = 11$; $P = 0,95$)

ГСО	Элемент	Содержание, % масс.		s_r	$t_{\text{эксп}}$
		аттестованное	найденное		
Ферротитан					
Ф30в	Ti	70,0	70,1 ± 0,2	0,003	1,38
	Si	0,40	0,39 ± 0,01	0,04	2,10
	Al	3,63	3,64 ± 0,02	0,006	1,41
	P	0,0044	0,0043 ± 0,0002	0,05	1,48
	Cu	0,113	0,115 ± 0,004	0,05	1,12
	V	0,56	0,55 ± 0,01	0,03	2,14
	Mo	0,92	0,93 ± 0,01	0,02	2,00
	Sn	0,100	0,098 ± 0,002	0,03	2,19
	Zr	0,397	0,398 ± 0,002	0,008	1,09
Ф43	Ti	31,9	32,0 ± 0,1	0,005	2,13
	Si	2,50	2,48 ± 0,03	0,02	1,59
	Al	11,11	11,01 ± 0,11	0,02	1,42
	P	0,038	0,037 ± 0,001	0,04	1,96
	Cu	0,336	0,334 ± 0,007	0,03	1,64
	V	0,152	0,153 ± 0,003	0,03	0,73
	Sn	0,013	0,013 ± 0,001	0,04	0,64
	Zr	0,059	0,058 ± 0,002	0,04	1,33
	Ферроникель				
Ф41	Ni	91,4	91,2 ± 0,3	0,005	1,54
	Fe	5,68	5,71 ± 0,05	0,01	1,27
	Cu	0,47	0,48 ± 0,02	0,05	1,42
	Co	2,04	2,03 ± 0,01	0,008	2,06
	As	0,058	0,057 ± 0,001	0,03	2,13
Ферросиликохром					
Ф246	Si	49,9	49,8 ± 0,2	0,006	1,12
	Cr	29,18	29,23 ± 0,07	0,004	1,59
	P	0,027	0,026 ± 0,001	0,07	1,90
Ферросиликоцирконий					
Ф276	Zr	51,5	51,4 ± 0,2	0,006	1,16
	Si	26,1	26,0 ± 0,2	0,01	1,20
	Al	7,48	7,47 ± 0,01	0,002	2,00
	P	0,044	0,043 ± 0,001	0,04	1,91
	Cu	1,47	1,48 ± 0,01	0,01	1,85
Ферросиликомарганец					
Ф23-1	Mn	67,53	67,61 ± 0,13	0,003	2,04
	Si	21,18	21,24 ± 0,20	0,01	0,99
	P	0,235	0,231 ± 0,009	0,06	1,47

ГСО методом АЭС ИСП (табл. 2). Так, при определении Cr и Si в ферросиликохроме и Mn, Si, P в ферросиликомарганце более воспроизводимые результаты получены для кадмия; а при определении Ti в ферротитане, а также всех нормируемых элементов в ферроникеле рекомендовано использовать иттрий. В то же время лучшие результаты при определении примесных элементов в ферросиликохроме и ферротитане, а также всех нормируемых элементов в ферросиликоцирконии получены при измерении абсолютных интенсивностей аналитических линий.

Правильность результатов определения элементов оценивали путем анализа ГСО исследуемых ферросплавов (табл. 3).

Показано отсутствие систематической погрешности между концентрациями компонентов, установленными методом АЭС ИСП после микроволновой пробоподготовки, и аттестованными

значениями ГСО по критерию Стьюдента ($t_{\text{эсп}} < t_{\text{табл}} = 2,23$).

Методики апробированы при анализе производственных образцов ферротитана марок ФТн70С05, ФТн70С1; ферросиликохрома марки ФСХ40; ферросиликомарганца марки FeMnSi18. Результаты определения нормируемых элементов по разработанным методикам сопоставлены с данными, полученными стандартными методами (табл. 4).

Сравнение дисперсий результатов анализа исследуемых проб ферросплавов не выявило значимых расхождений между ними, что свидетельствует о принадлежности результатов одной генеральной совокупности ($F_{\text{табл}} = 2,98 > F_{\text{эсп}}$), а применение модифицированного теста Стьюдента показало отсутствие систематической погрешности и подтвердило правильность определения компонентов по разработанным методи-

Таблица 4. Результаты определения компонентов в ферросплавах по стандартным и разработанным методикам ($n = 11$; $P = 0,95$)

Образец	Компонент	Стандартный метод*		АЭС ИСП		$t_{\text{эксп}}$	$F_{\text{эксп}}$
		$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r		
Ферротитан							
ФТн70С05	Ti	73,5 ± 0,1	0,002	73,7 ± 0,2	0,003	1,83	1,81
	Si	0,20 ± 0,01	0,05	0,19 ± 0,01	0,05	1,31	1,68
	Cu	0,039 ± 0,001	0,04	0,038 ± 0,001	0,04	1,49	1,81
	Mo	0,43 ± 0,01	0,04	0,45 ± 0,01	0,04	1,19	1,99
	V	0,46 ± 0,01	0,04	0,44 ± 0,02	0,04	1,81	1,91
	Sn	0,028 ± 0,001	0,03	0,029 ± 0,001	0,03	1,00	1,71
	Zr	0,108 ± 0,002	0,02	0,110 ± 0,002	0,03	2,01	1,60
ФТн70С1	Ti	69,7 ± 0,2	0,003	69,5 ± 0,2	0,004	1,59	1,61
	Si	0,40 ± 0,01	0,04	0,38 ± 0,01	0,04	1,19	1,99
	P	0,030 ± 0,001	0,04	0,029 ± 0,001	0,05	1,97	1,44
	Al	3,62 ± 0,02	0,008	3,60 ± 0,02	0,03	1,06	1,72
	Cu	0,122 ± 0,001	0,02	0,120 ± 0,001	0,02	1,14	1,91
	Mo	0,60 ± 0,01	0,02	0,62 ± 0,01	0,02	1,10	2,08
	V	1,03 ± 0,02	0,03	1,05 ± 0,02	0,03	1,13	1,40
	Sn	0,064 ± 0,001	0,02	0,063 ± 0,001	0,02	1,65	1,98
	Zr	0,103 ± 0,002	0,03	0,105 ± 0,002	0,04	1,22	1,04
Ферросиликохром							
ФСХ40	Si	35,2 ± 0,1	0,004	35,0 ± 0,1	0,005	1,25	1,95
	Cr	40,43 ± 0,12	0,004	40,55 ± 0,08	0,003	2,36	1,85
	P	0,040 ± 0,001	0,05	0,039 ± 0,001	0,04	1,83	1,36
Ферросиликомарганец							
FeMnSi18	Mn	74,5 ± 0,14	0,002	74,6 ± 0,11	0,002	1,65	1,30
	Si	18,6 ± 0,13	0,01	18,4 ± 0,15	0,01	1,33	1,73
	P	0,31 ± 0,02	0,08	0,30 ± 0,01	0,06	1,60	1,15

Примечание. Анализ ферротитана проводили по ГОСТ 14250, ферросиликохрома — по ГОСТ 13201, ферросиликомарганца — по ГОСТ 16591.

кам ($t_{\text{табл}} = 2,23 > t_{\text{экср}}$). Относительное стандартное отклонение при определении элементов по разработанным методикам, как правило, не превышает соответствующих значений для стандартных методов анализа, что свидетельствует о высокой прецизионности полученных результатов.

Кроме того, разработанные методики АЭС ИСП анализа ферросплавов позволяют в 7–18 раз сократить продолжительность анализа, уменьшить расход применяемых реактивов, а также определить все нормируемые элементы из одной навески образца (0,1 г).

Заключение

Таким образом, разработан комплекс методик определения Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr в ферротитане; Ni, Fe, Cu, Co, As в ферроникеле; Si, Cr, P в ферросиликохроме; Zr, Si, Al, P, Cu в ферросиликоцирконии; Mn, Si, P в ферросиликомарганце методом АЭС ИСП после микроволнового разложения образцов в автоклаве. Правильность определения элементов в ферросплавах подтверждена с помощью анализа стандартных образцов и путем сопоставления результатов анализа с данными, полученными стандартными методами. Разработанные методики характеризуются высокой прецизионностью, позволяют значительно повысить экспрессность анализа и сократить перечень применяемых реактивов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мизин В. Г. Ферросплавы: справочник. — М.: Металлургия, 1992. — 413 с.
2. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов. — М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. С. 18.
3. Резник И. Д., Ермаков Г. П., Шнеерсон Я. М. Никель. Т. 2. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд. — М.: ООО «Наука и технология», 2001. — 486 с.
4. ГОСТ 17001.4–86. Ферросиликоцирконий. Методы определения циркония. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 8 с.
5. ГОСТ 17001.5–86. Ферросиликоцирконий. Методы определения фосфора. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 8 с.
6. ГОСТ 17001.7–86. Ферросиликоцирконий. Методы определения меди. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 6 с.
7. ГОСТ 17001.6–86. Ферросиликоцирконий. Метод определения кремния. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 3 с.
8. ГОСТ 17001.8–86. Ферросиликоцирконий. Метод определения алюминия. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 5 с.
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. Тормышева Е. А., Мелихова Е. В., Ермолаева Т. Н. Анализ огнеупорных материалов металлургического назначения методом АЭС ИСП / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 5. С. 6–9.
11. Спирина С. В., Гриценко Н. Н., Снежко Е. А. и др. Применение метода эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для анализа химического состава ферросплавов, флюсов, шлаков, шламов и пылей / Экология и

промышленность. Экологический мониторинг. Метрология. Стандартизация и сертификация. 2013. № 4. С. 88–94.

12. Неробеева И. В., Ермолаева Т. Н. Определение бора в высокоглиноземистом полупродукте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 3–6.
13. Черникова И. И., Томилина Е. А., Кукина В. А., Ермолаева Т. Н. Оптимизация условий микроволновой пробоподготовки в анализе феррованадия и феррониобия методом АЭС-ИСП / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 12–17.
14. 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.

REFERENCES

1. Mizin V. G. Ferroalloys: handbook. — Moscow: Metallurgiya, 1992. — 413 p. [in Russian].
2. Gasik M. I., Lyakishev N. P. Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys: textbook for universities. — Moscow: SP Intermet Inzhiniring, 1999. P. 18 [in Russian].
3. Reznik I. D., Ermakov G. P., Shneerson Ya. M. Nickel. Vol. 2. Oxidized nickel ores. Characteristic of ores. Pyrometallurgy and hydrometallurgy of oxidized nickel ores. — Moscow: JSC "Nauka i tekhnologiya", 2001. — 486 p. [in Russian].
4. RF State Standard GOST 17001.4–86. Ferrosilicocirconium. Methods for determination of zirconium. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 8 p. [in Russian].
5. RF State Standard GOST 17001.5–86. Ferrosilicocirconium. Methods for determination of phosphorus. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 8 p. [in Russian].
6. RF State Standard GOST 17001.7–86. Ferrosilicocirconium. Methods for determination of cuprum. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 6 p. [in Russian].
7. RF State Standard GOST 17001.6–86. Ferrosilicocirconium. Method for determination of silicon. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 3 p. [in Russian].
8. RF State Standard GOST 17001.8–86. Ferrosilicocirconium. Method for determination of aluminum. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 5 p. [in Russian].
9. Yakubenko E. V., Vojtkova Z. A., Chernikova I. I., 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 / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 51. N 1. P 1370–1374 [in Russian].
10. Tormysheva E. A., Melihova E. V., Ermolaeva T. N. Analysis of refractory materials of metallurgical designation by the method of ICP-AES / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 5. P 6–9 [In Russian].
11. Spirina S. V., Gricenko N. N., Snezhko E. A., et al. Application of the method of emission spectrometry with inductively coupled plasma for the analysis of the chemical composition of ferroalloys, fluxes, slags, sludges and dusts / Ékol. Promyshl. Ékol. Monit. Metrol. Standartiz. Sertif. 2013. N 4. P 88–94 [in Russian].
12. Nerobeeva I. V., Ermolaeva T. N. Determination of boron in high-alumina intermediate by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 5. P 3–6 [in Russian].
13. Chernikova I. I., Tomilina E. A., Kukina V. A., Ermolaeva T. N. Optimization of the conditions of microwave sample preparation in the analysis of ferrovandium and ferrowniobium by the method of ICP-AES / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 2. P 12–17 [in Russian].
14. Chernikova I. I., Ostrouhova U. A., Ermolaeva T. N. Microwave sample preparation in analysis of ferrotungsten, silicocalcium and ferrobora by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 2. P 11–17 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-18-27>

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

© Керим Аваз оглы Кулиев*, Наиля Аллахверди кызы Вердизаде

Азербайджанский государственный педагогический университет, Азербайджан, 1000, г. Баку, ул. Уз. Гаджибекова, 68;

*e-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru*Статья поступила 13 июня 2018 г. Поступила после доработки 16 января 2019 г.**Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Разработаны простые, селективные и высокочувствительные экстракционно-фотометрические методики определения Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni с использованием в качестве комплексообразующих реагентов димеркаптофенолов (ДФ) и гидрофобных аминов (Ам) — ароматических, гетероциклических и гидроксилсодержащих. Найдены оптимальные условия образования и экстракции разнолигандных комплексов ионов металлов (РЛК): оптимальное значение pH лежит в интервале от 3,0 до 8,1; в качестве экстрагента использован хлороформ (степень извлечения — 98,4 – 99,6 %); значения концентраций ДФ и Ам составляют $(0,6 - 0,8) \cdot 10^{-3}$ и $(0,8 - 1,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции — больше месяца. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании ионов металлов с ДФ и Ам наблюдается при 464 – 630 нм [$\epsilon_k = (1,82 - 4,40) \cdot 10^4$]. Строение РЛК исследовали методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Сравнение аналитических возможностей изученных реагентов показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшается в ряду: 2,6-димеркапто-*трет*-бутилфенол (ДМБФ) — 2,6-димеркапто-4-пропилфенол (ДМПФ) — 2,6-димеркапто-4-этилфенол (ДМЭФ) — 2,6-димеркапто-4-метилфенол (ДММФ) — 2,6-димеркаптофенол (ДФ). Изучено мешающее влияние различных ионов на результаты определения, которое устраняли изменением pH среды, применением маскирующих веществ и экстракции. Предложенные методики были успешно применены для определения следовых количеств Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni в различных образцах почв (дерново-подзолистых песчаных и супесчаных, дерново-подзолистых суглинистых и глинистых, серых лесных, черноземов, каштановых и речных) с пределами определения 27 – 43 нг/см³.

Ключевые слова: экстракционно-фотометрические методы; хлороформ; димеркаптофенолы; тяжелые металлы.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF HEAVY METALS IN SOILS

© Kerim A. Kuliev*, Nailya A. Verdizadeh

Azerbaijan State Pedagogical University, 68 Uz. Gadzibekov st., 1000 Baku, Azerbaijan; *e-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru*Received June 13, 2018. Revised January 16, 2019. Accepted February 25, 2019.*

Simple, selective and highly sensitive extraction-photometric methods for determination of Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, and Ni are developed using dimercaptophenols (DF) and hydrophobic amines (Am) (2,6-dimercaptophenol(DMP), 2,6-dimercapto-4-methylphenol(DMMP), 2,6-dimercapto-4-ethylphenol(DMEP), 2,6-dimercapto-4-propylphenol(DMPP), and 2,6-dimercapto-4-tertbutylphenol(DMBP)) as complexing reagents. Optimal conditions for formation and extraction of heteroligand compounds (HLC) are specified and the ratios of the components in the complexes are determined. The optimum pH value providing maximum and constant optical density ranges within 3.0 – 8.1, chloroform (extraction ratio: 98.4 – 99.6%) being used as an extractant. Optimal concentrations of DP and Am are $(0.6 - 0.8) \times 10^{-3}$ and $(0.8 - 1.2) \times 10^{-3}$ mol/liter, respectively. HLC are stable and do not decompose for three days in aqueous and organic solvents, and after extraction for more than a month. The maximum analytical signal for M(II) complexing with DP and Am is observed at 464 – 630 nm ($\epsilon_k = 1.82 - 4.40 \times 10^4$). The structure of the HLC was studied using thermogravimetry and IR-spectroscopy. Comparison of the analytical capabilities of the studied reagents showed that the contrast and sensitivity of the reaction decreases in the series DMBP — DMPP — DMEP — DMMP — DMP. The interfering impact of ions can be eliminated through changing pH of the medium, masking substances and extraction. The limits of photometric detection and quantitative determination of M (II) in the form of HLC were calculated using calibration graphs. The developed procedures have been successfully used in determination of the trace amounts of Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni in different soils: sod-podzolic sandy and sandy-loamy, sod-podzolic loamy and clayey, gray forest, black soils, chestnut and river (soil of river floodplains) soils. The determination limits range within 27 – 43 ng/cm³.

Keywords: extraction-photometric methods; chloroform; dimercaptophenols; heavy metals.

Введение

В связи с развитием химического производства, металлургической и других видов промышленности, а также ростом количества техногенных отходов контроль содержания тяжелых металлов в окружающей среде, в частности, в почвах, становится все более актуальным. В связи с несовершенными системами очистки тяжелые металлы попадают в почву, что негативно влияет на ее плодородие и качество сельскохозяйственной продукции. Восстановление биологической продуктивности почв, загрязненных тяжелыми металлами, — одна из наиболее сложных проблем охраны биосферозов.

Почва является основной средой, в которую попадают тяжелые металлы, в том числе из атмосферы и водной среды. Она же служит источником вторичного загрязнения приземного воздуха и вод, попадающих из нее в мировой океан. Продолжительность пребывания загрязняющих компонентов в почве гораздо выше, чем в других частях биосферы, что приводит к изменению состава и свойств почвы как динамической системы и в конечном итоге вызывает нарушение равновесия экологических процессов. Из почвы тяжелые металлы усваиваются растениями, которые затем попадают в пищу [1 – 3]. В связи с этим необходимо, чтобы содержание тяжелых металлов в объектах окружающей среды не превышало предельно допустимых значений, в целях контроля и регулирования процессов накопления, миграции и аккумуляции тяжелых металлов в пищевых продуктах [1, 3 – 5].

Для определения тяжелых металлов в различных природных объектах предложены фотометрические, спектрофотометрические, экстракционно-фотометрические и др. методы [6 – 36]. Данные по концентрации микроэлементов в почвах Азербайджана весьма ограничены.

Цель нашей работы — разработка экстракционно-фотометрических методик определения некоторых тяжелых металлов (Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni) в почвах. Для этого использовали разнолигандные комплексы (РЛК) ионов металлов с ДФ и Ам — анилином (Ан), N-метиланилином (мАн), N,N-диметиланилином (дАн), дифенилгуанидином (ДФГ), фенантролином (Фен), батофенантролином (БФен), дипиридиллом (Дип), o-аминопиридином (o-АмП), o-фенилендиамином (o-ФДА), 2(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенолом (АФ₁), 2(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенолом (АФ₂), 2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенолом (АФ₃), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенолом (АФ₄) и 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенолом (АФ₅). Во всех объектах ионы металлов определяли без предварительного отделения от сопутствующих элемен-

тов, что сокращает время анализа и делает его экспрессным.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны дерново-подзолистые песчаные, супесчаные, суглинистые и глинистые почвы, а также серые лесные, каштановые, речные (почвы речных пойм) почвы и черноземы Исмаиллинского района Азербайджана. Ртуть и ванадий также определяли в морских почвах прикаспийской зоны и промышленных почвах.

Для приготовления исходного раствора (1 мг/мл) Cu (II) 3,9296 г свежеперекристаллизованного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде, добавляли 2 капли концентрированной серной кислоты и доводили объем раствора водой до 1 л [37]. Концентрацию раствора устанавливали йодометрически.

Стандартный раствор (1 мг/мл) Hg (II) готовили растворением навески HgSO_4 в 1 М H_2SO_4 . Титр определяли по методу [37].

Исходный раствор ($1,96 \cdot 10^{-2}$ моль/л) V (IV) готовили из химически чистой соли $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Концентрацию раствора V (IV) устанавливали титрованием раствором перманганата калия [12].

Стандартный раствор (1 мг/л) Mn (II) готовили растворением безводного MnSO_4 в воде, содержащей 1 мл конц. H_2SO_4 , и доводили объем раствора водой до 1 л. Безводную соль получали из кристаллогидрата сульфата марганца (II) высушиванием при 150 °C и последующим прокаливанием при 400 °C [12].

Стандартный раствор Fe (III) (1 мг/мл) готовили растворением точной навески $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 5 мл конц. H_2SO_4 .

Стандартный раствор Fe (II) (1 мг/мл) был приготовлен растворением навески соли Мора в воде при подкислении 10 мл конц. H_2SO_4 . Содержание железа в растворе определяли титриметрически [37].

Исходный раствор (1 мг/мл) Co (II) готовили растворением точной навески $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 2 мл конц. H_2SO_4 , и доводили объем раствора водой до 1 л [37].

Стандартный раствор (1 мг/мл) Ni (II) готовили растворением точной навески $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 2 мл конц. H_2SO_4 [37].

Растворы Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных соответствующей кислотой непосредственно перед экспериментом.

В работе использовали 0,01 М растворы ДФ и Ам в хлороформе. ДФ очищали переосаждением из этанольных растворов добавлением воды и за-

тем перегонкой. В качестве экстрагента применяли очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов $\mu = 0,1$ поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 М растворы КОН и HCl, а также ацетатный буферный раствор. Все использованные реагенты имели квалификацию чда или хч.

Оптическую плотность органической фазы измеряли с помощью КФК-2. Спектрофотометрические исследования окрашенных реагентов проводили с использованием спектрофотометра Shimadzu 1240. Значение pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры регистрировали с использованием спектрофотометра Bruker. Процесс термоллиза соединений изучали с применением дериватографа Shimadzu TGA-50H на воздухе в интервале 20 – 1000 °С (скорость нагревания — 10 °С/мин).

Для контроля загрязнения поверхностно определяющимися веществами (нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы и др.) точечные пробы массой не более 200 г каждая отбирали послойно с глубины 0 – 5 и 5 – 20 см.

Обсуждение результатов

Комплексообразующие реагенты (ДМФ, ДММФ, ДМЭФ, ДМПФ и ДМБФ) представляют собой трехосновные слабые кислоты (H_3R) и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Реагенты синтезированы по известной методике [38] и охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [39, 40].

Как и другие серосодержащие реагенты, ДФ обладают восстановительными свойствами и участвуют в окислительно-восстановительных реакциях с ионами металлов: V (V) и Fe (III) восстанавливаются до V (IV) и Fe (II) соответственно.

Наиболее эффективными для быстрого извлечения Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co и Ni в виде РЛК являются хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. В данной работе мы использовали в качестве экстрагента хлороформ (степень извлечения — 98,4 – 99,6 %).

Оптимальные значения pH, при которых оптическая плотность максимальна и постоянна, лежат в интервале 3,0 – 8,1. При $pH \geq 9$ РЛК практически не экстрагируются, что, видимо, связано с возрастанием концентрации в водном растворе неэкстрагирующихся комплексов $[MR_2]^{4-}$ и $[MR_3]^{7-}$ за счет увеличения степени диссоциации H_3R по второй сульфгидрильной группе.

Для оптимальных образования и экстракции РЛК содержание ДФ и Ам должно составлять

$(0,6 - 0,8) \cdot 10^{-3}$ и $(0,8 - 1,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции — больше месяца. Оптическая плотность достигает максимального значения в течение 5 – 10 мин. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании ионов металлов с ДФ и Ам наблюдается при 464 – 630 нм $[\varepsilon_k = (1,82 - 4,40) \cdot 10^4]$.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [41]. Соотношение компонентов в РЛК М (II):ДФ:Ам = 1:2:2. Образование РЛК можно представить следующим образом: ионы М (II) при взаимодействии с двумя молекулами ДФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного амина. В случае АФ₄ и АФ₅ соотношение М (II):ДФ:Ам = 1:2:1. Эти АФ входят в состав комплекса в дважды протонированном виде. В случае Фен, БФен, Дип, о-АмП и о-ФДА образуются смешаннолигандные комплексы с соотношением реагирующих компонентов М (II):ДФ:Ам = 1:1:2 или 1:1:1, а в остальных случаях образуются внешнесферные РЛК.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой меди, марганца, железа, кобальта, никеля и ртути является M^{2+} , а ванадия — VO^{2+} [42]. При этом число протонов, вытесняемых ими из одной молекулы ДФ, оказалось равным 1. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 – 2560 cm^{-1} , наблюдаемой в ИК-спектре ДФ, и появление в спектре комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из групп –SH участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения при 3460 – 3445 cm^{-1} показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи с металлом. Обнаружение полос поглощения при 1370 cm^{-1} указывает на наличие координированного амина. В случае внешнесферных РЛК протонированному амину соответствует полоса поглощения при 2340 cm^{-1} [38, 39].

Термогравиметрическое исследование РЛК показало, что термическое разложение комплексов протекает в три стадии: при 60 – 120 °С улетучивается вода, при 440 – 520 °С разлагается Ам, а при 490 – 580 °С — ДФ. Конечным продуктом термоллиза комплексов является оксид металла. Проведенные расчеты [43] показали, что РЛК в органической фазе в условиях проведения реакции не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,04 - 1,15$).

Некоторые химико-аналитические характеристики РЛК М-ДФ-Ам наряду с рассчитанными значениями пределов определения элементов [44] представлены в табл. 1.

В целях оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения Cu, Hg, V, Mn, Fe, Co, Ni с ДФ и Ам изучено мешающее влияние посторонних ионов. Определению не мешают ионы щелочных, щелочноземельных металлов и РЗЭ. Мешающее влияние других ионов устраняли изменением pH среды, с помощью маскирующих веществ и применением экстракции. В качестве маскирующих агентов исследованы сульфосалициловая, винная, лимонная, щавелевая и аскорбиновая кислоты, ЭДТА, гидроксиламин, перекись водорода (до 0,2 г в 25 мл фотометрируемого раствора) и тиомочевина (до 2 г в 25 мл).

Сравнение аналитических возможностей исследованных реагентов и гидрофобных аминов показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшается в ряду ДМБФ – ДМПФ – ДМЭФ – ДММФ – ДМФ (см. табл. 1).

Результаты исследований образования и экстракции РЛК М-ДФ-Ам, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых мето-

дик экстракционно-фотометрического определения ионов тяжелых металлов в почвах.

Определение меди (II). Димеркаптофенолы образуют окрашенные комплексы не только с медью, но и с рядом других элементов, поэтому, чтобы определение было селективным, необходимо поддержание определенного значения pH.

Для извлечения доступных (кислоторастворимых) форм меди из некарбонатных дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO₃. Соотношение по массе между почвой и раствором — 1:10. Время экстракции составляет 1 ч при взбалтывании на ротаторе (либо необходимо настаивание в течение суток). Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают. Если исходная вытяжка сильно окрашена (торфяные или другие почвы с высоким содержанием органических веществ), то для разрушения органических компонентов 20 – 50 мл исследуемой почвенной вытяжки помещают в стакан из термостойкого стекла, добавляют 2 мл азотной кислоты (1:1) и 2 мл концентрированной перекиси во-

Таблица 1. Некоторые химико-аналитические характеристики РЛК М-ДФ-Ам

Соединение	pH _{опт}	λ, нм	Δλ, нм	ε · 10 ⁴	lg β	Линейный динамический диапазон, мкг/мл	Уравнение градуировочной зависимости	ПО, нг/см ³
[Cu(ДММФ)(Фен)]	6,7 – 7,9	630	356	3,45	11,62	0,5 – 16	0,019 + 0,0502x	29,0
[Cu(ДММФ)(БФен)]	6,6 – 8,1	635	361	4,37	11,94	0,5 – 19	0,042 + 0,0596x	28,4
[Cu(ДММФ)(Дип)]	6,5 – 7,9	629	355	3,28	11,47	0,5 – 16	0,046 + 0,0440x	28,7
[Cu(ДМЭФ)(Фен)]	6,3 – 7,5	635	359	3,70	10,82	0,6 – 17	0,011 + 0,0565x	28,7
[Hg(ДМФ) ₂](дАн) ₂	3,0 – 4,0	465	195	3,20	7,05	0,5 – 13	0,023 + 0,0138x	36
[Hg(ДММФ) ₂](мАн) ₂	3,2 – 4,2	464	190	3,20	10,21	0,5 – 14	0,039 + 0,0121x	43
[Hg(ДМБФ) ₂](мАн) ₂	3,4 – 4,3	466	186	3,75	10,55	0,3 – 17	0,043 + 0,0144x	33
[VO(ДМЭФ)(Фен)]	6,7 – 7,5	625	349	3,71	8,49	0,2 – 18	0,056 + 0,0674x	35
[VO(ДМЭФ)(БФен)]	6,9 – 7,6	615	339	3,84	8,62	0,4 – 16	0,053 + 0,0717x	31
[VO(ДМЭФ)(Дип)]	6,6 – 7,4	620	342	3,62	8,54	0,2 – 16	0,059 + 0,0651x	35
[VO(ДМБФ)(Фен)]	7,0 – 7,9	630	354	3,85	8,50	0,3 – 18	0,053 + 0,0715x	31
[Mn(ДМПФ) ₂](АФ ₁ H) ₂	5,6 – 6,5	474	196	3,65	11,5	0,4 – 19	0,014 + 0,065x	27
[Mn(ДМПФ) ₂](АФ ₂ H) ₂	5,6 – 6,6	474	196	3,69	11,6	0,4 – 18	0,082 + 0,059x	27
[Mn(ДМПФ) ₂](АФ ₃ H) ₂	5,7 – 6,7	475	197	3,72	11,8	0,2 – 20	0,083 + 0,061x	27
[Fe(ДМБФ)(Фен) ₂]	6,0 – 7,5	580	300	3,91	18,95	0,4 – 22	0,045 + 0,0652x	34
[Fe(ДМБФ)(БФен) ₂]	5,9 – 7,4	586	306	4,40	19,28	0,4 – 22	0,059 + 0,0726x	27
[Fe(ДМБФ)(Дип) ₂]	5,8 – 7,2	578	298	3,55	17,92	0,5 – 20	0,065 + 0,057x	34
[Co(ДМФ) ₂](АФ ₄ H) ₂	4,5 – 5,7	528	258	2,88	6,95	0,5 – 18	0,039 + 0,0254x	36
[Co(ДМФ) ₂](АФ ₅ H) ₂	4,6 – 5,8	530	260	2,97	7,12	0,5 – 18	0,062 + 0,0143x	34
[Co(ДМБФ) ₂](ДФГН) ₂	5,0 – 6,6	570	290	3,23	9,84	0,5 – 16	0,054 + 0,0274x	36
[Ni(ДММФ) ₂](АФ ₂ H) ₂	5,5 – 6,3	530	256	3,35	9,96	0,5 – 16	0,063 + 0,0279x	36
[Ni(ДММФ) ₂](АФ ₃ H) ₂	4,6 – 5,8	525	251	3,53	10,12	0,4 – 18	0,054 + 0,0306x	40
Ni(ДМЭФ)(о-АмРy) ₂	5,4 – 6,7	470	194	1,82	15,42	0,4 – 16	0,034 + 0,0158x	40
[Ni(ДМБФ)(о-ФДА) ₂]	5,5 – 6,8	478	198	2,16	14,89	0,5 – 15	0,032 + 0,0190x	39

дорода. Содержимое упаривают на водяной бане до влажных солей. Обработку остатка повторяют до тех пор, пока окраска не станет светло-желтой. Полученный остаток растворяют при нагревании в 10 мл разбавленной соляной кислоты, раствор переносят в делительную воронку и в аликвотных частях определяют медь по предложенным методикам (табл. 2).

ЭДТА, винную, лимонную и аскорбиновую кислоты нельзя использовать в качестве маскирующих веществ, так как они маскируют также и медь. Фторид-ионы не влияют на экстракцию меди при самих высоких допустимых концентрациях. В связи с этим в опытах по экстракционно-фотометрическому определению меди в водную фазу вводили 5 мл 1 М раствора KF.

Определение ртути (II). Навеску почвы 20 г разлагают в конической колбе, снабженной обратным холодильником, добавлением 5 – 7 мл конц. H_2SO_4 и избытка мелкокристаллического $KMnO_4$, который добавляют малыми порциями при перемешивании. Колбу нагревают до выделения паров SO_3 , затем охлаждают и добавляют через холодильник 25 мл воды. Избыток $KMnO_4$ и оксидов марганца удаляют добавлением 3 %-ного раствора H_2O_2 . Переводят раствор в мерную колбу на 50 мл и доводят его объем до метки водой. Аликвотную часть (1 мл) помещают в делительную воронку и определяют ртуть по разработанным методикам и известным дитизоновым методом (табл. 3).

Таблица 2. Результаты определения меди (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почвы	Реагент	$S_r, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	Рубеановая кислота	3,9	$8,14 \pm 0,33$
	ДММФ-Фен	3,8	$8,20 \pm 0,34$
	ДММФ-БФен	3,5	$8,25 \pm 0,30$
	ДММФ-Дип	2,8	$8,24 \pm 0,25$
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	Рубеановая кислота	3,5	$15,45 \pm 0,56$
	ДММФ-Фен	4,2	$15,48 \pm 0,68$
Серые лесные	Рубеановая кислота	3,0	$18,89 \pm 0,59$
	ДМЭФ + Фен	2,9	$18,96 \pm 0,58$
Черноземы	Рубеановая кислота	3,3	$25,12 \pm 0,87$
	ДМФ + Фен	3,2	$25,08 \pm 0,84$
Каштановые	Рубеановая кислота	4,3	$19,34 \pm 0,87$
	ДММФ-БФен	4,1	$19,42 \pm 0,84$
	ДМЭФ + Фен	4,2	$19,45 \pm 0,85$

Определение ванадия. Тонко растертую в агатовой ступке навеску (0,5 г) прокаливают в муфельной печи в течение 3 ч. По охлаждении плав растворяют смесью 16 мл конц. HF , 5 мл конц. HNO_3 и 15 мл конц. HCl в графитовой чашке при температуре 50 – 60 °С. Для удаления избытка фтороводорода три раза добавляют в раствор по 8 мл конц. HNO_3 и упаривают каждый раз до 5 – 6 мл. После этого раствор переводят в мерную колбу на 100 мл и доводят его объем до метки дистиллированной водой. В аликвотных частях раствора определяют ванадий по разработанным методикам. Алюминий маскируют 5 %-ным раствором малоновой кислоты. Мешающее влияние меди, железа, свинца, кобальта, никеля и некоторых других тяжелых металлов устраняют добавлением тиосульфат-иона.

Применение в качестве реагентов разбавленных растворов минеральных кислот не обеспечивает полного разложения пробы, но позволяет перевести в раствор основную часть соединений химических элементов техногенного происхождения.

Параллельно ванадий в почвах определяли 8-гидроксифинолиновым и формальдоксимным методами [12]. Результаты определения представлены в табл. 4.

Определение марганца. Для извлечения доступных (кислоторастворимых) форм марганца из некарбонатных дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO_3 . Массовое соотношение между почвой и раствором — 1:10, время экстракции составляет 1 ч при взбалтывании на ротаторе (либо необходимо настаивание в течение суток). Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают. Если исходная вытяжка

Таблица 3. Результаты определения ртути (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почвы	Реагент	$S_r, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	Дитизон	4,2	$0,065 \pm 0,003$
	ДМФ + дАн	3,5	$0,063 \pm 0,002$
	ДМБФ + мАн	3,7	$0,066 \pm 0,003$
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	Дитизон	3,5	$0,132 \pm 0,005$
	ДММФ + мАн	4,0	$0,135 \pm 0,006$
Серые лесные	Дитизон	3,0	$0,172 \pm 0,005$
	ДМБФ + мАн	2,8	$0,167 \pm 0,005$
Черноземы	Дитизон	3,3	$0,225 \pm 0,008$
	ДМФ + дАн	3,1	$0,221 \pm 0,007$
Каштановые	Дитизон	3,8	$0,172 \pm 0,007$
	ДММФ + мАн	3,7	$0,164 \pm 0,006$
	ДМБФ + мАн	3,6	$0,171 \pm 0,006$

сильно окрашена (торфяные или другие почвы с высоким содержанием органических веществ), то для разрушения органических компонентов 20 – 50 мл исследуемой почвенной вытяжки помещают в стакан из термостойкого стекла, добавляют 2 мл азотной кислоты (1:1) и 2 мл концентрированной перекиси водорода. Содержимое упаривают на водяной бане до влажных солей. Обработку остатка повторяют до тех пор, пока окраска не станет светло-желтой. Полученный остаток растворяют при нагревании в 10 мл разбавленной соляной кислоты, раствор переносят в делительную воронку. Добавляют 2 мл ортофосфорной кислоты ($\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$) для связывания окрашенных ионов железа, а также для предупреждения гидролиза солей, образуемых ионами марганца высшей валентности. Мешающее влияние Cu (II) , Ni (II) и Co (II) устраняют добавлением цианида натрия. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку и определяют марганец по разработанной методике (табл. 5).

Определение железа. Навеску почвы, тонко растертую в агатовой ступке (0,5 г), прокаливают в муфельной печи в течение 3 ч. После охлаждения навеску растворяют смесью 16 мл конц. HF , 5 мл конц. HNO_3 и 15 мл конц. HCl в графитовой чашке при температуре 50 – 60 °С. Для удаления избытка фтороводорода три раза добавляют в раствор по 8 мл конц. HNO_3 и выпаривают каждый раз до 5 – 6 мл. После этого раствор переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят его объем до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку, добавляют 1 М HCl

до получения pH 5 и 2,0 мл 0,01 М ДМБФ. После тщательного перемешивания прибавляют 2,2 мл 0,01 М Ам. Объем органической фазы доводят до 5 мл хлороформом, а общий объем — до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивают 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряют с использованием КФК-2 на длине волны 490 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 0,5 см. Содержание железа находят по градуировочному графику. Мешающее влияние Mn (II) , Co (II) , Ni (II) и Cd устраняют осаждением Fe (III) аммиаком. Результаты определения железа в почвах контролировали широкоприменимыми фотометрическими методами [12]. Полученные результаты представлены в табл. 6.

Определение кобальта. Навеску (1 – 2 г) тонко растертой почвы помещают в термостойкую широкогорлую колбу на 100 мл, ставят в холод-

Таблица 5. Результаты определения марганца (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почва	Реагент	$S_r, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Морская	8-Меркаптохинолин	4,7	275 ± 14
	ДМПФ + AF_1	4,2	269 ± 12
	ДМПФ + AF_2	3,9	278 ± 11
	ДМПФ + AF_3	3,7	276 ± 11
Плодородная	8-Меркаптохинолин	3,5	393 ± 14
	ДМПФ + AF_2	4,0	398 ± 17
Промышленная	8-Меркаптохинолин	4,0	528 ± 22
	ДМПФ + AF_3	3,8	525 ± 21
Речная	8-Меркаптохинолин	3,3	332 ± 12
	Mn-ДМПФ- AF_3	3,5	328 ± 12

Таблица 4. Результаты определения ванадия (мг/кг) в почвах (глубина разреза — 10 – 20 см, $n = 6$; $P = 0,95$)

Почва	Реагент	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Морская	8-Гидроксидхинолин	0,042	$(1,12 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$
	Формальдоксим	0,051	$(1,14 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$
	ДМЭФ + БФен	0,034	$(1,15 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
	ДМЭФ + Дип	0,032	$(1,12 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
Плодородная	ДМБФ + Фен	0,038	$(1,12 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
	8-Гидроксидхинолин	0,045	$(1,59 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$
	ДМЭФ + БФен	0,048	$(1,64 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$
	ДМБФ + Фен	0,044	$(1,63 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$
Промышленная	8-Гидроксидхинолин	0,037	$(2,39 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$
	ДМЭФ + БФен	0,035	$(2,42 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$
	ДМБФ + БФен	0,042	$(2,38 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$
Речная	8-Гидроксидхинолин	0,053	$(1,43 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$
	ДМЭФ + БФен	0,039	$(1,45 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$
	ДМБФ + Фен	0,042	$(1,39 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$

Таблица 6. Результаты определения железа (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почва	Реагент	$S_r, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Морская	Сульфосалициловая кислота	3,9	$(2,72 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$
	Роданид-ион	4,2	$(2,70 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$
	ДМБФ + Фен	3,5	$(2,68 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$
	ДМБФ + Дип	2,7	$(2,69 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$
Плодородная	Сульфосалициловая кислота	3,5	$(3,68 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$
	ДМБФ + Фен	4,0	$(3,64 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$
Промышленная	Сульфосалициловая кислота	3,0	$(5,10 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$
	ДМБФ + Дип	2,8	$(5,12 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$
Речная	Сульфосалициловая кислота	3,3	$(3,25 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$
	ДМБФ + БФен	3,1	$(3,30 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$

ную муфельную печь, повышают температуру до 450 – 500 °С и прокаливают не менее 3 ч. В охлажденную колбу с прокаленной почвой добавляют 5 мл конц. HNO_3 , 2 мл конц. H_2SO_4 , 2 мл H_2O_2 и осторожно нагревают на плитке до появления белых паров серного ангидрида, добавляют еще 3 – 4 раза концентрированную азотную кислоту и пергидроль, выпаривая каждый раз до появления паров; затем добавляют еще 0,5 мл конц. H_2SO_4 и 3 мл конц. HNO_3 и выпаривают досуха. После этого вносят 2 мл HClO_4 и выпаривают досуха, а затем дважды добавляют по 5 мл дистиллированной воды и выпаривают досуха для разрушения нитрозилсерной кислоты и удаления следов всех кислот. Остаток после разложения почвы смачивают не более 2 мл разбавленной HCl (1:1), растворяют в дистиллированной воде при нагревании и переносят в мерную колбу на 100 мл. Раствор охлаждают и доводят его объем до метки водой. Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку и определяют кобальт по разработанным методикам (табл. 7). При использовании 0,01 М раствора ЭДТА определению не мешают Ti (IV), V (IV), Nb (V), Ta (V), Mo (VI), Fe (III) и Ni (II).

Определение никеля. Для определения подвижных соединений никеля используют ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8. Массовое соотношение между почвой и раствором — 1:10, время взаимодействия — 1 ч при взбалтывании на ротаторе (либо настаивание в течение суток). Метод пригоден для некарбонатных и карбонатных почв. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают. Для извлечения

доступных (кислоторастворимых) форм никеля из некарбонатных дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO_3 . Отбирают аликвотную часть полученного раствора, переносят в делительную воронку и определяют никель по разработанным методикам (табл. 8). Мешающее влияние Zn , Cd , Pd (II), Co (II) и Cu (II) устраняют путем маскирования 0,5 %-ным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 мл), а Fe (III) — 3 %-ным раствором NaF (1 мл).

Выводы

1. Физико-химическими методами исследования комплексобразование Cu (II), Hg (II), V (IV), Mn (II), Fe (II, III), Co (II) и Ni (II) с различными димеркаптофенолами и гидрофобными аминами (ароматическими, гетероциклическими и гидроксилированными).

2. Извлечение комплексов ионов металлов с ДФ и Ам в органическую фазу максимально при pH 3,0 – 8,1. За одну экстракцию M (II) извлекается хлороформом в виде РЛК на 98,4 – 99,6 %. Оптимальными для образования и экстракции этих соединений являются значения концентрации реагентов $(0,6 - 0,8) \cdot 10^{-3}$ (ДФ) и $(0,8 - 1,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л (Ам).

3. Максимальный аналитический сигнал РЛК наблюдается на длине волны 464 – 630 нм.

4. На основании проведенных исследований разработаны методики экстракционно-фотометрического определения ионов тяжелых металлов в различных образцах почвы с пределами определения элементов 27 – 43 нг/см³.

Таблица 7. Результаты определения кобальта (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почвы	Реагент	$S_p, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	1-Нитрозо-2-нафтол	4,9	$3,20 \pm 0,16$
	ДМФ + AF_4	4,2	$3,33 \pm 0,15$
	ДМФ + AF_5	3,7	$3,20 \pm 0,12$
	ДМБФ + ДФГ	3,5	$3,15 \pm 0,12$
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	1-Нитрозо-2-нафтол	4,5	$9,89 \pm 0,47$
	ДМФ + AF_5	4,2	$9,95 \pm 0,44$
Серые лесные	1-Нитрозо-2-нафтол	3,0	$13,15 \pm 0,41$
	ДМФ + AF_5	2,9	$12,96 \pm 0,39$
Черноземы	1-Нитрозо-2-нафтол	3,7	$15,75 \pm 0,61$
	ДМБФ + ДФГ	3,5	$15,68 \pm 0,57$
Каштановые	1-Нитрозо-2-нафтол	4,7	$11,60 \pm 0,57$
	ДМФ + AF_5	4,5	$11,58 \pm 0,55$
	ДМБФ + ДФГ	4,2	$12,61 \pm 0,55$

Таблица 8. Результаты определения никеля (мг/кг) в почвах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Почвы	Реагент	$S_p, \%$	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	Диметилглиоксим	4,5	$5,87 \pm 0,27$
	8-Меркаптохинолин	4,2	$5,92 \pm 0,26$
	ДММФ + AF_2	4,3	$5,94 \pm 0,26$
	ДММФ + AF_3	2,8	$5,95 \pm 0,17$
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	Диметилглиоксим	4,7	$31,15 \pm 1,55$
	ДМЭФ + α -АмП	4,2	$31,20 \pm 1,40$
Серые лесные	Диметилглиоксим	4,0	$33,14 \pm 1,41$
	ДМЭФ + α -АмП	3,8	$32,96 \pm 1,35$
Черноземы	Диметилглиоксим	3,5	$43,23 \pm 1,65$
	ДМБФ + α -ФДА	3,9	$43,28 \pm 1,79$
Каштановые	Диметилглиоксим	4,4	$33,76 \pm 1,58$
	ДМБФ + α -ФДА	4,1	$33,81 \pm 1,47$
	ДМЭФ + α -АмП	3,9	$33,80 \pm 1,38$

ЛИТЕРАТУРА

- Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растения. — Новосибирск: Наука, 1991. — 151 с.
- Копелева Н. Е. Прогнозная модель миграции тяжелых металлов в агроландшафтах / Тезисы докл. Международного симпозиума «Тяжелые металлы в окружающей среде». Пущино, 1996. С. 146 – 147.
- Ковда В. А. Биогеохимия почвенного покрова. — М.: Наука, 1985. — 264 с.
- Водяницкий Ю. Н. Природные и техногенные соединения тяжелых металлов в почвах / Почвоведение. 2014. № 4. С. 420 – 432.
- Пименова Е. В., Леснов А. Е. Химические методы в агро-экологическом мониторинге почв: уч. пособие. — Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО Пермская ГСХА, 2008. — 145 с.
- Алиева А. А., Мамедова М. Ф., Чырагов Ф. М. Спектрофотометрическое определение железа (III) с бис-[2,3,4-тригидроксифенилазо]бензидином и гидрофобными аминами в виде разнолигандных комплексов / Вест. БГУ. 2006. № 2. С. 35 – 39.
- Буддакова Н. С., Корнев В. И., Кропачева Т. Н. Моделирование равновесий в водных растворах солей никеля (II) в присутствии 2,2'-дипиридила / Вест. Удмуртского ун-та. Физика. Химия. 2012. № 4. С. 75 – 81.
- Домина Г. А., Потапов А. С., Хлебников А. И., Цзидэ В. Синтез комплексов 1,3-бис(пиразол-1-ил)пропанов с ионами переходных металлов / Ползуновский вест. 2008. № 3. С. 11 – 13.
- Жаманбаева М. К., Абилова М. У., Мусабекова А. А., Шалдыбаева А. М. ИК-спектроскопическое исследование комплексов никеля с 2,2-дипиридилем и лимонной кислотой / Вест. КазНУ. Серия химическая. 2012. Т. 65. № 1. С. 58 – 61.
- Корнев В. И., Семенова М. Г., Меркулов Д. А. Однородно- и смешаннолигандные комплексы кобальта (II) и никеля (II) с нитрилотриуксусной кислотой и дикарбоновыми кислотами / Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 7. С. 527 – 534.
- Кулиев К. А., Вердизаде Н. А. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля (II) с 2,6-димеркапто-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами / Тезисы докладов Международного конгресса по химии гетероциклических соединений «Kost-2015». Москва, 2015. С. 457.
- Марченко З., Бальдежак М. К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. — 711 с.
- Нагиев Х. Д., Еспаиди Ф., Алиева Р. А. и др. Определение микроколичеств железа в фруктах / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 107 – 111.
- Kuliyev K. A., Verdizadeh N. A., Efendieva N. N., Shiraliev S. M. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium (IV, V) in natural samples using 2,6-dithiol-4-ethylphenol and phenantroline / Int. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 13. N 1. P. 151 – 167.
- Рустамов Н. Х., Алиева А. А., Агамалиева М. М. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) с ароматическими диаминами и динитробензоласалициловой кислотой / Журн. хим. проблем. 2003. № 2. С. 83 – 86.
- Рустамов Н. Х., Багбанлы С. И., Рустамова У. Н. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта (II) с ароматическими диаминами и 2,4-динитробензоласалицилатом / Азербайджанский хим. журн. 2013. № 4. С. 35 – 43.
- Рустамов Н. Х., Керимова А. А. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 5. С. 3 – 8.
- Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S., et al. Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction / Int. J. Pharm. Sci. Res. 2017. Vol. 8. N 9. P. 3709 – 3718.
- Салахова Ф. И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования кобальта с 1-окси-2-нафтойной кислотой и анилином / Азербайджанский хим. журн. 2011. № 4. С. 184 – 190.
- Самарина Т. О., Иванов В. М., Фигуровская В. Н. Оптические и цветометрические характеристики комплексов переходных металлов с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой в присутствии поверхностно-активных веществ / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 4. С. 364.
- Ramachandiraiah C., Kumar J. R., Reddy K. J., et al. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel (II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone / J. Environ. Manage. 2008. Vol. 88. N 4. P. 729 – 736.
- Rekha D., Kumar J. D., Jayaraj B., et al. Nickel (II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples / Bull. Korean Chem. Soc. 2007. Vol. 28. N 3. P. 373 – 378.
- Safavi A., Mir M., Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium / J. Anal. Lett. 2003. Vol. 36. N 3. P. 699 – 717.
- Sarma L. S., Kumar J. R., Reddy K. J., et al. Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel (II) in medicinal leaves, soil, industrial effluents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone / J. Trace Elements Med. Biol. 2008. Vol. 22. P. 285 – 295.
- Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Shahbaazi, Z., Jafari A. A. Extraction-spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and wastewater using 2-[(2-mercaptophenylimino)methyl]phenol / Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008. Vol. 22. N 3. P. 323 – 329.
- Sharp G. A., Soomro G. A. Spectrophotometric determination of cobalt (II) as complexes with brompirogallol red in micellar media / J. Chem. Soc. Pak. 2006. Vol. 22. N 5. P. 444 – 447.
- Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel / Talanta. 2005. Vol. 66. N 1. P. 40 – 44.
- Мареппамов А. М., Вердизаде Н. А., Кулиев К. А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и аминами / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 12. С. 1276 – 1281.
- Kuliev K. A., Verdizadeh N. A. Spectroscopic investigation of the complex formation of niobium using 2,6-dithiolphenol and aminophenols / Am. J. Anal. Chem. 2015. Vol. 6. N 9. P. 746 – 756.
- Мареппамов А. М. Вердизаде Н. А., Кулиев К. А. Изучение реакции комплексообразования меди (II) с 2,6-димеркаптофенолом и его производными в присутствии аминами / Вест. Санкт-Петербургского ун-та. Серия 4. 2016. Т. 3(61). № 2. С. 211 – 223.
- Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S. Spectrophotometric determination of cobalt (II) with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines / Am. J. Chem. 2016. Vol. 6. N 4. P. 95 – 103.
- Kuliev K. A., Aliev S. G., Suleymanova E. I. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium (IV, V) using dithiolphenols and hydrofobic amine / Int. J. Pharm. Sci. Res. 2018. Vol. 9. N 6. P. 2211 – 2220.
- Кулиев К. А. Димеркаптофенолы как аналитические реагенты для экстракционно-фотометрического определения железа (III) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 3. С. 17 – 24.
- Кулиев К. А., Сулейманова Г. С. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия в природных объектах / Вода: химия и экология. 2017. № 4. С. 77 – 85.
- Кулиев К. А., Вердизаде Н. А. Синтез и строение смешаннолигандных комплексов Fe, Co и Ni с димеркаптофенолами и гетероциклическими аминами / Изв. Саратовского ун-та. Серия Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17. № 3. С. 247 – 262.
- Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S. Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction / Int. J. Pharm. Sci. Res. 2017. N 9. P. 3709 – 3718.

37. Коростелев П. Т. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Изд-во АН СССР, 1964. — 401 с.
38. А. с. № 595304. 2,6-Димеркапто-4-*трет*-бутилфенол, как ингибитор окисления углеводородов / Фарзалиев В. М., Кулиев Ф. А., Джафарова Н. А. и др.; опубл. 28.02.78.
39. Анисимова Н. А. Идентификация органических соединений. — Горно-Алтайск: РИО Горно-Алтайского гос. ун-та, 2009. — 118 с.
40. Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. — М.: Высшая школа, 1984. — 336 с.
41. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — 432 с.
42. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами / Труды комиссии по аналит. химии АН СССР. Т. 17. — М.: Наука, 1969. С. 22 – 27.
43. Ахмедли М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Башпиров Э. А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталейнами / Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2007.
44. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). — М.: Высшая школа, 1991. С. 250.
14. Kuliyeв K. A., Verdizade N. A., Efendieva N. N., Shiraliyeva S. M. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium (IV, V) in natural samples using 2,6-dithiol-4-ethylphenol and phenantroline / Int. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 13. N 1. P. 151 – 167.
15. Rustamov N. Kh., Aliyeva A. A., Agamaliyeva M. M. Extraction-photometric determination of iron (III) with aromatic diamines and dinitrobenzenazosalicylic acid / Zh. Khim. Probl. 2003. N 2. P. 83 – 86 [in Russian].
16. Rustamov N. Kh., Bagbanly S. I., Rustamova U. N. Extraction-photometric determination of cobalt (II) with aromatic diamines and 2,4-dinitrobenzenazopyrocatechin / Azerb. Khim. Zh. 2013. N 4. P. 35 – 43 [in Russian].
17. Rustamov N. Kh., Keramova A. A. Extraction-photometric determination of iron (III) with heterocyclic diamines and azoxy derivatives of salicylic acid / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 5. P. 3 – 8 [in Russian].
18. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S., et al. Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction / Int. J. Pharm. Sci. Res. 2017. Vol. 8. N 9. P. 3709 – 3718.
19. Salakhova F. I. Spectrophotometric study of the complexation of cobalt with 1-hydroxy-2-naphthoic acid and aniline / Azerb. Khim. Zh. 2011. N 4. P. 184 – 190 [in Russian].
20. Samarina T. O., Ivanov V. M., Figurovskaya V. N. Optical and chromatography parameters of transition metal complexes with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid in the presence of surfactants / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 4. P. 321 – 329.
21. Ramachandriah C., Kumar J. R., Reddy K. J., et al. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel (II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone / J. Environ. Manage. 2008. Vol. 88. N 4. P. 729 – 736.
22. Rekha D., Kumar J. D., Jayaraj B., et al. Nickel (II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples / Bull. Korean Chem. Soc. 2007. Vol. 28. N 3. P. 373 – 378.
23. Safavi A., Mir M., Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium / J. Anal. Lett. 2003. Vol. 36. N 3. P. 699 – 717.
24. Sarma L. S., Kumar J. R., Reddy K. J., et al. Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel (II) in medicinal leaves, soil, industrial effluents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone / J. Trace Elements Med. Biol. 2008. Vol. 22. P. 285 – 295.
25. Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Shahbaazi, Z., Jafari A. A. Extraction-spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and wastewater using 2-[(2-mercaptophenylimino)methyl]phenol / Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008. Vol. 22. N 3. P. 323 – 329.
26. Sharp G. A., Soomro G. A. Spectrophotometric determination of cobalt (II) as complexes with brompirogallol red in micellar media / J. Chem. Soc. Pak. 2006. Vol. 22. N 5. P. 444 – 447.
27. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel / Talanta. 2005. Vol. 66. N 1. P. 40 – 44.
28. Magerramov A. M., Verdizade N. A., Kuliyeв K. A. Extraction-spectrophotometric determination of vanadium using 2,6-dithiol-4-*трет*-бутилфенол and aminophenols / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 12. P. 1159 – 1164.
29. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A. Spectroscopic investigation of the complex formation of niobium using 2,6-dithiolphenol and aminophenols / Am. J. Anal. Chem. 2015. Vol. 6. N 9. P. 746 – 756.
30. Magerramov A. M., Verdizade N. A., Kuliyeв K. A. Complex formation of copper (II) with 2,6-dimercaptophenol and its derivatives in the presence of aminophenols / Vestn. SPbU. Ser. 4. 2016. Vol. 3(61). N 2. P. 211 – 223 [in Russian].
31. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S. Spectrophotometric determination of cobalt (II) with 2,6-dithiolphe-

REFERENCES

- nol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines / *Am. J. Chem.* 2016. Vol. 6. N 4. P. 95 – 103.
32. **Kuliyev K. A., Aliev S. G., Suleymanova E. I.** Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium (IV, V) using dithiolphenols and hydrofobic amine / *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 2018. Vol. 9. N 6. P. 2211 – 2220.
33. **Kuliyev K. A.** Dimercaptophenols as analytical reagents for extraction-photometric determination of iron (III) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 3. P. 17 – 24 [in Russian].
34. **Kuliyev K. A., Suleymanova G. S.** Extraction-spectrophotometric determination of vanadium in environmental samples / *Voda: Khim. Ékol.* 2016. Vol. 82. N 8. P. 24 – 29 [in Russian].
35. **Kuliyev K. A., Verdizade N. A.** Synthesis and structure of mixed ligand complexes of Fe, Co and Ni with dimercaptophenols and heterocyclic amines / *Izv. Saratov. Univ. Ser. Khim. Biol. Ékol.* 2017. Vol. 17. N 3. P. 247 – 262 [in Russian].
36. **Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S.** Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction / *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 2017. N 9. P. 3709 – 3718.
37. **Korostelev P. T.** Preparation of solutions for chemical analytical work. — Moscow: Izd. AN SSSR, 1964. — 401 p. [in Russian].
38. USSR Inventor's certificate N 595304. 2,6-dimercapto-4-*tert*-butylphenol, as an inhibitor of hydrocarbon oxidation / Farzaliyev V. M., Kuliyev F. A., Dzhafarova N. A., et al.; Publ. 28.02.78 [in Russian].
39. **Anisimova N. A.** Identification of organic compounds. — Gorno-Altaysk: RIO Gorno-Altaysk. Gos. Univ., 2009. — 118 p. [in Russian].
40. **Ioffe B. V., Kostikov R. R., Razin V. V.** Physical methods for determining the structure of organic compounds. — Moscow: Vysshaya shkola, 1984. — 336 p. [in Russian].
41. **Bulatov M. I., Kalinkin I. P.** Practical guidance on photocolometric and spectrophotometric methods of analysis. — Leningrad: Khimiya, 1986. — 432 p. [in Russian].
42. **Nazarenko V. A.** Interaction of ions of polyvalent elements with organic reagents / *Proc. of the Commission on Analytical Chemistry of the Academy of Sciences of the USSR.* Vol. 17. — Moscow: Nauka, 1969. P. 22 – 27 [in Russian].
43. **Akhmedli M. K., Klygin A. E., Ivanova L. I., Bashirov E. A.** About the chemistry of the interaction of gallium ions with some sulfophthalenes / *Zh. Neorg. Khim.* 1974. Vol. 19. N 8. P. 2007 [in Russian].
44. **Dorokhova E. N., Prokhorova G. V.** Analytical chemistry (physical and chemical methods of analysis). — Moscow: Vysshaya shkola, 1991. P. 250 [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/10.26896/1028-6861-2019-85-5-28-32>

ФУНКЦИЯ ВЗАИМНЫХ РАЗОРИЕНТИРОВОК ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ

© **Александра Сергеевна Колянова^{1*}, Валерий Николаевич Яльцев²**

¹ Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр., 49;
*e-mail: sasha-kolianova@yandex.ru

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409, Москва, Каширское ш., 31.

*Статья поступила 4 октября 2018 г. Поступила после доработки 18 марта 2019 г.
Принята к публикации 20 марта 2019 г.*

Представлен упрощенный (по сравнению с методом гармоник) метод расчета функции распределения взаимных разориентировок для образцов кристаллов кубической сингонии, который применим для оценки наличия или отсутствия специальных границ в материалах. Исследовали образцы сплава системы Al – Mg – Si после механической и термической обработок (прокатки и рекристаллизационного отжига). Результаты расчета для каждого образца представлены в эйлеровском и угол – ось пространствах. Новизна метода заключается в возможности получения информации о границах зерен по данным рентгеновского текстурного анализа материала без использования электронной микроскопии. Расчет, включающий лишь математические операции над матрицами, проводили на основе полученной восстановлением из неполных полюсных фигур функции распределения ориентировок. Установили, что в деформированном образце специальные границы отсутствовали, в рекристаллизованном сплаве специальные границы были зафиксированы при $\Sigma = 23, 13$ и 17. К недостатку предлагаемого метода можно отнести отсутствие точных данных о границах зерен, поскольку при расчетах функции взаимных разориентировок необходимо учитывать все возможные ориентировки в поликристалле.

Ключевые слова: функция распределения ориентировок; функция взаимных разориентировок; рентгеновский анализ; решетки совпадения; кубическая сингония; алюминиевый сплав.

MISORIENTATION DISTRIBUTION FUNCTION FOR CUBIC CRYSTALS

© **Aleksandra S. Kolyanova^{1*}, Valerij N. Yaltsev²**

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Leninsky pr. 49, Moscow, 119334, Russia;
*e-mail: sasha-kolianova@yandex.ru

² National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe sh. 31, Moscow, 115409, Russia.

Received October 4, 2018. Revised March 18, 2019. Accepted March 20, 2019.

A calculation method for obtaining the misorientation distribution function (MDF) for cubic crystals which can be used to estimate the presence or absence of special boundaries in the materials is presented. The calculation was carried out for two samples of Al-Mg-Si alloy subjected to various mechanical and thermal treatments: the first sample is subjected to rolling; the second sample is subjected to recrystallization annealing. MDF is calculated for each sample; the results are presented in the Euler space and in the angle-axis space. The novelty of the method consists in the possibility of gaining data on the grain boundaries from X-ray texture analysis without using electron microscopy. A calculation involving only mathematical operations on matrices was performed on the basis of the orientation distribution function restored from incomplete pole figures. It is shown that no special boundaries are observed in the deformed sample, whereas in the recrystallized alloy, special boundaries are detected at $\Sigma = 23, 13$, and

17. The shortcoming of the proposed method can be attributed to the lack of accurate data on grain boundaries, since all possible orientation in the polycrystal should be taken into account in MDF calculation.

Keywords: orientation distribution function; misorientation distribution function; x-ray analysis; cubic crystal system; aluminum alloy.

Введение

При исследовании поликристаллических материалов помимо изучения текстуры — распределения ориентировок зерен относительно внешней системы координат — представляет интерес изучение так называемой текстуры взаимных разориентировок, т.е. распределения ориентировок зерен относительно друг друга. Такой анализ позволяет оценить наличие или отсутствие решеток совпадающих узлов и, соответственно, специальных границ, имеющих особую структуру и свойства [1].

Данные о взаимных разориентировках соседних зерен в настоящее время получают экспериментально с помощью дифракции обратно рассеянных электронов, но качественная оценка по специальным границам возможна на основе результатов рентгеновского текстурного анализа.

Цель работы — разработка метода получения функции распределения взаимных разориентировок (ФВР) для кубических образцов и его использование для оценки наличия или отсутствия специальных границ в материалах.

Методика исследования

Теоретические предпосылки, на которых основана предлагаемая методика [2 – 6], заключаются в возможности описания разориентировок между двумя зернами в кристалле с помощью матрицы взаимной разориентировки, определяемой следующим образом:

$$\Delta \mathbf{g} = \mathbf{g}_B \mathbf{g}_A^{-1}, \quad (1)$$

где $\mathbf{g}_A$ и $\mathbf{g}_B$ — ориентационные матрицы для зерен A и B ; отметим, что $\mathbf{g}_A^{-1} = \mathbf{g}_A^T$.

Для описания текстуры взаимных разориентировок используют ФВР, аналогичную функции распределения ориентировок (ФРО) в текстурном анализе и обозначаемую $f(\Delta \mathbf{g})$.

Долю площади, занимаемой разориентировками, лежащими внутри определенной области $\Delta \Omega$ ориентационного пространства, вычисляют по формуле [6]

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\int_{\Delta \Omega} f(\Delta \mathbf{g}) d\Delta \mathbf{g}}{\int_{\Delta \Omega_0} f(\Delta \mathbf{g}) d\Delta \mathbf{g}}, \quad (2)$$

где ΔA , A — площади, занимаемые разориентировками внутри $\Delta \Omega$ и всеми разориентировками;

$\Delta \Omega_0$ — полный объем ориентационного пространства. Ее используют вместо объемной доли, поскольку границы зерен представляют собой плоские области в микроструктуре.

ФВР можно рассчитать с помощью известного метода гармоник [7]. Предлагаемый более простой способ получения искомой функции предполагает использование сечений ФРО, восстановленных из полюсных фигур, т.е. являющихся результатом рентгеновского текстурного анализа.

Алгоритм следующий. На каждом сечении ФРО отмечаем несколько точек с различным весом. Вес показывает плотность вероятности, с которой данная ориентировка встречается в кристалле. Целесообразно охватить весь диапазон изменения весов (выбрать точки с максимальными и минимальными значениями, а также на полувысотах). В результате получаем набор точек в пространстве Эйлера с координатами $(\phi_{1i}, \Phi_i, \phi_{2i})$, где ϕ_1 , Φ и ϕ_2 — углы Эйлера.

Для выбранных точек записываем ориентационные матрицы $\mathbf{g}_i$ и $\mathbf{g}_j$ (i и j соответствуют номерам рассматриваемых ориентировок). Из записанных матриц по формуле (1) вычисляем матрицу взаимных разориентировок $\Delta \mathbf{g}_{ij}$. Вес p_{ij} для такой матрицы — произведение вероятностей рассматриваемых ориентировок

$$p_{ij} = p_i p_j, \quad (3)$$

поскольку предполагаем, что ориентировки в кристалле встречаются независимо друг от друга.

Симметрия кристалла дает возможность получить набор различных, но эквивалентных описаний одного и того же разворота. Влияние симметрии учитываем следующим образом [7]:

$$f(\Delta \mathbf{g}_{ij}) = f(\mathbf{O}_{ci} \Delta \mathbf{g}_{ij} \mathbf{O}_{cj}), \quad (4)$$

где $\mathbf{O}_{ci}$ и $\mathbf{O}_{cj}$ — операторы симметрии кристалла.

Из матрицы $\Delta \mathbf{g}_{ij}$ в дальнейшем восстанавливаем значения углов Эйлера, соответствующие взаимным разориентировкам. По полученным углам Эйлера строим графическое отображение ФВР.

Помимо пространства Эйлера для описания ФВР можно использовать пространство угол — ось. В этом случае из известной матрицы взаим-

ных разориентировок угол разворота θ и компоненты оси d_1, d_2, d_3 находим по формулам [6]

$$\cos \theta = \frac{1}{2}(g_{11} + g_{22} + g_{33}), \quad (5)$$

$$\{d_1, d_2, d_3\} = \frac{\{g_{23} - g_{32}, g_{31} - g_{13}, g_{12} - g_{21}\}}{\sqrt{(g_{23} - g_{32})^2 + (g_{31} - g_{13})^2 + (g_{12} - g_{21})^2}}. \quad (6)$$

Координаты R_x и R_y направления $\mathbf{d}$ для отображения его на стереографической проекции вычисляем по формуле

$$\begin{cases} R_x = r \frac{\operatorname{tg} \frac{\gamma}{2} \cos \alpha}{\sin \gamma}; \\ R_y = r \frac{\operatorname{tg} \frac{\gamma}{2} \cos \beta}{\sin \gamma}, \end{cases} \quad (7)$$

где r — радиус основного круга проекции; α, β, γ — углы, образуемые вектором $\mathbf{d}$ с координатными осями Ox, Oy и Oz соответственно.

Результаты и обсуждение

При расчетах использовали ФРО, восстановленные из неполных полюсных фигур методом аппроксимации большим числом гауссовских нормальных распределений [8]. Для восстановления ФРО полюсные фигуры $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ и $\{311\}$ строили методом «на отражение» на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7» в

СоК α -излучении (диапазоны углов наклона χ и поворотов β — 0 – 70 и 0 – 360°, шаг по χ и β — 5°). Исследовали образцы алюминиевого сплава 6016 системы Al – Mg – Si после прокатки и рекристаллизационного отжига, что позволяло сравнивать результаты, полученные для разных типов текстур. Расчеты проводили в пространстве эйлеровых углов. Результаты представляли в пространствах Эйлера и угол – ось. Представление в пространстве угол – ось необходимо для анализа решеток совпадения.

Априорно вводимое допустимое отклонение разориентировки от специальной разориентировки, определяемое критерием Брендона,

$$\Delta\Theta = \Theta_0 \sqrt{\Sigma}, \quad (8)$$

где $\Theta_0 = 15^\circ$; Σ — обратная плотность совпадающих узлов (число узлов решетки, приходящихся на один совпадающий узел).

Специальными считают решетки совпадения с $\Sigma < 25$. Для кубических материалов специальные разориентировки расположены на сторонах стандартного стереографического треугольника [2].

В таблице приведены специальные углы разориентировки для кубических решеток [9, 10].

На рисунке показаны распределение осей разориентировок в пространстве угол – ось в стандартном стереографическом треугольнике и ФВР в пространстве Эйлера.

Видно, что взаимные разориентировки для прокатанного образца расположены внутри треугольника, а для рекристаллизованного при углах разворота, меняющихся в интервалах 10 –

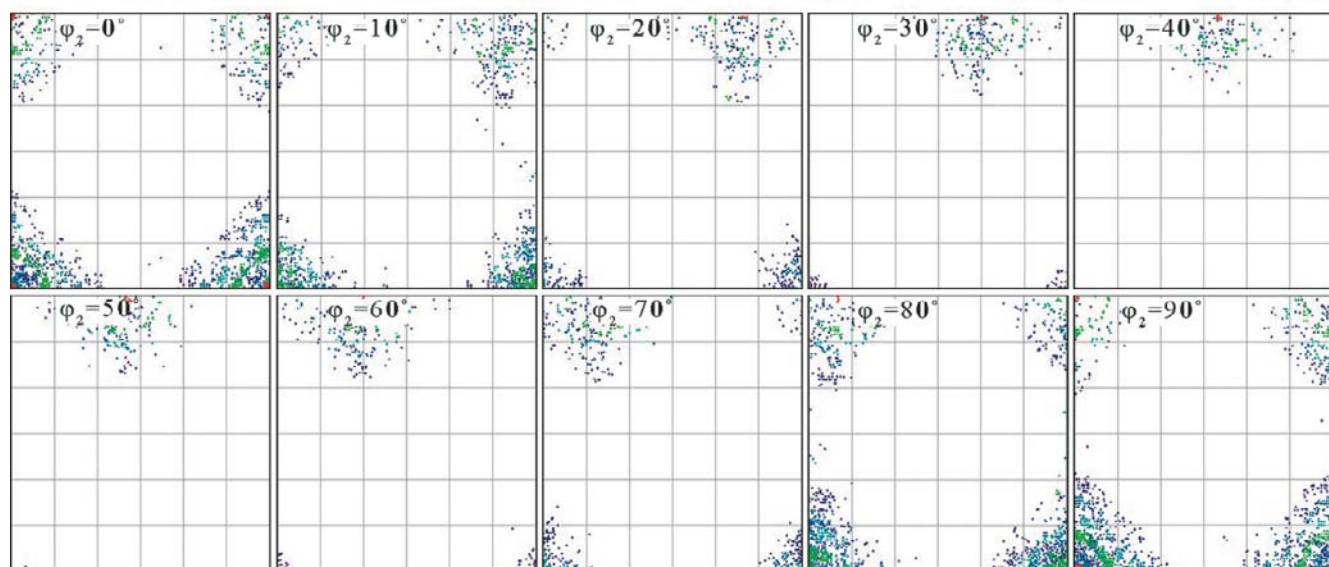
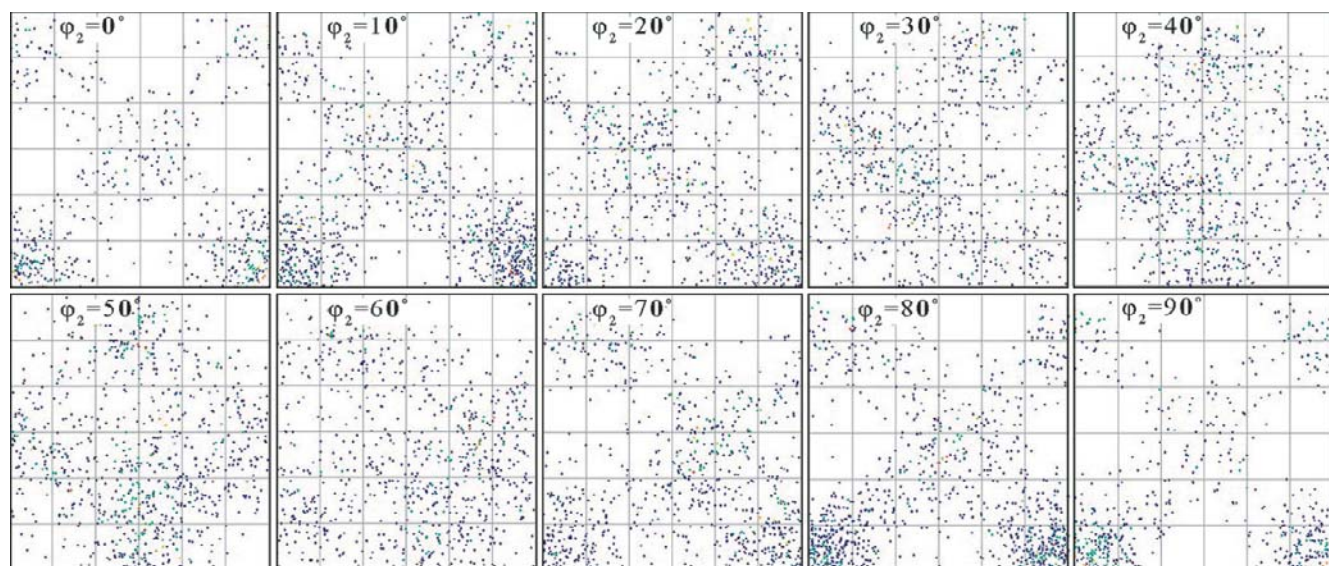
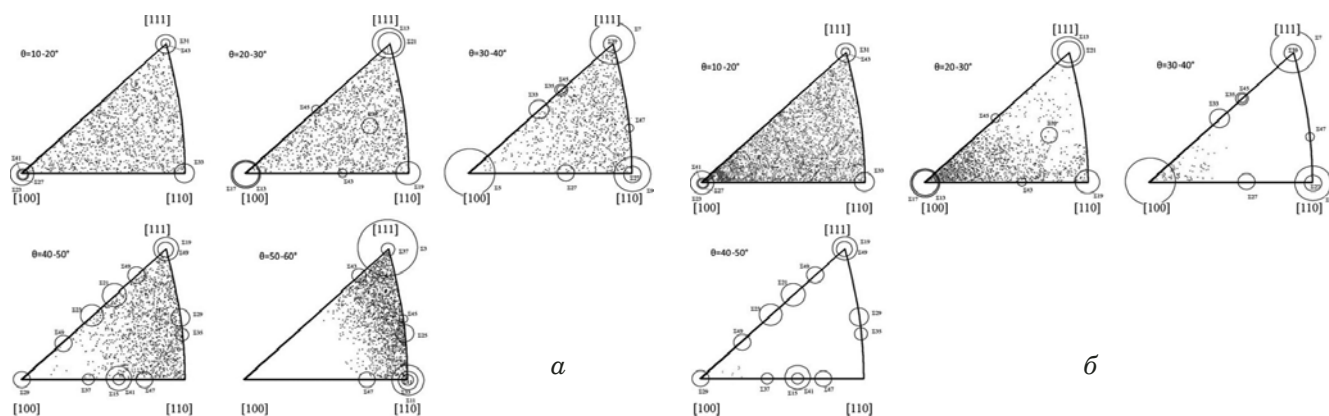
Специальные углы и параметры осей разворота решеток совпадающих узлов в кубических кристаллах

Σ	hkl	Θ	Σ	hkl	Θ	Σ	hkl	Θ
3	111	60,00	27	110	31,59	41	100	12,68
5	100	36,86	27	210	35,43	41	210	40,89
7	111	38,21	29	100	43,60	41	110	55,88
9	110	38,94	29	221	46,40	43	111	15,18
11	110	50,47	31	111	17,90	43	210	27,91
13	100	22,61	31	320	54,50	43	322	60,77
13	111	27,79	33	110	20,05	45	311	28,62
15	220	48,18	33	311	33,56	45	211	36,87
17	100	28,07	33	110	58,99	45	221	53,13
19	110	26,52	35	211	34,05	47	331	37,07
19	111	46,82	35	331	43,23	47	320	43,66
21	111	27,78	37	100	18,92	49	111	43,57
21	211	44,41	37	310	43,14	49	511	43,57
23	311	40,45	37	111	50,57	49	322	49,23
23	100	16,26	39	111	32,20			
25	331	51,68	39	321	30,13			

20 и 20 – 30°, они сосредоточены вблизи вершины (направление [100]). Разориентировки, соответствующие специальным границам, находятся в вершинах треугольника. Очевидно, что для прокатанного образца в данном случае специальные границы не выявляются, для рекристаллизо-

ванного специальные границы $\Sigma = 13, 17$ и 23 , причем границы $\Sigma = 23$ встречаются наиболее часто.

Вид ФВР в пространстве углов Эйлера для рассматриваемых образцов различен и коррелирует с исходными данными (ФРО), что указыва-



ФВР в пространствах угол – ось (а, б) и Эйлера (в, г) для прокатанного и рекристаллизованного образцов соответственно

ет на наличие текстуры взаимных разориентировок [2, 3]. Максимумы ФВР показывают наиболее вероятные взаимные разориентировки кристаллитов.

Заключение

С помощью упрощенного способа расчета, не включающего математические преобразования, используемые в методе гармоник, получили ФВР для прокатанного и рекристаллизованного образцов алюминиевого сплава 6016. Анализ результатов на наличие решеток совпадения и специальных границ показал, что в деформированном материале специальные границы отсутствуют. В рекристаллизованном сплаве они зафиксированы при $\Sigma = 13, 17$ и 23 . По ФВР также можно определить спектр возможных разориентировок и связать его с образованием или отсутствием специальных границ, однако подобный подход не позволяет получить точные данные о границах зерен, так как учитывает все возможные ориентировки в поликристалле.

Работа выполнена по государственному заданию № 007-00129-18-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков И. И., Розин К. М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. — М.: Металлургия, 1990. — 335 с.
2. Скрытний В. И., Храмцова Т. П., Яльцев В. Н. и др. Текстура взаимных разворотов в поликристаллах / Физика и химия обработки материалов. 2010. № 2. С. 71 – 74.
3. Skrytnyy V. I. Misorientation distribution function of crystals / 15th International School-Conference “New materials — Materials of innovative energy: development, characterization methods and application”. / KnE Materials Science. 2017. P. 342 – 357.
4. Яльцев В. Н., Скрытний В. И. Взаимные развороты кристаллов: учеб. пособие. — М.: НИЯУ МИФИ, 2016. — 88 с.
5. Bunge H. J. Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods. — London: Butterworths, 1982. — 595 p.

6. Kocks U., Tomé C., Wenk H.-R. Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties. — Cambridge University Press, 1998. — 676 p.
7. Pospiech J., Sztwiertnia K., Haessner F. The Misorientation Function Distribution / Textures and Microstructures. 1986. Vol. 6. P. 201 – 215.
8. Куртасов С. Ф. Методика количественного анализа текстур прокатки материалов с кубической симметрией кристаллической решетки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 7. С. 41 – 44.
9. Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. Границы зерен в металлах. — М.: Металлургия, 1980. — 153 с.
10. Randle V. The Role of the Coincidence Site Lattice in Grain Boundary Engineering. — London: Institute of Materials. 1996. — 120 p.

REFERENCES

1. Novikov I. I., Rozin K. M. Crystallography and Crystal Lattice Defects. — Moscow: Metallurgiya, 1990. — 335 p. [in Russian].
2. Skrytnyy V. I., Hramcova T. P., Yaltsev V. N., et al. The Texture of Misorientations in Polycrystals / Fiz. Khimiya Obrab. Mater. 2010. N 2. P. 71 – 74 [in Russian].
3. Skrytnyy V. I. Misorientation distribution function of crystals / 15th International School-Conference “New materials — Materials of innovative energy: development, characterization methods and application” / KnE Materials Science. 2017. P. 342 – 357.
4. Yaltsev V. N., Skrytnyy V. I. Misorientations in Crystals. — Moscow: MEPhI, 2016. — 88 p. [in Russian].
5. Bunge H. J. Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods. — London: Butterworths, 1982. — 595 p.
6. Kocks U., Tomé C., Wenk H.-R. Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties. — Cambridge University Press, 1998. — 676 p.
7. Pospiech J., Sztwiertnia K., Haessner F. The Misorientation Function Distribution / Textures and Microstructures. 1986. Vol. 6. P. 201 – 215.
8. Kurtasov S. F. A Technique for the Quantitative Analysis of Rolling Textures of Materials with Cubic Lattice Symmetry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 7. P. 41 – 44 [in Russian].
9. Orlov A. N., Perevezentsev V. N., Rybin V. V. Grain Boundaries in Metals. — Moscow: Metallurgiya, 1980. — 153 p. [in Russian].
10. Randle V. The Role of the Coincidence Site Lattice in Grain Boundary Engineering. — London: Institute of Materials, 1996. — 120 p.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-33-37>

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРУБ ИЗ СТАЛИ 08X18N10T ПОСЛЕ ВОЛОЧЕНИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

© Сергей Михайлович Небогов^{1*}, Сергей Александрович Евсюков², Сергей Николаевич Свидунович¹, Вячеслав Владимирович Мальцев³, Александр Александрович Собранин⁴

¹ ЧТПЗ, Россия; 125047, Москва, ул. Лесная, д. 5, корп. В; *e-mail: sergei.nebogov@chelpipe.ru

² МГТУ имени Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5.

³ ПНТЗ, Россия, 623100, Свердловская обл., г. Первоуральск, ул. Торговая, д. 1.

⁴ Энергодиагностика, Россия, 105187, Москва, ул. Борисовская, д. 1.

*Статья поступила 16 августа 2018 г. Поступила после доработки 18 марта 2019 г.
Принята к публикации 20 марта 2019 г.*

Представлены результаты исследования волочения труб из нержавеющей стали 08X18N10T с использованием ультразвуковых колебаний радиального типа и их влияния на физико-механические свойства изделий, а также качество поверхности. С помощью ультразвуковой установки с радиальными колебаниями исследовано влияние ультразвука на остаточные напряжения после волочения, шероховатость поверхности, физико-механические свойства и микродефекты труб. Показана эффективность влияния ультразвука на процесс волочения. Дефекты и остаточные напряжения до и после волочения под воздействием ультразвука анализировали с использованием метода магнитной памяти металла, для чего применяли измеритель концентрации напряжений ИКН-4М-16 с восьмиканальным сканирующим устройством с четырьмя двухкомпонентными датчиками (Тип 15). Установлено, что остаточные напряжения после воздействия ультразвука снизились более чем в два раза. Шероховатость поверхности после волочения с ультразвуком находилась в пределах $R_a = 0,087 - 0,092$ мкм. Физико-механические свойства исследовали посредством растяжения образцов на разрывной машине Instron серии SATEC. Напряжение текучести σ_T составило 551, предел прочности σ_B — 672 МПа. Заклучили, что воздействие ультразвука при волочении труб из нержавеющей стали 08X18N10T повышает их качество за счет снижения шероховатости поверхности и улучшения физико-механических свойств.

Ключевые слова: волочение; нержавеющая сталь; трубы; ультразвук; шероховатость; напряжения; микродефекты.

STUDY OF THE PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF 08Kh18N10T STAINLESS STEEL PIPES EXPOSED TO ULTRASOUND UPON DRAWING

© Sergey M. Nebogov^{1*}, Sergey A. Evsyukov², Sergey N. Svidunovich¹, Vyacheslav V. Maltsev³, Alexander A. Sobranin⁴

¹ CHTPZ, ul. Lesnaya, d. 5, korp. B, Moscow, 125047, Russia; *e-mail: sergei.nebogov@chelpipe.ru

² Bauman Moscow State Technical University, ul. 2 Baumanskaya, 5, Moscow, 105005, Russia.

³ PNTZ, ul. Torgovaya, 1, Pervouralsk, Sverdlovskaya obl., 623100, Russia.

⁴ Energodiagnostika, ul. Borisovskaya, 1, Moscow, 105187, Russia.

Received August 16, 2018. Revised March 18, 2019. Accepted March 20, 2019.

The drawing of pipes exposed to ultrasonic vibrations of radial type and their effect on the physical and mechanical properties of the pipe, as well as on the surface quality is studied. The ultrasonic unit with radial vibrations tested under production conditions is used to study the effect of ultrasound on the residual stresses present after drawing, surface roughness, as well as on the physical and mechanical properties and microdefects of 08Kh18N10T steel pipes. Defects and residual stresses before and after drawing under the effect of ultrasound were analyzed by the method of magnetic memory, using the stress concentration meter TSC-4M-16 with an eight-channel scanning device with four two-component sensors (Type 15). It is shown that the residual stresses decreased by more than two times under the effect of ultrasound. The surface roughness after drawing with ultrasound ranged within $R_a = 0.087 - 0.092$ μm . The physicomaterial properties were studied in tensile tests on an Instron tensile testing machine (SATEC Series). The yield stress σ_T was 551, the tensile strength σ_B — 672 MPa. It is shown that the effect of ultra-

sound upon drawing pipes made of 08X18H10T stainless steel enhance their quality through reduction of the surface roughness and improved physicomechanical properties.

Keywords: drawing; stainless steel; pipes; ultrasound; roughness; stresses; microdefects.

Введение

Трубы из нержавеющей стали широко применяют в машиностроении, атомной промышленности, энергомашиностроении, нефтехимии и других сферах. Современные требования к ним значительно повысились в связи с возросшими требованиями к безопасности энергетических установок. Такие параметры, как отсутствие остаточных напряжений, низкая шероховатость поверхности, улучшенные физико-технические характеристики, существенно влияют на КПД энергоустановок, теплоотдачу и прочность конструкций под воздействием высоких температур. Особенно это актуально для труб, используемых в парогенераторах [1 – 4].

Известно, что повысить качество труб при волочении можно воздействием на очаг деформации мощных ультразвуковых колебаний (УЗК) [5 – 8].

Цель работы — исследование качества и физико-механических свойств труб из нержавеющей стали 08X18H10T после волочения с воздействием ультразвука.

Методы, оборудование, результаты исследования

Использовали экспериментальную установку для волочения труб с радиальными УЗК (рис. 1), которая включала стан холодной прокатки труб (ХПТ) 1, генератор ультразвуковых колебаний 2, пьезоэлектрические преобразователи (ПЭП) 3, смонтированные на дисковом волноводе 4.

Процесс волочения осуществляли следующим образом. После включения ультразвукового генератора 2 ультразвук подавался на волоку 6, в которой закрепляли трубную заготовку 5 с помощью зажима модуля волочения стана ХПТ 1. За-

тем включали подачу модуля волочения. Трубная заготовка 5 захватывалась и волочилась через волоку 6, установленную в сменной втулке 7. Далее подавалась следующая трубная заготовка.

Остаточные напряжения и дефекты металла определяли с использованием метода магнитной памяти металла (МПМ) [9]. МПМ-метод основан на регистрации и анализе распределения собственного магнитного поля рассеивания (СМРП) изделия в зонах концентрации напряжений (ЗКН). Контроль осуществляли без зачистки металла и искусственного намагничивания. Использовали остаточную намагниченность, которая сложилась естественным образом при производстве изделий.

Концентрацию напряжений (источников повреждений) оценивали по градиентам нормальной (H_y) и/или тангенциальной (H_x) составляющих СМРП [10]:

$$K_{ин} = dH_x/dx.$$

Исследовали образцы труб из нержавеющей стали 08X18H10T, полученные холодной прокаткой. Остаточные напряжения определяли с помощью измерителя концентрации напряжений ИКН-4М-16 со сканирующим устройством «Тип 15» (рис. 2).

На рис. 3 представлены магнитограмма участка образца трубы с выявленными дефектами, распределение СМРП и изменение микротвердости по Виккерсу HV в ЗКН_{max}.

Микротвердость по Виккерсу HV определяли с использованием микротвердомера TUKON2500 при усилии вдавливания $P = 0,1$ кг. Установили, что в ЗКН_{max} микротвердость на 30 % выше, чем в других областях.

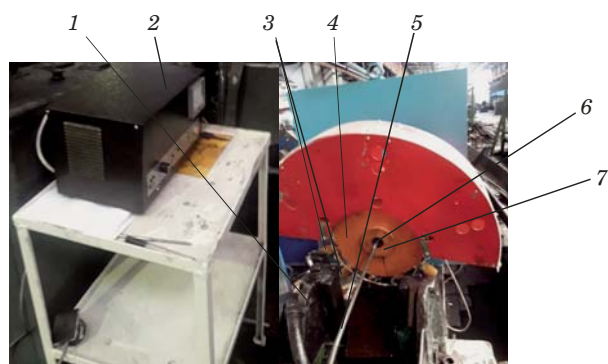


Рис. 1. Экспериментальная ультразвуковая установка для волочения труб



Рис. 2. Измеритель остаточных напряжений ИКН-4М-16 (а) и сканирующее устройство «Тип 15» (б)

Для выявления внутренних дефектов и оценки состояния структуры металла образец разрезали вдоль линии максимального изменения градиента СМР в ЗКН_{max} (рис. 4). Затем осуществляли травление металла составом хлорной и азотной кислот в глицерине с контрольной выдержкой.

На торцевой поверхности образца в ЗКН_{max} зафиксировали повреждения в структуре металла в виде микротрещин и подповерхностного расслоения (рис. 5).

Для волочения с воздействием радиальных УЗК использовали заготовки Ø20 мм. Скорость волочения составляла 10 м/мин, мощность ультразвука — 500 Вт, амплитуда колебаний — 5 мкм. В результате получали образцы Ø16 мм с толщиной стенки 1,5 мм. Подобные трубы применяют в парогенераторах энергетических установок. Магнитограммы до и после волочения с ультразвуком представлены на рис. 6.

Видно, что остаточные напряжения после ультразвукового волочения снизились более чем в два раза, а выявленный дефект практически «залечился».

Влияние ультразвука на шероховатость поверхности [11] при волочении оценивали с использованием хлорпарафиновой смазки ХП 470. Шероховатость измеряли с помощью профилометра SJ-210. Результаты приведены на рис. 7.

Видно, что при волочении без радиальных УЗК шероховатость в три раза хуже (0,145 – 0,262 — без ультразвука и 0,087 – 0,092 мкм — с ультразвуком). Причем шероховатость $R_a = 0,087$ мкм на порядок превышает действующие требования по шероховатости парогенераторных труб ($R_a = 0,8$ мкм).

Физико-механические свойства образцов (напряжение текучести, предел прочности) определяли на разрывной машине Instron серии SATEC. Подготовка образцов на растяжение проводили в соответствии со стандартными требованиями [12, 13]. Диаграмма деформации приведена на рис. 8.

В результате испытаний получили, что напряжение текучести $\sigma_{0,2}$ составляет 551, а предел прочности σ_b — 672 МПа. Это выше типичных для стали 08X18H10T значений на 14 и 22 % соответственно и свидетельствует об улучшении физико-механических свойств материала после волочения с ультразвуком.

Заключение

Исследование образцов трубы из стали 08X18H10T методом МПМ с использованием измерителя концентрации напряжений ИКН-4М-16 со сканирующим устройством «Тип 15» показало, что в выявленной ЗКН_{max} микротвердость металла по Виккерсу HV увеличилась на 30 % от-

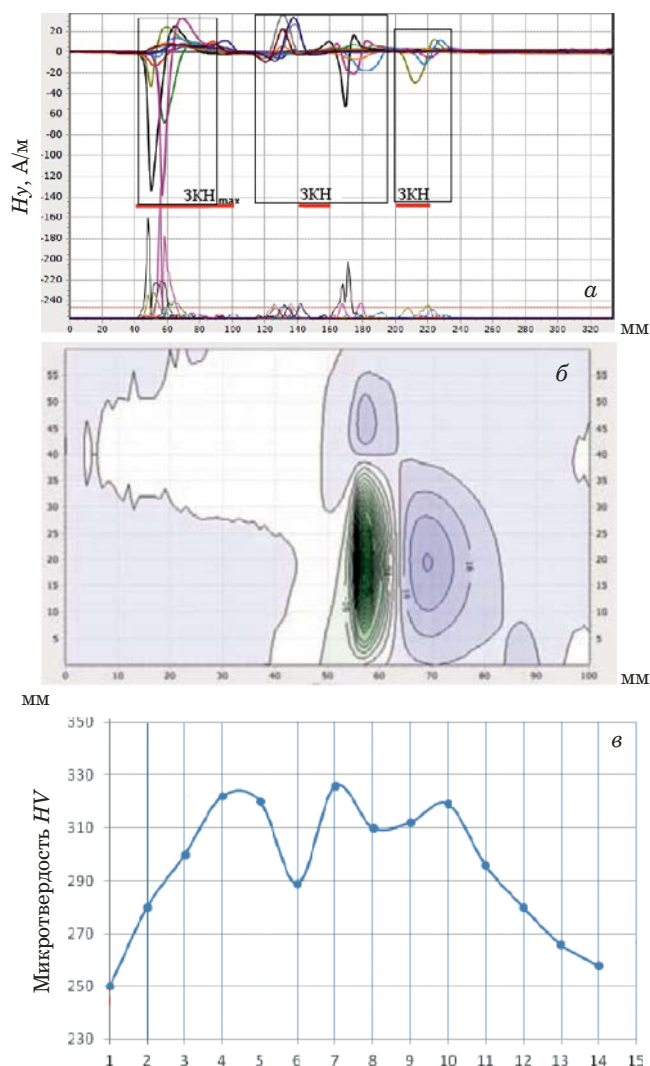


Рис. 3. Магнитограмма участка трубы с выявленными ЗКН (а), распределение СМР (б), микротвердость по Виккерсу HV в ЗКН_{max} (в)

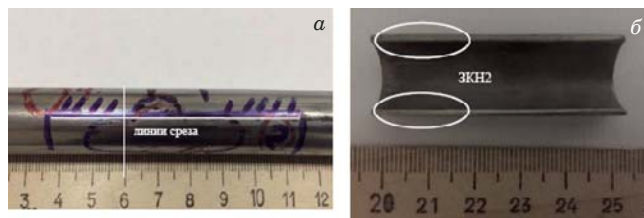


Рис. 4. Линии разреза (а) и образец после разреза вдоль ЗКН_{max} (б)

носительно значений вне ЗКН. В сечении разреза образца вдоль ЗКН_{max} после травления выявили повреждения в виде микротрещин и подповерхностного расслоения. В результате воздействия ультразвука в процессе волочения остаточные напряжения резко снижаются. УЗК позволяют «залечивать» внутренние дефекты. При этом качество поверхности значительно улучшается.



Рис. 5. Структура сечения образца внутри стенки трубы (а), в центре $\text{ЗКН}_{\max}$ (б) и в приповерхностном слое (в) после разреза и травления ($\times 100$)

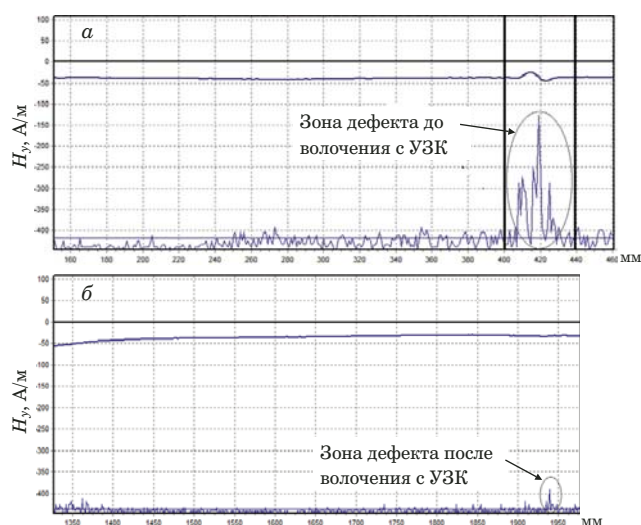


Рис. 6. Магнитограммы дефектов образца до (а) и после (б) ультразвукового волочения

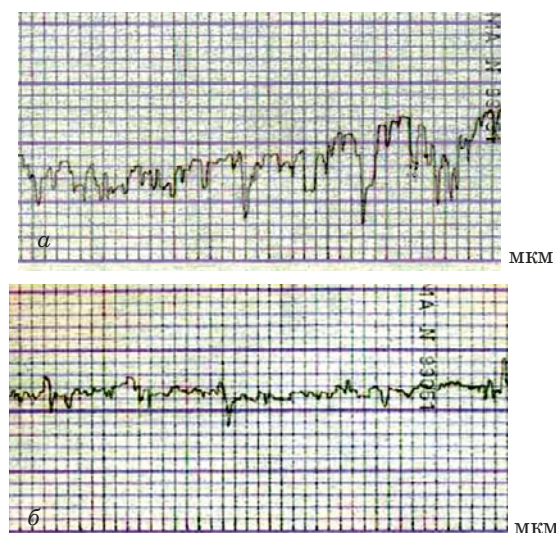


Рис. 7. Шероховатость поверхности образца после волочения без (а) и с ультразвуком (б)

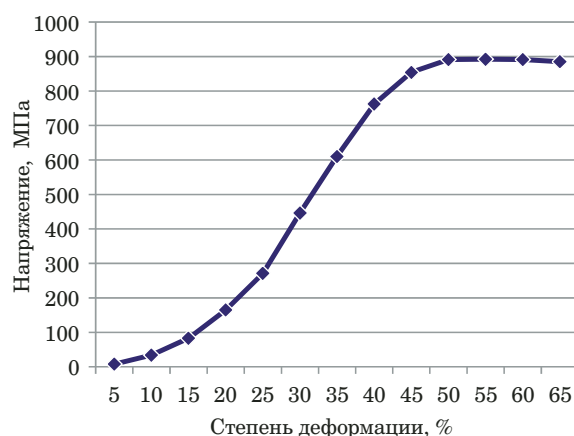


Рис. 8. Диаграмма деформации образца, полученного волочением с ультразвуком

ЛИТЕРАТУРА

1. Драгунов Ю. Г., Петрова О. Ю., Лякишев С. Л. и др. Повышение надежности эксплуатации коллекторов парогенераторов ПГВ-1000 (1000 М) / Атомная энергия. 2008. Т. 104. Вып. 1. С. 32 – 38.
2. Харченко С. А., Лякишев С. Л., Денисов В. В. и др. Анализ факторов, приводящих к повреждению коллекторов парогенератора ПГВ-ЮООМ. / Сборник ВАНТ. Серия «Обеспечение безопасности АЭС». 2007. Вып. 19. С. 55 – 68.
3. Лякишев С. Л., Коротаев Н. Ф., Денисов В. В. и др. Пути предотвращения повреждений коллекторов парогенератора ПГВ-ЮООМ в зоне сварного соединения № 111 / Сборник ВАНТ. Серия «Обеспечение безопасности АЭС». 2008. Вып. 21. С. 69 – 74.
4. Харченко С. А., Трунов Н. Б., Коротаев Н. Ф. и др. Меры по обеспечению надежности сварного соединения коллектора I контура с корпусом парогенератора АЭС с ВВЭР-1000 / Теплоэнергетика. 2011. № 3. С. 27 – 33.
5. Северденко В. П., Клубович В. В., Степаненко А. В. Прокатка и волочение с ультразвуком. — Мн.: Наука и техника, 1970. — 280 с.
6. Северденко В. П., Клубович В. В., Степаненко А. В. Ультразвуковая обработка материалов. — Мн.: Наука и техника, 1981. — 295 с.
7. Абрамов О. В. Воздействие мощного ультразвука на жидкие и твердые металлы. — М.: Наука, 2000. — 311 с.

8. **Абрамов В. О., Абрамов О. В., Артемьев В. В. и др.** Мощный ультразвук в металлургии и машиностроении. — М.: Янус-К, 2006. — 688 с.
9. **Власов В. Т., Дубов А. А.** Физические основы метода магнитной памяти металла. — М.: Тиссо, 2004. — 424 с.
10. **Дубов А. А., Дубов Ал. А., Колокольников С. М.** Метод магнитной памяти металла и приборы контроля: учеб. пособие. — М.: Спектр, 2012. — 395 с.
11. **Головкин В. В.** Влияние ультразвуковых колебаний на деформационное упрочнение и шероховатость поверхности при резбонарезании / Известия самарского научного центра РАН. 2016. Т. 18. № 4(2). С. 247 – 251.
12. ГОСТ 1497–84. Методы испытаний на растяжение. — М.: Стандартинформ, 2008. — 39 с.
13. ГОСТ 10006. Трубы металлические. Метод испытания на растяжение. — М.: Стандартинформ, 2010. — 12 с.
4. **Kharchenko S. A., Trunov N. B., Korotaev N. F., et al.** Measures to ensure the reliability of welded connection of the collector of the first contour with the body of the steam generator of NPP with WWER-1000 / Teploénergetika. 2011. N 3. P. 27 – 33 [in Russian].
5. **Severdenko V. P., Klubovich V. V., Stepanenko A. V.** Rolling and drawing with ultrasound. — Mn.: Nauka i tekhnika, 1970. — 280 p. [in Russian].
6. **Severdenko V. P., Klubovich V. V., Stepanenko A. V.** Ultrasonic processing of materials. — Mn.: Nauka i tekhnika, 1981. — 295 p. [in Russian].
7. **Abramov O. V.** The Effect of strong ultrasound in liquid and solid metals. — Moscow: Nauka, 2000. — 311 p. [in Russian].
8. **Abramov V. O., Abramov O. V., Artemev V. V., et al.** Powerful ultrasound in metallurgy and mechanical engineering. — Moscow: Yanus-K, 2006. — 688 p. [in Russian].
9. **Vlasov V. T., Dubov A. A.** Physical bases of metal magnetic memory method. — Moscow: Tisso, 2004. — 424 p. [in Russian].
10. **Dubov A. A., Dubov Al. A., Kolokolnikov S. M.** Method of magnetic memory of metal and control devices. — Moscow: Spektr, 2012. — 395 p. [in Russian].
11. **Golovkin V. V.** Influence of ultrasonic oscillations on the deformation hardening and the surface roughness of the threading / Izv. Samar. NTs RAN. 2016. Vol. 18. N 4(2). P. 247 – 251 [in Russian].
12. State Standard GOST 1497–84. Methods of tensile tests. — Moscow: Standartinform, 2008. — 39 p. [in Russian].
13. State Standard GOST 10006. Metal Pipes. Tensile test method. — Moscow: Standartinform, 2010. — 12 p. [in Russian].

REFERENCES

1. **Dragunov Yu. G., Petrova O. Yu., Liakishev S. L., et al.** Improving the reliability of operation of the reservoirs of PGV-1000 steam generators (1000 M) / Atom. Énerg. 2008. Vol. 104. Issue 1. P. 32 – 38 [in Russian].
2. **Kharchenko S. A., Liakishev S. L., Denisov V. V., et al.** Analysis of factors, cause damage to the collectors of steam generators PGV-UOOM. / Sb. VANT. Ser. Obespech. Bezopasn. AÉS. 2007. Vol. 19. P. 55 – 68 [in Russian].
3. **Liakishev S. L., Korotaev N. F., Denisov V. V., et al.** Ways to prevent damage to the collectors of steam generators PGV-UOOM in the area of welded joint No. 111 / Sb. VANT. Ser. Obespech. Bezopasn. AÉS. 2008. Vol. 21. P. 69 – 74 [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-38-45>**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ АНТИФРИКЦИОННОГО СПЛАВА Б83**

© **Алексей Георгиевич Колмаков¹, Игорь Евгеньевич Калашников^{1*},
Людмила Константиновна Болотова¹, Наталья Борисовна
Подымова², Павел Андреевич Быков¹, Игорь Валентинович Катин¹,
Любовь Ивановна Кобелева¹**

¹ Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 49;
*e-mail: kalash2605@mail.ru

² МГУ имени М. В. Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1; e-mail: prodymova@mail.ru

*Статья поступила 24 апреля 2018 г. Поступила после доработки 14 июня 2018 г.
Принята к публикации 25 декабря 2018 г.*

Антифрикционные композиционные материалы (КМ) на основе сплава Б83, содержащие керамические частицы карбида кремния (SiC) и модифицированную шунгитовую породу (МШП), изготовлены методом горячего прессования. Матричный порошок получали обработкой в планетарной шаровой мельнице стружки, полученной после механической обработки литого баббита. Полученный порошок просеивали на ситовом анализаторе. Смеси порошков для прессования готовили методом механического легирования в планетарной мельнице в течение 2 ч и скорости перемешивания 300 об/мин. Композиционный полуфабрикат из смеси порошков получали прессованием на механическом прессе ОМА ($P_{\max} = 150$ кН) при давлении 320 ± 5 МПа. Полуфабрикаты нагревали в муфельной печи в оснастке (пресс-форме) при температуре до 300 °С, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин, затем прессовали. Показано, что применение методов порошковой металлургии позволяет получать КМ с повышенной износостойкостью при соизмеримых значениях коэффициента трения при сравнении с этими свойствами литого сплава. Измерены локальные упругие модули полученных образцов. Измерения проводили лазерным оптико-акустическим методом, основанным на определении фазовых скоростей термооптически возбуждаемых продольных и сдвиговых ультразвуковых волн. Показано, что в качестве альтернативы литому сплаву Б83 можно рекомендовать КМ состава Б83 + 0,5 % масс. МШП + 3 % масс. SiC. Материал данного состава характеризуется большей износостойкостью, чем литой баббит. На поверхности трения этого КМ выявлены участки проскальзывания, борозды трения менее выражены, чем у сплава Б83.

Ключевые слова: композиционные материалы; армирующие частицы; лазерный оптико-акустический метод; механические свойства; износ; коэффициент трения.

**STUDY OF THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS
BASED ON ANTIFRICTION ALLOY B83**

© **Aleksej G. Kolmakov¹, Igor E. Kalashnikov^{1*}, Ludmila K. Bolotova¹,
Natalya B. Podymova², Pavel A. Bykov¹, Igor V. Katin¹, Lyubov I. Kobeleva¹**

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS, Russia, Leninsky pr. 49, Moscow, 119334;
*e-mail: kalash2605@mail.ru

² Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Russia, Leninskie gory, Lenin hills, 1, Moscow, 119991;
e-mail: npodymova@mail.ru

Received April 24, 2018. Revised June 14, 2018. Accepted December 25, 2018.

The antifriction composite materials (CM) based on a B83 babbitt alloy containing silicon carbide (SiC) and modified shungite (MS) particles have been fabricated by hot pressing. The matrix powder was prepared using a planetary ball mill for processing chips obtained by machining of cast babbitt. The resulting powder was sieved on a sieve analyzer. Powder mixtures for pressing were prepared by mechanical alloying in

a planetary mill for 2 h at a stirring speed of 300 rpm. Composite semi-product was obtained by pressing the obtained powder mixtures on an OMA mechanical press ($P_{\max} = 150$ kN) at pressure of 320 ± 5 MPa. Semi-products were heated in a muffle furnace in a mold at a temperature up to 300°C , kept at this temperature for 30 min and then pressed. We have shown that CM obtained using methods of powder metallurgy exhibit increased wear resistance at comparable values of the friction coefficient compared to the same properties of a cast alloy. Local elastic moduli of the obtained samples have been determined using the laser optoacoustic method based on the measurements of the phase velocities of thermo-optically excited longitudinal and shear ultrasonic waves. We have shown that B83-based CM containing MS (0.5 wt.%) and SiC (3 wt.%) can be recommended as an alternative to a B83 cast alloy due to the higher wear resistance compared to cast babbit. The friction surface of this composite material reveals the sliding areas and friction relief less distinct compared to the cast alloy.

Keywords: composite materials; reinforcing particles; laser optoacoustic method; mechanical properties; wear; friction coefficient.

Введение

Антифрикционные оловосодержащие сплавы, в частности оловянные баббиты, широко применяют для изготовления подшипников скольжения, узлов трения и в качестве рабочего слоя биметаллических деталей трибоузлов в транспорте, турбостроении, судостроении и др. Основной технологией изготовления подшипников и биметаллических деталей трибоузлов являются методы литья [1]. Однако литые антифрикционные оловосодержащие сплавы не обеспечивают достаточных уровней усталостной прочности, износостойкости и ресурса работы, о чем свидетельствуют результаты анализа аварийных и внеплановых выходов из строя трибоузлов механизмов и машин [2]. Решением этой актуальной проблемы является повышение служебных свойств антифрикционных сплавов за счет разработки новых составов и технологий их получения. Задачу можно успешно выполнить путем исследований, включающих разработку и применение новых перспективных упрочняющих наполнителей, технологических вариантов их совмещения, и диагностики механических и физических свойств синтезированных гетерофазных материалов. В частности, предлагается на основе оловосодержащего антифрикционного сплава Б83 получать композиционные материалы (КМ), высокая износостойкость которых может быть достигнута за счет их упрочнения путем введения наполнителей различной дисперсности и природы. Известно, что высоких триботехнических характеристик достигают за счёт введения в малых концентрациях природных наполнителей из шунгитовых пород и тугоплавких керамических частиц микронного размера [3, 4].

Цель работы — получение антифрикционных КМ на основе оловосодержащего сплава Б83, армированного частицами карбида кремния и модифицированной шунгитовой породой; диагностика физико-механических свойств КМ неразрушающим лазерным оптико-акустическим методом; определение трибологических свойств полученных гетерогенных композиционных материалов.

Экспериментальные исследования

Для изготовления КМ на основе сплава Б83, армированного дискретными частицами, предложен метод горячего прессования (ГП) смесей порошка баббита Б83, керамических частиц карбида кремния и модифицированной шунгитовой породы (МШП). Матричный порошок изготавливали в планетарной шаровой мельнице из стружки, полученной после механической обработки литого баббита Б83 (ГОСТ 1320 – 74). Затем этот порошок просеивали на ситовом анализаторе RETSCH AS 200 и выделенную фракцию размером 300 – 630 мкм использовали в качестве матрицы КМ. Наполнителями служили керамические частицы карбида кремния в количестве 3 % масс. со средним размером 40 мкм (ГОСТ 26327–84) и МШП в количестве 0,5 % масс. В результате проведенных твердофазных реакций, в том числе каталитически инициированных, между микро- и наноразмерными пороодообразующими минералами (кварц, слюда) и некристаллическим углеродом (шунгитом) в полученном составе МШП определены углерод в форме гиперфуллереновых структур, а также наноразмерные волокна и частицы SiC [5]. Смесей порошков для прессования готовили методом механического легирования в планетарной мельнице RETSCH-PM100 в течение 2 ч при скорости перемешивания 300 об/мин.

Композиционный полуфабрикат из смеси порошков получали прессованием на механическом

Таблица 1. Составы и твердость исследуемых образцов

№ обр.	Состав образцов	НВ
1	Б83 (литой)	23,6
2	Б83 (ГП)	25,4
3	Б83 + 0,5 % масс. МШП (ГП)	26,4
4	Б83 + 3 % масс. SiC (ГП)	29,2
5	Б83 + 0,5 % масс. МШП + 3 % масс. SiC (ГП)	27,8

Примечание. ГП — образцы после горячего прессования.

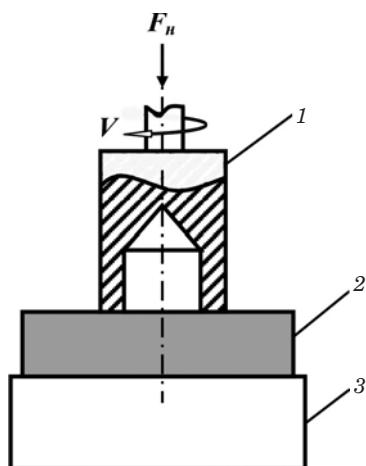


Рис. 1. Схема испытаний образцов на трение и износ: 1 — контртело из стали 40Х; 2 — испытываемый образец; 3 — стальное основание

прессе ОМА ($P_{\max} = 150$ кН) при давлении 320 ± 5 МПа. Полуфабрикаты нагревали в муфельной печи в оснастке (пресс-форме) до 300°C , выдерживали 30 мин, затем подвергали прессованию. Составы КМ приведены в табл. 1.

Сравнивали свойства и структуру изготовленных КМ, литого промышленного сплава баббита (№ 1) и образца, полученного горячим прессованием порошка баббита без наполнителей (№ 2). Твердость образцов по Бринеллю (HB) определяли на твердомере Wilson Wolpert при нагрузке 62,5 кг (диаметр шарика 2,5 мм), плотность — методом гидростатического взвешивания.

Структуру образцов анализировали на оптическом микроскопе «Лейка DM ILM», оснащенном программой Qwin для анализа изображений. С помощью данного программного обеспечения определяли размеры структурных составляющих КМ. Статистический анализ структуры проводили по десяти отдельно взятым полям.

Трибологические испытания образцов проводили в условиях сухого трения скольжения на установке CETR UMT Multi-Specimen Test System по схеме осевого нагружения: вращающаяся втулка (контртело) из стали 45Х ($HRC > 63$) против неподвижной шайбы (КМ). Размеры стальной втулки: внутренний и наружный диаметры — 11,5 и 16,2 мм. Шайба из КМ имела диаметр 20 мм, толщину 8 мм. Испытания каждого образца проводили в течение 1 ч при нагрузке 100 Н. Схема испытаний представлена на рис. 1.

Испытания проводили на воздухе при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и влажности $60 \pm 4\%$. Коэффициент трения рассчитывали путем автоматического программного обчета.

По диаграммам процесса трения определяли коэффициент стабильности процесса трения

$$\alpha = f_{\text{cp}}/f_{\max}$$

и коэффициент устойчивости процесса трения

$$k = (f_{\max} - f_{\min})/f_{\text{cp}}$$

где f_{cp} — средний коэффициент трения на всем этапе трибоиспытаний (исключая этап приработки, равный 800 с), $f_{\max}$ и $f_{\min}$ — максимальный и минимальный коэффициенты трения соответственно.

Потерю массы образцов фиксировали после полного цикла испытания взвешиванием образцов на аналитических весах. Износ образцов при сухом трении скольжения оценивали по величине интенсивности изнашивания (г/м)

$$I_m = \Delta m/L,$$

где Δm — потеря массы образца, г; L — путь трения, м.

Поверхность трения и продукты изнашивания исследовали методами растровой электронной микроскопии на микроскопе QUANTA 200 3D, снабженном системой EDS для микроанализа.

Для измерения локальных упругих модулей КМ применяли лазерный оптико-акустический метод [6]. Он основан на лазерном термооптическом механизме возбуждения широкополосных импульсов продольных и сдвиговых акустических волн и измерении фазовых скоростей этих волн в исследуемых образцах КМ [7, 8]. Модули Юнга, сдвига и коэффициент Пуассона рассчитывали по измеренным значениям плотности образцов КМ и фазовых скоростей продольных и сдвиговых акустических волн в этих образцах с использованием известных соотношений между упругими постоянными и фазовыми скоростями акустических волн для изотропного твердого тела [9].

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, а, б представлены микроструктуры образцов литого баббита и баббита, полученного ГП. Видно, что после обработки порошка в шаровой мельнице и горячего прессования интерметаллиды SnSb и Cu_3Sn поменяли свою остроугольную форму и изменили размер. Согласно [10] еще большее измельчение структуры наблюдалось при введении в порошок баббита упрочняющих добавок МШП и частиц SiC. Так, размер интерметаллида SnSb литого материала в среднем составлял 80 мкм, после ГП — 70 мкм, а при введении 0,5 % масс. МШП, 3 % масс. SiC и смеси МШП + SiC размер интерметаллидных вклю-

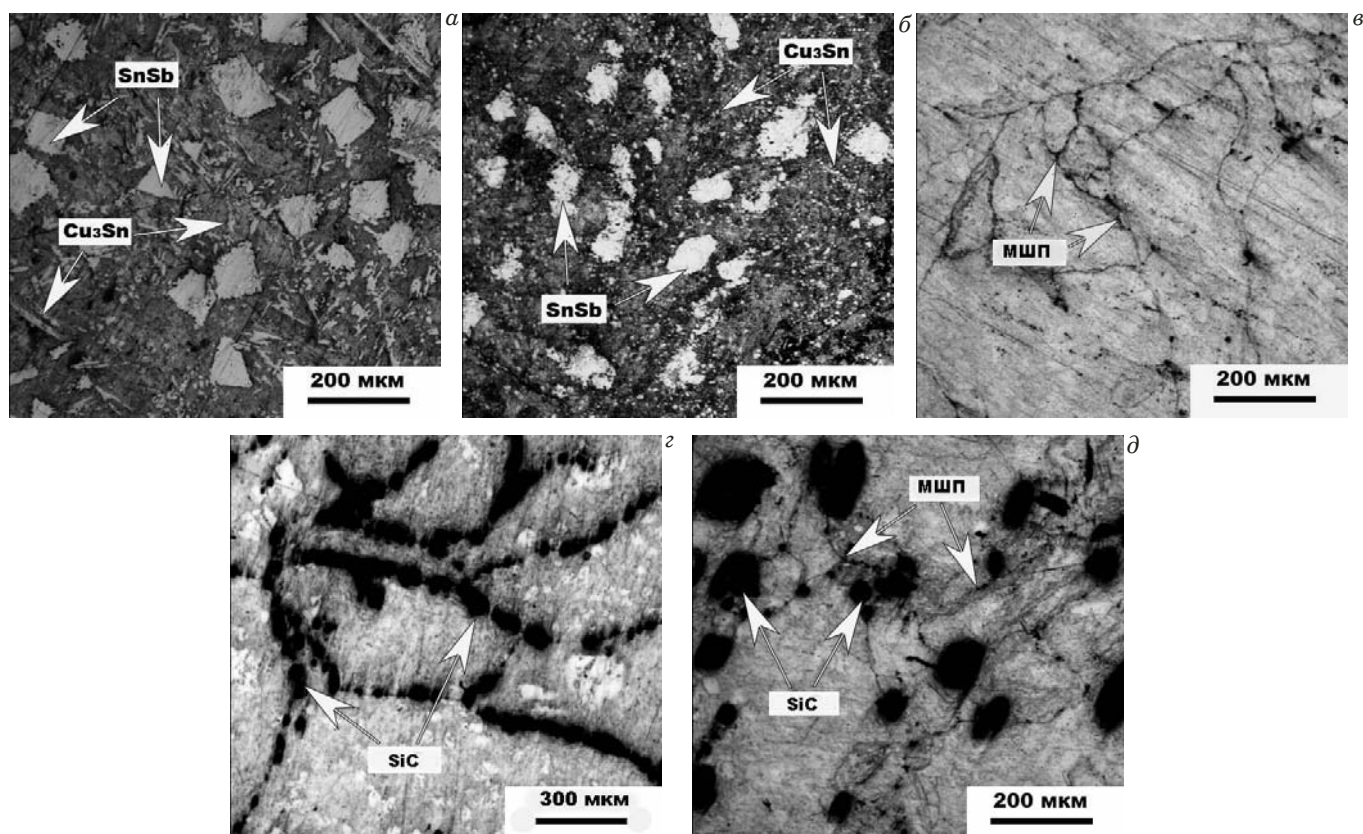


Рис. 2. Микроструктура образцов В83 после травления (а) и ГП (б), а также поверхности образцов КМ: В83 + 3 % масс. МШП (в), В83 + 3 % масс. SiC (д), В83 + 0,5 % масс. МШП + 3 % масс. SiC (е)

чений имел значения 50, 55 и 54 мкм соответственно. Исследование поверхности образцов КМ (№ 3 – 5) показало, что армирующие наполнители SiC и МШП равномерно распределены в плоскости шлифа и сосредоточены по границам спрессованных частиц баббита (см. рис. 2, в – д).

Результаты расчета плотности ρ исследуемых образцов КМ по их гидростатическому взвешиванию, а также усредненные значения фазовых скоростей продольных (c_L) и сдвиговых (c_S) акустических волн и соответствующие данные расчета усредненных значений модуля Юнга E , модуля сдвига G и коэффициента Пуассона ν представлены в табл. 2.

Фазовые скорости продольных c_L и сдвиговых c_S акустических волн измеряли в пяти произвольно выбранных участках каждого образца.

Стандартное отклонение измеренных величин от их среднего значения не превышало 2 м/с, что подтверждает изотропность акустических свойств образцов. Данное отклонение на порядок меньше величины погрешности измерений абсолютных значений фазовых скоростей продольных и сдвиговых акустических волн. Поэтому при расчете погрешностей для усредненных по пяти участкам величин упругих параметров учитывали только погрешности измерений абсолютных значений указанных скоростей и погрешность определения плотности образцов. В пределах погрешности измерений плотности образцов литого и горячепрессованного баббита (№ 1 и № 2) практически совпадали и соответствовали ГОСТ 1320–74. Для образцов КМ измеренная плотность практически совпала с расчетной ве-

Таблица 2. Результаты определения плотности и оптико-акустических измерений образцов

Номер образца	ρ , 10^3 кг/м ³	c_L , м/с	c_S , м/с	E , ГПа	G , ГПа	ν
1	$7,366 \pm 0,025$	3470 ± 17	1768 ± 31	$61,0 \pm 3,7$	$23,0 \pm 0,9$	$0,325 \pm 0,016$
2	$7,383 \pm 0,025$	3371 ± 17	1697 ± 30	$56,6 \pm 3,4$	$21,3 \pm 0,9$	$0,330 \pm 0,017$
3	$7,303 \pm 0,025$	3393 ± 17	1726 ± 30	$57,7 \pm 3,5$	$21,8 \pm 0,9$	$0,325 \pm 0,016$
4	$7,053 \pm 0,025$	3538 ± 18	1848 ± 32	$63,2 \pm 3,7$	$24,1 \pm 1,0$	$0,312 \pm 0,016$
5	$7,034 \pm 0,025$	3452 ± 17	1814 ± 32	$60,6 \pm 3,6$	$23,1 \pm 0,9$	$0,309 \pm 0,015$

личиной $\rho_0 = 7,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, определенной по правилу смесей по известным плотностям и массовым концентрациям компонентов КМ. Таким образом, предложенный и реализованный способ изготовления КМ на основе методов порошковой металлургии позволяет получать практически беспористые образцы как из порошка баббита Б83, так и композитов при добавлении армирующих частиц.

Как видно из табл. 2, величины модулей Юнга и сдвига у образца горячепрессованного баббита (№ 2) ниже, чем у литого (№ 1). По-видимому, это связано с изменением размеров и формы интерметаллидных включений SnSb при изготовлении образца № 2, так как в результате интенсивной обработки порошка баббита в планетарной мельнице интерметаллидные включения SnSb дробились, уменьшаясь в размере на 30 – 50 % (см. рис. 2, б). Добавление шунгитовых пород в количестве 0,5 % масс. (№ 3) из-за малой их концентрации практически не приводит к изменению акустических и упругих свойств горячепрессованной матрицы Б83. При добавлении высокопрочных частиц SiC в количестве 3 % масс. (№ 4) наблюдается тенденция к увеличению модуля Юнга и модуля сдвига (на 10 – 12 %). При этом коэффициент Пуассона уменьшается примерно на 5 % по сравнению с горячепрессованной матрицей Б83. Однако совместное влияние наполнителей SiC и шунгита (№ 5) не приводит к такому же эффективному возрастанию модулей Юнга и сдвига, как при введении только частиц SiC. Величины этих модулей для образца № 5 оказываются практически такими же, как для литого образца баббита (№ 1). Совместное влияние SiC и шунгита проявляется только в уменьшении коэффициента Пуассона. Таким образом, полученные величины плотности и упругих параметров исследованных материалов находятся на уровне или превосходят его для литого материала, что подтверждает перспективность получения КМ на основе матрицы из баббита Б83 и дисперсионных наполнителей методами порошковой металлургии.

Диаграммы испытаний на трение исследуемых образцов представлены на рис. 3. Видно, что на этапе приработки (для всех испытуемых материалов ее продолжительность составила 800 с) стабильность процесса трения баббита, полученного ГП, и особенно литого баббита сильно отличается от таковой КМ. На этапе установившегося трения (800 – 3600 с) вид диаграмм для всех испытанных материалов имеет подобный вид. Однако рассчитанные по диаграммам коэффициенты стабильности и устойчивости процесса трения показали отличия в трибологическом поведении исследуемых образцов (рис. 4). Так, введение в матрицу КМ, полученных методом го-

рячего прессования частиц модифицированной шунгитовой породы (рис. 4, в) и дискретных частиц SiC (рис. 4, г), увеличивает коэффициент стабильности α и уменьшает коэффициент устойчивости k , что является признаком улучшения стабильности и устойчивости процесса трения. Наиболее оптимальные значения этих коэффициентов получены при испытании образца № 5 (рис. 4, д).

Сопоставление диаграммы испытаний на трение (см. рис. 3) и рассчитанных значений α и k (см. рис. 4) показало, что совместное содержание в образце КМ (№ 5) модифицированных углеродсодержащих пород (шунгита), выполняющих роль сухой смазки в зоне контакта, и высокопрочных керамических частиц SiC существенно стабилизирует процесс трения как на его начальной стадии, так и на этапе установившегося трения.

При испытании на трение значительная пластическая деформация поверхностных слоев привела к образованию на поверхности образцов в направлении скольжения бороздчатого рельефа, характерного для абразивного типа изнашивания. Морфология поверхности образцов после испытаний приведена на рис. 5.

Наиболее выраженные борозды пластического деформирования образовались на поверхности трения при испытании литого и горячепрессованного образцов (рис. 5, а, б). Это хорошо согласуется с полученной величиной интенсивности изнашивания (табл. 3), максимальной среди всех испытанных образцов. Введение в баббитовую матрицу армирующих частиц SiC не привело к существенному улучшению поверхности трения (рис. 5, г) и износостойкости материала. Интенсивность изнашивания образца № 4, содержащего SiC, практически осталась на уровне литого материала.

Появление борозд связано с режущим действием твердых абразивных частиц, образующихся в процессе изнашивания трущихся пар. Частицы износа могут формироваться из материала матрицы, а также при раскалывании твердых включений β -фазы (крупных интерметаллидов SnSb) и армирующих компонентов (керамических частиц SiC). Образовавшиеся частицы способны шаржироваться мягкой поверхностью трения и оказывать абразивное действие на поверхность более твердой детали узла трения. Наиболее интенсивное взаимодействие трущихся поверхностей проявляется на этапе приработки. В дальнейшем дробление и перераспределение частиц приводит к механическому легированию поверхностных слоев и образованию граничного слоя между ними. Явных следов интенсивного адгезионного изнашивания (очагов схватывания, вырывов) на поверхности образцов КМ не выяв-

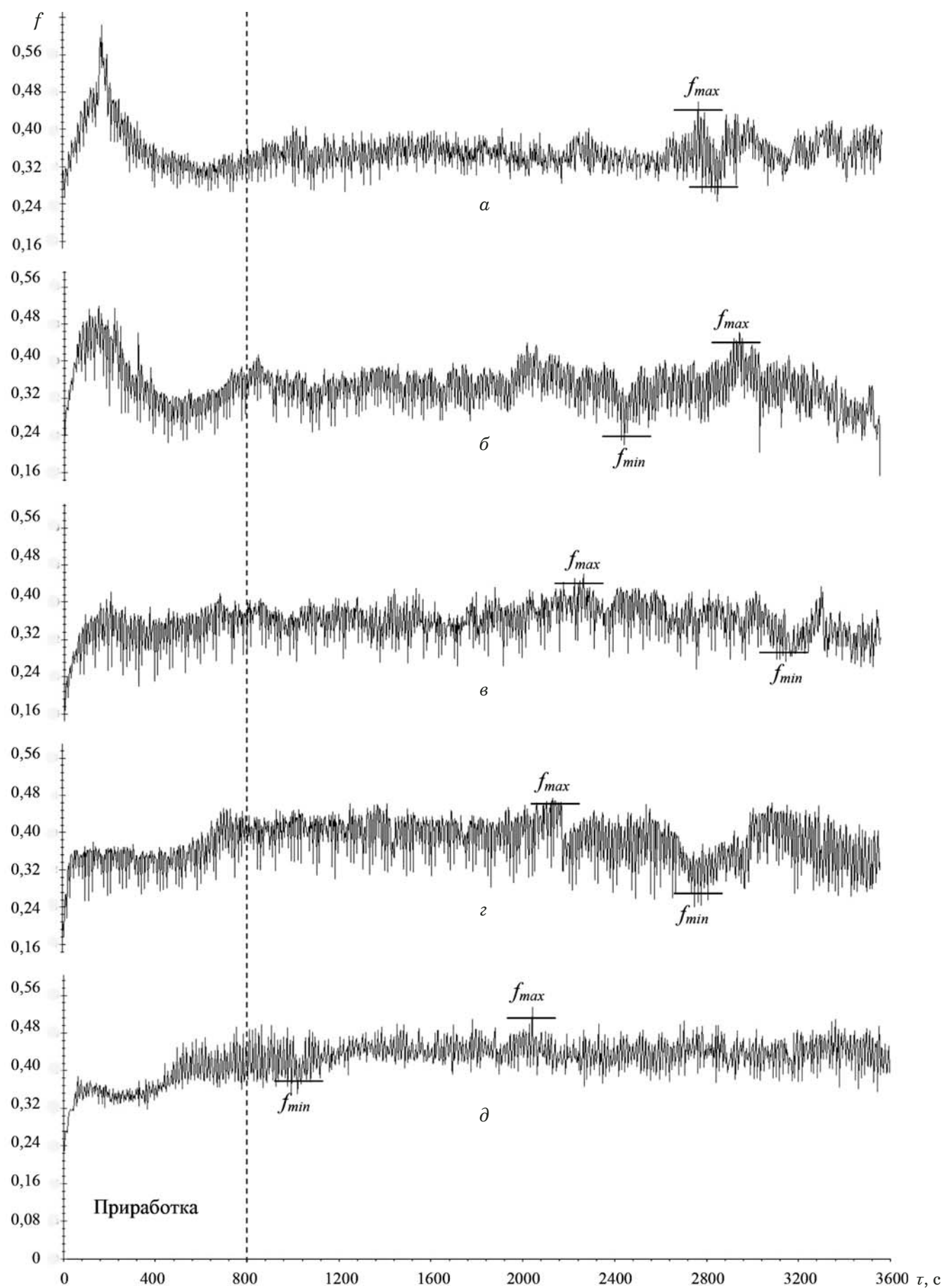


Рис. 3. Диаграммы испытаний на трение образцов Б83 (*a*), Б83 ГП (*б*) и образцов КМ: Б83 + 3 % масс. МШП (*в*), Б83 + 3 % масс. SiC (*г*), Б83 + 0,5 % масс. МШП + 3 % масс. SiC (*д*)

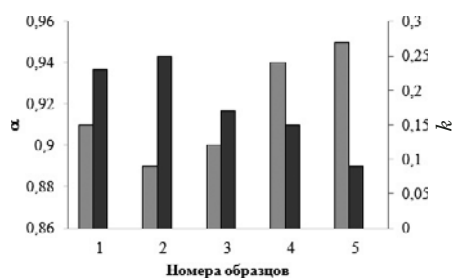


Рис. 4. Коэффициент стабильности α (■) и коэффициент устойчивости k (■) процесса трения исследуемых образцов № 1 – 5

лено. Видно, что на поверхности трения имеются шероховатые участки, образованные при пластическом отеснении материала матрицы из нижних слоев под действием таких частиц, и гладкие участки относительного проскальзывания. Морфология шероховатых участков разных образцов идентична.

Гладкая поверхность трения с наименее выраженными полосами пластического деформирования и участками поверхности относительного проскальзывания большей площади характерна для образца № 3 (см. рис. 5, в). Углерод, входящий в состав шунгита, выступает в роли сухой смазки, обеспечивая создание защитного слоя и сохраняя целостность поверхностных слоев. Однако величина износа для этого образца максимальная среди испытанных КМ.

Минимальный износ имеет полиармированный образец, в котором большое количество фаз в матрице обеспечивает не только снижение на-

Таблица 3. Интенсивность изнашивания I_m и значения коэффициентов трения $f_{тр}$ исследуемых материалов

№ обр.	$I_m \cdot 10^{-4}$, г/м	$f_{тр}$
1	0,204	0,3519
2	0,199	0,3469
3	0,197	0,3402
4	0,190	0,3617
5	0,171	0,3595

грузки на каждую армирующую частицу в отдельности, но и уменьшение доли матрицы в поверхности трения (см. рис. 5, д, табл. 5). Из данных, представленных в табл. 3, следует, что все полученные КМ характеризуются значениями коэффициентов трения, соизмеримыми с таковыми для литого материала. Однако износостойкость образца № 5 значительно увеличена.

Выводы

В работе предложен и реализован способ изготовления практически беспористых дисперсионно-наполненных композиционных материалов на основе матрицы из баббита В83 с использованием методов порошковой металлургии.

Лазерным оптико-акустическим методом измерены модули Юнга и сдвига, а также коэффициент Пуассона полученных образцов КМ, и проанализировано влияние наполнителей из карбида кремния SiC и модифицированных шунгитовых пород на величины этих упругих параметров. Такая диагностика необходима на этапе

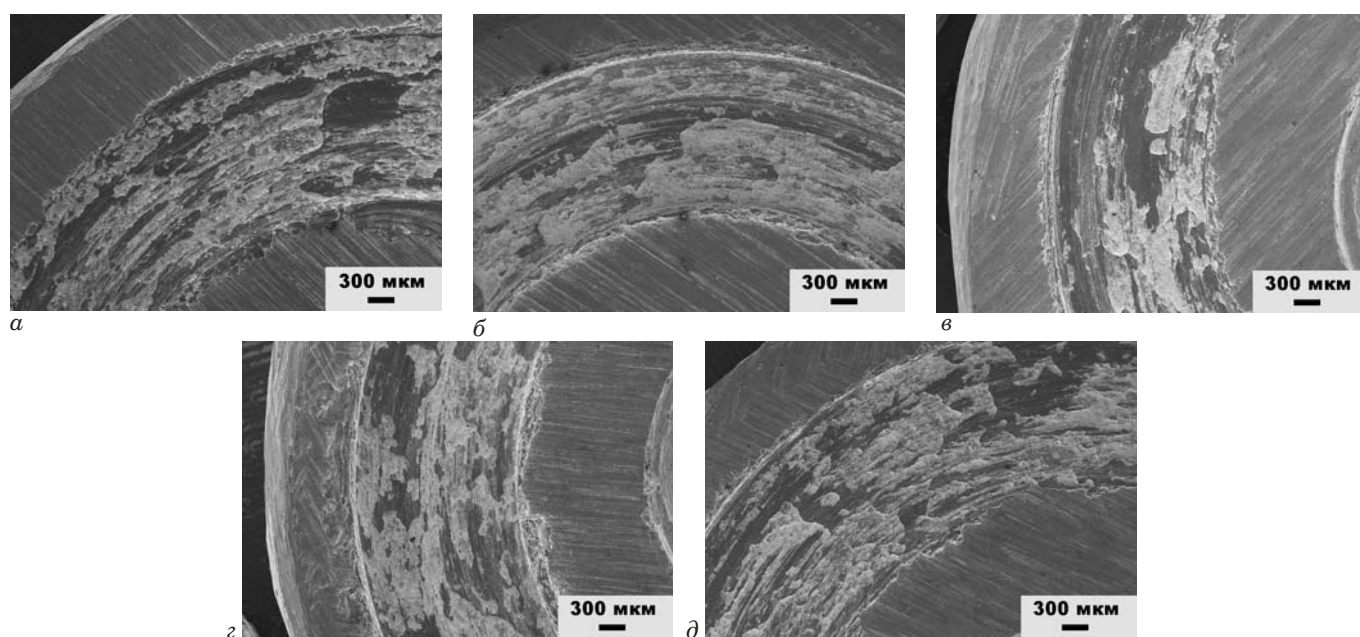


Рис. 5. Поверхности трения образцов В83 (а), В83 ГП (б) и образцов КМ: В83 + 3 % масс. МШП (в), В83 + 3 % масс. SiC (г), В83 + 0,5 % масс. МШП + 3 % масс. SiC (д)

отработки и совершенствования технологии изготовления композиционных материалов, а также для выявления «слабых» мест (с меньшей прочностью) в материале перед изготовлением деталей и изделий.

Армирование сплава Б83 высокопрочными керамическими частицами карбида кремния и ультрадисперсными углеродсодержащими частицами модифицированной шунгитовой породы повышает сопротивление схватыванию, на поверхности трения увеличивается доля площади относительного проскальзывания трущихся тел, что позволяет повысить износостойкость КМ.

Благодарности

Авторы благодарят заведующего лабораторией геологии и технологии шунгитов Института Геологии Карельского НЦ РАН докт. г.-м. наук В. В. Ковалевского за проведение модифицирующей обработки шунгитовой породы.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Потехин Б. А., Илюшин В. В., Христолюбов А. С. Влияние способов литья на структуру и свойства оловянного баббита / *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2009. № 8. С. 16 – 21.
2. Морозов Е. М., Зернин М. М. Контактные задачи механики разрушения. — М.: Машиностроение, 1999. — 544 с.
3. Чернышова Т. А., Калашников И. Е., Болотова Л. К., Кобелева Л. И. Получение алюмоматричных композиционных материалов с наноразмерными модификаторами методами жидкофазного совмещения / *ФизХОМ*. 2006. № 1. С. 85 – 90.
4. Болотова Л. К., Калашников И. Е., Кобелева Л. И., Быков П. А., Катин И. В., Колмаков А. Г., Подымова Н. Б. Структура и свойства композиционных материалов на основе сплава баббита Б83, полученных методом экструзии / *ФизХОМ*. 2017. № 2. С. 63 – 70.
5. Ковалевский В. В. Шунгит — природный фуллереноподобный углерод: структура, свойства, модификация, новые направления использования / *Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: Сборник научных статей*. — Минск: Наука, 2011. С. 74 – 79.
6. Гусев В. Э., Карабутов А. А. Лазерная оптоакустика. — М.: Наука, 1991. — 304 с.
7. Подымова Н. Б., Карабутов А. А., Павлин С. В., Калашников И. Е., Болотова Л. К., Чернышова Т. А., Кобелева Л. И., Кулибаба В. Ф. Измерение упругих модулей дисперсно-наполненных композиционных материалов лазерным оптико-акустическим методом / *ФизХОМ*. 2011. № 2. С. 78 – 87.
8. Подымова Н. Б., Карабутов А. А., Кобелева Л. И., Чернышова Т. А. Количественная оценка влияния пористости на локальный модуль Юнга изотропных композитов лазерным оптико-акустическим методом / *Механика композитных материалов*. 2013. Т. 49. № 4. С. 611 – 626.
9. Новацкий В. Теория упругости. — М.: Мир, 1975. — 872 с.
10. Калашников И. Е., Болотова Л. К., Быков П. А., Кобелева Л. И., Катин И. В., Михеев Р. С., Коберник Н. В. Трибологические свойства композиционных материалов на основе баббита Б83, полученных методом порошковой металлургии / *Металлы*. 2016. № 4. С. 101 – 107.

REFERENCES

1. Potekhin B. A., Pyushin V. V., Khristolyubov A. S. Influence of casting methods on the structure and properties of tin babbitt / *Metalloved. Term. Obrab. Met.* 2009. N 8. P. 16 – 21 [in Russian].
2. Morozov E. M., Zernin M. M. Contact problems of fracture mechanics. — Moscow: Mashinostroenie, 1999. — 544 p. [in Russian].
3. Chernyshova T. A., Kalashnikov I. E., Bolotova L. K., Kobeleva L. I. Getting alumatech composites with nanoscale modifiers in the liquid-phase methods combining / *FizKhOM*. 2006. N 1. P. 85 – 90 [in Russian].
4. Bolotova L. K., Kalashnikov I. E., Kobeleva L. I., Bykov P. A., Katin I. V., Kolmakov A. G., Podymova N. B. Structure and properties of composite materials based on babbitt B83 alloy obtained by extrusion / *FizKhOM*. 2017. N 2. P. 63 – 70.
5. Kovalevskii V. V. Shungite — natural fullerenovogo carbon: structure, properties, modification, and new uses / *Fullerenes and nanostructures in condensed matter: Collection of scientific articles*. — Minsk: Navuka, 2011. P. 74 – 79 [in Russian].
6. Gusev V. E., Karabutov A. A. Laser optoacoustics. — Moscow: Nauka, 1991. — 304 p. [in Russian].
7. Podymova N. B., Karabutov A. A., Pavlin S. V., Kalashnikov I. E., Bolotova L. K., Chernyshova T. A., Kobeleva L. I., Kulibaba V. F. Measurement of elastic modules of dispersed-filled composite materials by laser optical-acoustic method / *FizKhOM*. 2011. N 2. P. 78 – 87.
8. Podymova N. B., Karabutov A. A., Kobeleva L. I., Chernyshova T. A. Quantitative estimation of porosity influence on the local young modulus of isotropic composites by laser optical-acoustic method / *Mekh. Kompozit. Mater.* 2013. Vol. 49. N 4. P. 611 – 626 [in Russian].
9. Novatskii V. Theory of elasticity. — Moscow: Mir, 1975. — 872 p. [Russian translation].
10. Kalashnikov I. E., Bolotova L. K., Bykov P. A., Kobeleva L. I., Katin I. V., Mixeev R. S., Kobernik N. V. Tribological properties of composite materials on the basis of a babbitt B83, obtained by powder metallurgy / *Metally*. 2016. N 4. P. 101 – 107 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-46-51>

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

© **Лидия Леонидовна Смирнова, Александр Владимирович Зинин**

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, д. 4; e-mail: mai@mai.ru

*Статья поступила 17 декабря 2018 г. Поступила после доработки 15 января 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Отмечается, что значительная часть элементов машин и конструкций при эксплуатации наряду со стационарным усталостным нагружением подвержена совместному воздействию малоциклового и многоциклового усталости. Физическая природа разрушения в этих условиях зависит от соотношения параметров этих режимов и требует углубленного исследования. Преобладание в каждом конкретном случае одного из этих процессов и определяет характер накопления повреждений, приводящих к разрушению. При таких режимах с комбинацией предварительного циклического упругопластического деформирования и последующего усталостного нагружения процессу дальнейшего деформирования подвергается как бы «новый материал» с приобретенными после предварительной стадии нагружения новыми свойствами. Для последующей стадии нагружения эти новые свойства определяются уровнем уже накопленных ранее повреждений и структурными изменениями в материале. Поврежденность материала в этом случае рассматривается на основе известного положения о стадийности протекания пластической деформации в виде двух основных процессов — сдвигообразования, вызванного взаимодействием дислокаций, и деструктирования, определяемого нарушением сплошности металла. Выполненные на образцах из циклически упрочняющейся и циклически разупрочняющейся сталей экспериментальные исследования изменения долговечности при воздействии различных уровней предварительного упругопластического деформирования с варьированием числа циклов и амплитуд предварительной упругопластической деформации показали наличие дополнительных повреждений материала при такой комбинации режимов, которые приводят к изменению усталостной долговечности на последующей стадии основного многоциклового нагружения. Показано, что при наличии предварительных перегрузок имеет место корреляционная связь изменения усталостной долговечности с изменениями структурного состояния материала, которые вызваны накопленными повреждениями, причем такие изменения могут характеризоваться соотношением пластической и деструктивной деформаций в виде коэффициента добротности материала.

Ключевые слова: конструкционный материал; циклическое нагружение; усталость; комбинированные режимы нагружения; перегрузка; накопление повреждений; упругопластические деформации; структура материала; дислокации; деструкция.

STRUCTURAL FEATURES OF DAMAGES ACCUMULATION IN CONDITIONS OF COMBINED CYCLIC LOADING

© **Lidia L. Smirnova, Alexander V. Zinin**

Moscow Aviation Institute (National Research University), Volokolamskoe shosse d. 4, Moscow, 125993, Russia; e-mail: mai@mai.ru

Received December 17, 2018. Revised January 15, 2019. Accepted February 25, 2019.

A significant part of the elements of machines and structures along with stationary fatigue is subjected to combined impacts of low-cycle and multi-cycle fatigue loading in operation. The physical nature of their fracture in these conditions depends on the ratio of the mode parameters and entails the necessity of advanced research. The predominance of this or that process determines the nature of the damage accumulation which leads to the destruction. Under such conditions, i.e., preliminary cyclic elastoplastic deformation followed by subsequent fatigue loading, the material subjected to preliminary loading at the first stage can be considered the “new material” with the new properties acquired upon cyclic elastoplastic loading which then undergoes further fatigue loading at the second stage. Hence, at the second stage, the new properties of the material are determined by the level of structural changes and damages earlier accumulated in the material. In this case, the damage to the material is considered on the basis of the well-known statement about the staging character of plastic flow, two main processes, i.e., shear, caused by the interaction of dislocations, and destructuring, attributed to violation of the continuity or integrity of

the metal. Experimental studies of changes in the durability of cyclically hardened and cyclically softened steel specimens at different levels of preliminary elastoplastic deformation with varying number of cycles and amplitudes of preliminary elastoplastic strain showed the occurrence of an additional damage to the material when combination of loading modes leads to change in the fatigue durability at the subsequent stage of the basic multi-cycle loading. It is shown that correlation between changes in the fatigue durability and structural state of the material, caused by accumulated damage upon preliminary overloads, and, moreover, those changes can be characterized by the ratio of plastic and destructive strains as a Q-factor of the material.

Keywords: structural material; cyclic loading; fatigue; combined loading regimes; overload; accumulation of damages; elastic-plastic strains; material structure; dislocation; destruction.

Введение

Повреждения значительной части эксплуатируемых машин и конструкций вызваны совместным проявлением двух процессов — малоцикло-вой и многоцикло-вой усталости [1 – 4]. Физическая природа разрушений в этих условиях остается малоизученной и зависит в значительной степени от того, в каком соотношении находятся указанные процессы. Преобладание одного из них и определяет характер разрушения в эксплуатации [3 – 7]. При таких нестационарных режимах циклического нагружения, связанных с изменением уровня напряжений или асимметрии цикла, деформированию подвергается как бы «новый» материал с приобретенными в процессе предварительного нагружения новыми свойствами, которые определяются уровнем накопленных усталостных повреждений и структурными изменениями в материале на предыдущей стадии [5, 8]. Анализ результатов проведенных в этой области исследований показал, что нагружения на предыдущих стадиях проявляются на последующих стадиях в изменении интенсивности микропластических деформаций и в ускорении или замедлении процесса повреждения металла [6, 7, 9]. Как свидетельствуют литературные данные, этот вопрос требует углубленного изучения. Между тем он представляется важным и для понимания поведения конструкционного материала при нестационарном циклическом деформировании.

Состояние проблемы

Совместное изучение механики поведения материала и структурных изменений при различных условиях его нагружения в пластической области позволило установить закономерности возникновения и накопления в металле повреждений, носящих характер деструкционного деформирования [6 – 10]. С учетом этих данных были развиты базовые положения о стадийности пластической деформации [11, 12], отражающие протекание двух основных процессов — сдвигообразования, вызванного взаимодействием дислокаций, и деструктирования, определяемого нарушением сплошности металла. В этой связи в [8] показано, что модель такого процесса цикли-

ческого пластического деформирования металла наглядно иллюстрируется диаграммами повреждаемости, построенными в координатах $S - \delta_S^{1/2}$, где S — истинное напряжение в каждом из следующих друг за другом полуциклов; δ_S — соответствующая арифметическая сумма всех предшествующих пластических деформаций. На рис. 1 приведено схематическое изображение такой диаграммы. Она состоит из трех линейных отрезков (I, II и III) и показывает, что рассматриваемый процесс циклического деформирования имеет три стадии, для каждой из которых характерен свой механизм.

При анализе данного подхода было высказано предположение, что первая стадия циклического деформирования имеет резко выраженный упругопластический характер. «Продолжительность жизни» образца на этой стадии чаще всего составляет примерно 1 % от всей его жизни. Вторая стадия деформирования не является полностью пластической, и характеризующий ее отрезок соединяется с первым под некоторым углом. Представленная модель дает основание рассматривать величину δ_S как сумму пластической деформации δ_p и макроскопической деформации недислокационной природы. При этом компонента деформации недислокационной природы обусловлена согласно [8] деструкцией твердого тела (в данном случае — образца) и названа деструкционной деформацией δ_d .

Соотношение пластической δ_p и суммарной δ_S деформаций ($dS = \delta_p + \delta_d$, где δ_d — деструкционная деформация) характеризуется величиной $\eta = \delta_p / \delta_S$, названной коэффициентом добротности тела (материала). Начало второй стадии

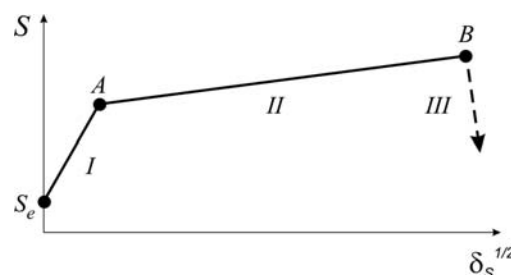


Рис. 1. Схема диаграммы повреждаемости в области малоцикло-вой усталости [8]

сопровождается образованием на поверхности образца разветвленной системы микротрещин. С увеличением числа циклов деформирования эти трещины становятся шире и большая часть амплитуды деформации в цикле приходится на их раскрытие и закрытие. Вторая стадия процесса деформирования — основная и наиболее продолжительная — составляет около 95 %.

В третьей стадии упругопластическая деструкционная деформация локализуется в зоне развития магистральной трещины. Она зарождается в поверхностном слое и далее распространяется внутрь по сечению образца, приводя к окончательному его разрушению.

В развитие этих представлений было проведено [11] детальное исследование кинетики структурных изменений, происходящих во внутренних объемах циклически деформируемого материала. При этом методами электронной и оптической микроскопии показано, что в первой стадии в объеме образца возникают нарушения сплошности материала в виде обособленных микропор и микротрещин. При этом в соответствии с приведенной на рис. 1 диаграммой на первой стадии разрушения такого типа еще не влияют на механическое поведение материала в целом. На второй стадии отдельные микропоры и микротрещины сливаются в трещины по границам зерен, двойников, а также в полосах скольжения. С увеличением суммарной деформации размеры трещин становятся больше и их число растет. К концу второй стадии деформирования зарождается магистральная трещина, на третьей стадии образуется развитая сеть магистральных трещин.

Методические аспекты и результаты экспериментальных исследований

Экспериментальные исследования влияния предварительных малоцикловых перегрузок различного уровня на сопротивление последующему усталостному нагружению различных по циклическим свойствам материалов проводили на двух марках строительной стали: 10Г2С1 (повышенной прочности) и 14Х2ГМР (высокой прочности). Первая из них является циклически упрочняющимся, а вторая — циклически разупрочняющимся материалом.

Как показано ранее [10], одна и та же нагрузка повышенного уровня (перегрузка) вносит разную долю повреждаемости в зависимости от того, на какой стадии такая нагрузка прикладывается. Для выбора режимов предварительной «тренировки» материала определенным числом циклов упругопластической деформации необходимо было получить исходные характеристики малоциклового деформирования и разрушения при стационарном режиме, а также исходные ха-

рактеристики усталостного разрушения для обоих типов материала. Испытания при этом проводили при жестком (с постоянной амплитудой деформации) малоцикловом растяжении-сжатии и при чистом изгибе с вращением. Непрерывная регистрация деформаций и напряжений в процессе испытаний вплоть до разрушения позволила построить диаграммы повреждения исследуемых материалов при указанных типах малоциклового нагружения. В задаваемые параметры режима малоцикловых «тренировок», которые являлись первой ступенью исследуемого процесса двухступенчатого нагружения, входили уровень деформации при жестком нагружении (ϵ_a) и количество циклов «тренировки» на данном уровне ($N_{тр}$).

Диаграммы циклического деформирования (петли упругопластического гистерезиса), полученные в процессе эксперимента, перестраивали затем в рассмотренную выше диаграмму в координатах $S - \delta_S^{1/2}$. На рис. 2 представлены полученные в процессе описанных экспериментов диаграммы деформирования образцов в координатах $S - \delta_S^{1/2}$ с различным числом полных циклов сжатия и растяжения. Независимо от амплитуды деформирования для исследованных типов материалов эти диаграммы имеют три прямолинейных участка, каждый из которых характеризует отдельную стадию с характерным для нее механизмом развития деформаций. Арифметическое суммирование приложенных остаточных деформаций при циклическом деформировании по существу представляет собой путь пластического деформирования по числу циклов нагружения. В рассматриваемом симметричном цикле $\delta_S = 2N\delta_a$, где δ_a — амплитуда пластической деформации в цикле.

Первая стадия деформирования соответствует δ_p . Эта деформация имеет ярко выраженный пластический характер. На второй стадии величину δ_S можно рассматривать как сумму пластической деформации δ_p и макроскопической деформации δ_d , связанной с развитием микроразрушений образца. В выполненных экспериментальных исследованиях вторая стадия у всех образцов составила наиболее продолжительную часть их долговечности. Третья стадия характеризуется резким падением напряжения S . Деструкция, начавшая развиваться на второй стадии процесса деформирования и не влиявшая в целом на несущую способность сечения, на третьей стадии локализуется, что обуславливает снижение несущей способности [11]. Этот процесс развивается достаточно быстро и заканчивается окончательным разрушением образца.

Для исследуемых материалов третья стадия составляла около 0,1 % всей долговечности образца. На рис. 2 показана зависимость коэффициен-

та добротности материала $\eta = \delta_p / \delta_s$ от $\delta_s^{1/2}$. Она демонстрирует интенсивность убывания пластической компоненты в процессе циклического деформирования, что соответствует предположениям авторов работ [8, 11, 12].

Результаты исследований влияния перегрузок на долговечность материала как на стадии образования разрушения, так и на стадии развития трещин показывают [10, 13 – 16] изменение (по сравнению с регулярным нагружением) закономерностей накопления повреждений и, как следствие, изменение числа циклов до разрушения. При этом включение в такой комбинированный режим отдельных циклов упругопластической деформации как в начале нагружения, так и на других его стадиях может приводить (в зависимости от параметров режима и типа материала) либо к снижению сопротивления усталостному разрушению, либо к повышению усталостных характеристик [17] за счет дополнительного упрочнения материала, связанного, в том числе, с изменением его структуры под влиянием различных параметров и условий процесса деформирования.

В настоящих исследованиях эффект повреждения материала предварительными «тренировками» оценивали на основе сопоставления исходных и вторичных кривых усталости, по изменению долговечности образцов из сталей 10Г2С1 (рис. 3, а, б) и 14ХЗГМР (рис. 3, в) при нагружении в условиях растяжения-сжатия и изгиба с вращением как без предварительных малоцикловых «тренировок» (исходные кривые усталости), так и с предварительным малоцикловым деформированием (кривые усталости с «тренировками») упругопластическими циклами (от 5 до 1500 циклов) и с размахами упругопластической деформации $2e_a$, равной 0,2 и 0,5 %.

Как видно из рис. 3, а, при растяжении-сжатии образцов циклически упрочняющейся стали 10Г2С1 предварительная «тренировка» пятью циклами с амплитудой упругопластической деформации 0,2 % (кривая 1) приводит к некоторому повышению сопротивления усталости по сравнению с исходной кривой 4 для нагружения без «тренировки». При этом предел усталости увеличивается приблизительно на 10 МПа (с 300 до 310 МПа). Предварительная «тренировка» пятью циклами с увеличенным размахом деформации до $2e_a = 0,5$ % приводит к снижению кривой усталости (кривая 2) относительно исходной и тем самым — к понижению ограниченного предела усталости приблизительно на 25 МПа. Увеличение числа циклов «тренировки» до 80 с тем же размахом упругопластической деформации $2e_a = 0,5$ % еще в большей степени понижает расположение вторичной кривой усталости (кривая 3).

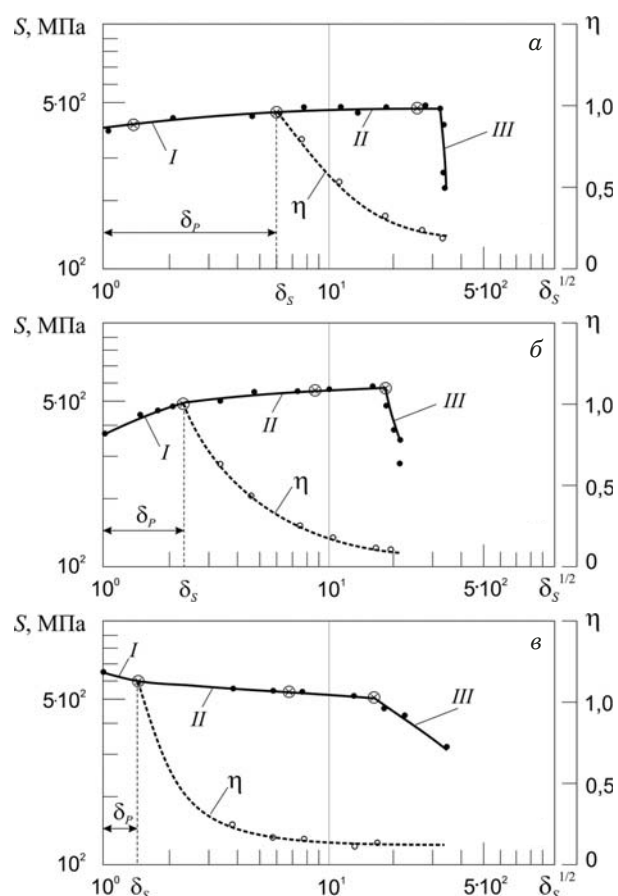


Рис. 2. Экспериментально полученные диаграммы в координатах $S - \delta_s^{1/2}$ и $\eta - \delta_s^{1/2}$ для жесткого циклического деформирования стали 10Г2С1 при e_a , равной 0,2 % (а) и 0,5 % (б) и стали 14Х2ГМР при $e_a = 0,5$ % (в)

При чистом изгибе с вращением образцов из стали 10Г2С1 наблюдалась (см. рис. 3, б) та же тенденция, что и при растяжении-сжатии. Причем «тренировка» 80 циклами с размахом деформации $2e_a = 0,2$ % также повышала долговечность (кривая 1) относительно исходной кривой усталости 2, а увеличение циклов «тренировки» до 1500 с тем же размахом деформации $2e_a = 0,2$ % снижало расположение кривой вторичной усталости (кривая 3).

Результаты экспериментов на образцах из циклически разупрочняющейся стали 14ХЗГМР с расширением числа ступеней циклов предварительной «тренировки» показали (см. рис. 3, в), что вторичные кривые усталости как для «тренировки» пятью циклами с $2e_a = 0,2$ % (кривая 1), так и для «тренировки» 100 циклами с тем же размахом деформации $2e_a = 0,2$ % (кривая 2), а также пятью и 80 циклами с $2e_a = 0,5$ % (кривые 3 и 4 соответственно) имеют тенденцию к снижению долговечности относительно исходной кривой усталости (кривая 5). Причем максимальное снижение имело место при предварительном нагружении 100 циклами с $2e_a = 0,2$ % и составило

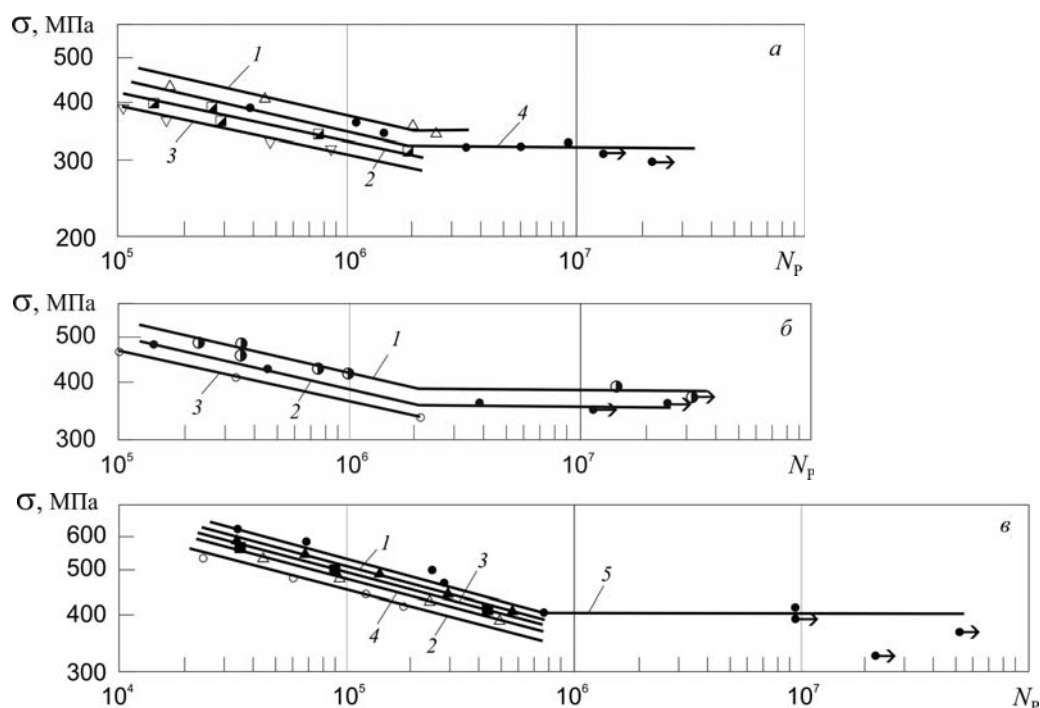


Рис. 3. Исходные и вторичные кривые усталости при нагружении с «тренировками» сталей 10Г2С1 при растяжении-сжатии (а) и изгибе с вращением (б), а также стали 14Х3ГМР (в)

около 55 МПа по отношению к кривой для «нетренированного» материала.

Заключение

Как следует из анализа представленных на рис. 3, а – в результатов испытаний на усталость образцов из сталей 10Г2С1 и 14Х2ГМР с предварительными «тренировками» упругопластическими циклами нагружения, долговечность материала при таких комбинированных режимах изменяется в отличие от исходной кривой усталости — при нагружении без предварительной «тренировки». При этом долговечность циклически упрочняющейся стали 10Г2С1 повышается при «тренировке» относительно малыми числом циклов ($n = 5$) и размахе упругопластической деформации $2\epsilon_a = 0,2\%$. С увеличением этих параметров повреждаемость материала предварительным циклическим упругопластическим деформированием усиливается, вследствие чего соответствующие кривые усталости показывают снижение долговечности и ограниченных пределов выносливости. Циклически разупрочняющаяся сталь 14Х2ГМР при всех условиях, всех уровнях предварительного деформирования и числа циклов «тренировки» проявляет эффект повышенной повреждаемости материала этими циклами, обуславливающей уменьшение долговечности и снижение уровня ограниченного предела выносливости, в отличие от «нетренированного» материала.

Анализ полученных экспериментальных данных об изменении усталостной повреждаемости материала при наличии предварительного «тренировочного» циклического упругопластического деформирования (см. рис. 2, а – в) с позиций учета влияния на него изменения структурного состояния материала показывает, что отмеченные выше эффекты для циклически упрочняющегося материала (сталь 10Г2С1) коррелируют с величиной деформации предварительной «тренировки» и с присутствующей в данном случае деструкционной составляющей деформации на II стадии диаграммы деформирования в координатах $S - \delta_S^{1/2}$ (см. рис. 2, а, б). Для циклически разупрочняющегося материала (сталь 14Х2ГМР) предварительная малоцикловая «тренировка» как на I стадии деформирования, так и на последующих II и III стадиях (см. рис. 2, в) независимо от величины амплитуды предварительной деформации уменьшает долговечность и ограниченный предел выносливости.

Таким образом, интенсивность процесса изменения сопротивления материала усталостному разрушению при наличии предварительного малоциклового нагружения определяется типом материала, амплитудой деформации и количеством циклов предварительной «тренировки», влияющих на уровень накопленной поврежденности. При этом имеет место корреляционная связь этого процесса с изменениями структурного состояния материала при наличии перегрузок. Указанное обстоятельство следует учитывать при назна-

чении технологических операций, связанных с предварительным циклическим деформированием материала конструкции повышенными уровнями нагрузок, путем выбора экспериментально обоснованного допустимого уровня режима нагружения и числа циклов «тренировки» в зависимости от уровня вносимой ими поврежденности, типа материала и условий эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Когаев В. П.** Расчеты на прочность при напряжениях, переменных во времени. — М.: Машиностроение, 1993. — 364 с.
2. **Степнов М. Н., Агамиров Л. В., Зинин А. В., Махутов Н. А., Гаденин М. М., Кузьмин А. Е.** Научные школы. Прочность машин и конструкций при переменных нагрузках. — М.: МАТИ, 2001. — 216 с.
3. **Махутов Н. А., Гаденин М. М., Москвичев В. В. и др.** Локальные критерии прочности, ресурса и живучести авиационных конструкций. Серия «Исследования прочности, ресурса и безопасности летательных аппаратов». — Новосибирск: Наука, 2017. — 600 с.
4. **Махутов Н. А., Рачук В. С., Гаденин М. М. и др.** Прочность и ресурс ЖРД. Серия «Исследования напряжений и прочности ракетных двигателей». — М.: Наука, 2011. — 525 с.
5. **Махутов Н. А.** Конструкционная прочность, ресурс и технологическая безопасность. В двух частях. Ч. 1: Критерии прочности и ресурса. — Новосибирск: Наука, 2005. — 494 с.
6. **Романов А. Н.** Разрушение при малоцикловом нагружении. — М.: Наука, 1988. — 278 с.
7. **Романов А. М., Филимонова Н. И.** Накопление повреждений при циклическом нагружении с учетом структурных и деформированных неоднородностей / Сборник материалов Международной научной конференции «Машины, технологии и материалы для современного машиностроения». — Москва – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2018. — 156 с.
8. **Ровинский Б. М., Рыбакова Л. М.** Напряжения, деформации и структурные изменения в техническом железе при циклической пластической деформации / Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 3. С. 101.
9. **Гурьев А. В., Козуб В. В.** К вопросу о влиянии предварительного циклического нагружения на интенсивность накопления усталостных повреждений в стали / Материаловедение и прочность материалов / Труды Волгоградского политехнического института. 1971. Т. 3.
10. **Романов А. Н., Смирнова Л. Л., Меренкова Р. Ф.** Влияние малоцикловых нагрузок на усталость конструкционных материалов / МТМ. 1979. № 4. С. 34.
11. **Ровинский Б. М., Рыбакова Л. М., Меренкова Р. Ф.** Диаграмма напряжений-деформаций и структурные изменения в металле при малоцикловой усталости / Доклады III совещания по механическим вопросам усталости. — М.: Наука, 1969. С. 41.
12. **Рыбакова Л. М.** Деструкция металла при объемном и поверхностном пластическом деформировании / МТМ. 1980. № 8. С. 17.
13. **Смирнова Л. Л., Лебединский С. Г.** Влияние технологических перегрузок на ресурс фильтра авиационных гидросистем / Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. 31 марта 2016. Ч. 1. — Смоленск, 2016. С. 71.
14. **Лебединский С. Г., Смирнова Л. Л., Москвитин Г. В.** Влияние растягивающих перегрузок на скорость роста усталостных трещин в сплавах АК4-1 и ВТ3 / Материалы XVIII Международного семинара, 24–25 июня 2011 г. — Подольск: МГОУ, 2011.
15. **Смирнова Л. Л.** Скорость развития усталостных трещин в условиях перегрузок / Объединенный научный журнал. — М.: Агентство научной печати. 2013. № 3 – 4.
16. **Степнов М. Н., Зинин А. В.** Прогнозирование характеристик сопротивления усталости материалов и элементов конструкций. — М.: Инновационное машиностроение, 2016. — 392 с.
17. **Махутов Н. А., Фролов К. В., Гаденин М. М. и др.** Научные основы повышения малоцикловой прочности. — М.: Наука, 2006. — 623 с.

REFERENCES

1. **Kogaev V. P.** Strength calculations at variable in time stresses. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1993. — 364 p. [in Russian].
2. **Stepnov M. N., Agamirov L. V., Zinin A. V., Makhutov N. A., Gadenin M. M., Kuzmin A. E.** Scientific schools. The strength of machines and structures at variable loads. — Moscow: MATI, 2001. — 216 p. [in Russian].
3. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Moskvichov V. V., et al.** Local criteria of strength, resource and survivability of aviation structures. The series “Researches of strength, resource and safety of aircrafts”. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 600 p. [in Russian].
4. **Makhutov N. A., Rachuk V. S., Gadenin M. M., et al.** Strength and resource of liquid-fuel rocket engines. The series “Researches of rocket engines stresses and strength”. — Moscow: Nauka, 2011. — 525 p. [in Russian].
5. **Makhutov N. A.** Structural strength, resource and engineering safety. In 2 parts. Part 1. Strength and resource criteria. — Novosibirsk: Nauka, 2005. — 494 p. [in Russian].
6. **Romanov A. N.** Fracture under low-cycle loading. — Moscow: Nauka, 1988. — 278 p. [in Russian].
7. **Romanov A. M., Filimonova N. I.** Accumulation of damage under cyclic loading, taking into account structural and deformed inhomogeneities / The collection of materials of the International scientific conference “Machines, technologies and materials for modern engineering”. — Moscow – Izhevsk: Institute of Computer Science, 2018. — 156 p. [in Russian].
8. **Rovinskii B. M., Rybakova L. M.** Stress, strain and structural changes in iron at cyclic plastic strain / Izv. AN SSSR. Metall. 1965. N 3. P. 101. [in Russian].
9. **Gur'ev A. V., Kozub V. V.** On the question of the effect of preliminary cyclic loading on the intensity of fatigue damage accumulation in steel. Materials technology and strength of materials / Tr. Volgograd. Politekh. Inst. 1971. Vol. 3. [in Russian].
10. **Romanov A. M., Smirnova L. L., Merenkova R. F.** Effect of low-cycle loads on fatigue of structural materials / МТМ. 1979. N 4. P. 34. [in Russian].
11. **Rovinskii B. M., Rybakova L. M., Merenkova R. F.** The stress-strain diagram and structural changes in a metal at low-cycle fatigue / Report at the 3rd meeting on the mechanical problems of fatigue. — Moscow: Nauka, 1969. P. 41 [in Russian].
12. **Rybakova L. M.** Degradation of a metal at volumetric and superficial plastic deformation / МТМ. 1980. N 8. P. 17 [in Russian].
13. **Smirnova L. L., Lebedinsky S. G.** The impact of technological overload on the filter life of aviation hydraulic systems / Collection of scientific papers on the materials of the International Scientific and Practical Conference. March 31, 2016. Part 1. — Smolensk, 2016. P. 71 [in Russian].
14. **Lebedinsky S. G., Smirnova L. L., Moskvitin G. V.** The effect of tensile overloads on the growth rate of fatigue cracks in alloys AK4-1 and VT3 / Materials of the XVIII International Seminar on June 24 – 25, 2011. — Podolsk: MGOU, 2011 [in Russian].
15. **Smirnova L. L.** The rate of fatigue cracks growth under overload conditions / Ob'ed. Nauch. Zh. — Moscow: Agentstvo Nauch. Pechati. 2013. N 3 – 4. P. 11 [in Russian].
16. **Stepnov M. N., Zinin A. V.** Prediction of fatigue resistance characteristics of materials and structural parts. — Moscow: Innovatsionnoye mashinostroyeniye, 2016. — 392 p. [in Russian].
17. **Makhutov N. A., Frolov K. V., Gadenin M. M., et al.** Scientific bases of low cycle strength increase. — Moscow: Nauka, 2006. — 623 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-52-66>

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАТОРОВ НАПРЯЖЕНИЙ НА КОНСТРУКТИВНУЮ ПРОЧНОСТЬ ЛИТЫХ ТУРБИННЫХ ЛОПАТОК АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

© Анатолий Николаевич Петухов¹, Федор Дмитриевич Киселев²

¹ ЦИАМ им. П. И. Баранова, Россия, 111116, Москва, ул. Авиамоторная, 2.

² «ЦНИИ ВВС» Минобороны России, Россия, 141103, Московская обл., г. Щелково, ул. Аэродромная, д. 2, корп. 5;
e-mail: kiselev_fd@mail.ru

*Статья поступила 6 марта 2018 г. Поступила после доработки 15 июня 2018 г.
Принята к публикации 25 декабря 2018 г.*

При установлении причин разрушений турбинных лопаток важным этапом является оценка параметров качества изготовления лопаток, влияющих на их эксплуатационную работоспособность. Производственные дефекты, как правило, являются концентраторами напряжений. При этом под дефектами понимаются не только те, наличие которых не допускается техническими условиями на изготовление лопаток, но и разного рода выявленные концентраторы, способствующие разрушению лопаток в эксплуатации. Оценка качества лопаток предусматривает выявление и анализ дефектов, а также определение технологического этапа, на котором они образовались. Для охлаждаемых турбинных лопаток это литейный этап их изготовления. Исследования лопаток, разрушившихся в процессе наработки в эксплуатации, показывают, что несмотря на их контроль и отбраковку при изготовлении в материале турбинных лопаток, устанавливаемых на авиационные двигатели, присутствуют литейные дефекты. Показано, что выявленные литейные дефекты влияют на характеристики прочности турбинных лопаток и инициируют в них усталостные разрушения в процессе эксплуатации. Отмечены особенности характеристик качества монокристаллических турбинных лопаток, влияющие на их работоспособность, отмечены дефекты, способствующие их разрушению в эксплуатации. Показана необходимость совершенствования нормирования и контроля качества при проектировании и производстве лопаток.

Ключевые слова: литые турбинные лопатки авиационных ГТД; нормирование и контроль качества лопаток; концентраторы напряжений; производственные (технологические) дефекты; анизотропия свойств материала монокристаллических лопаток.

THE IMPACT OF STRESS CONCENTRATORS ON THE STRUCTURAL STRENGTH OF CAST TURBINE BLADES OF AIRCRAFT ENGINES

© Anatoly N. Petukhov¹, Fedor D. Kiselev²

¹ P. I. Baranov CIAM, ul. Aviamotornaya, d. 3, Moscow, 111116, Russia.

² FSBE "AFCR" MDRF, ul. Aerodromnaya, d. 2, korp. 5, Shchelkovo, Moskovskaya oblast', 141103, Russia;
e-mail: kiselev_fd@mail.ru

Received March 6, 2018. Revised June 15, 2018. Accepted December 25, 2018.

Assessing of the quality parameters of the blade manufacture, which can affect their operational performance, is an important step in determining the causes of turbine blade destruction. Manufacturing defects, despite their great diversity, tend to be stress concentrators. Apart from the defects listed in the specifications to be avoided upon blade manufacturing, we mean also various kinds of defects identified as concentrators that contribute to the destruction of the blades in operation. Assessment of the blade quality suggests identification and analysis of the defects, as well as determination of the technological stage at which they have been formed. For cooled turbine blades this is the foundry stage of their manufacture. Studies of the blades damaged in operation, revealed that despite the control and rejection of blades in the manufacture, the materials of the turbine blades installed on aircraft engines, contain casting defects. The revealed casting defects are shown to affect the strength characteristics and durability of turbine blades and contribute to their destruction through fatigue fracture in operation. The special features of the quality characteristics of the single-crystal turbine blades, affecting their performance, and defects that contribute to their destruction in operation are highlighted. The necessity of improving the valuation, standardization and quality control both at the stages of design and manufacture of blades is shown.

Keywords: cast turbine blades of gas turbine engines; standardization and quality control of the blades; stress concentrators; industrial (technological) defects; anisotropy of the material properties of single-crystal blades.

Введение

Для установления причин эксплуатационных разрушений турбинных лопаток необходима оценка качества их изготовления. В ГОСТ 15467–79 (СЭВ 3519–81) дано определение дефекта: «это каждое отдельное несоответствие продукции требованиям нормативной документации, приведшее к нарушению регламентированных физико-механических, конструктивных, эксплуатационных и других свойств объекта».

Конструктивно-производственные дефекты, как правило, являются концентраторами напряжений. В частности, в качестве концентратора напряжений рассматривают резкое изменение размеров поперечного сечения образца или детали, что вызывает эффект концентрации напряжений первого рода. В сложных многофазных сплавах концентраторами напряжений являются дефекты структуры материала (микропоры, разнотекучность, выделения вторичных фаз и т.д.) и искажения кристаллического строения внутри зерна (линии скольжения, дислокации, вакансии, дефекты упаковки), которые вызывают концентрацию напряжений второго и третьего рода [1, 2]. Под дефектами в данном случае понимают не только те, наличие которых не допускается техническими условиями на изготовление лопаток, но и разного рода факторы, отрицательно влияющие на конструктивную прочность лопаток, концентраторы напряжений, инициирующие разрушение лопаток в эксплуатации.

Концентрация напряжений — явление локального повышения напряжений, обусловленное резким изменением поперечного сечения детали, наличием макро- и микродефектов структуры материала и различием физико-механических свойств его фазовых составляющих. Важной характеристикой концентратора (трещиноподобного дефекта) является его способность формировать свою собственную зону пластической деформации.

Исследование лопаток предусматривает выявление и анализ дефектов, а также технологического этапа, на котором образовались дефекты. Для охлаждаемых турбинных лопаток представляет интерес литейный этап их изготовления.

Для изготовления отливок турбинных лопаток авиационных ГТД используют технологии литья поликристаллической равноосной структуры, направленной кристаллизации и монокристаллизации.

Для обеспечения качества турбинных лопаток обязательным этапом является входной контроль характеристик заготовок жаропрочных сплавов, поставляемых для производства отливок лопаток по нормам соответствующих технических условий. Еще более важен выходной

контроль качества отливок в соответствии с техническими условиями, например, для монокристаллических лопаток (ТУ 1-668-0012-200).

Приведем основные технологические операции по изготовлению отливок турбинных лопаток: а) изготовление литейных полуформ; б) изготовление стержней; в) сборка формы с простановкой стержней и подготовка ее к заливке; г) заливка форм расплавленным металлом; д) затвердевание и охлаждение отливок; е) выбивка отливок из форм и стержней из отливок; ж) отделение литниковой системы от отливок, их очистка и зачистка; и) термообработка отливок; к) контроль качества отливок. Сводка брака по литейному участку одного из машиностроительных предприятий, использующему установки УВНК-8П и УППФ-3М, представлена в табл. 1. Проведено ранжирование дефектов (из общего числа определяемых) по числу забракованных отливок лопаток по каждому дефекту.

Видно, что в наибольшей мере отбраковываются следующие дефекты:

- 1) сор — формовочный материал, внедрившийся в поверхностные слои отливки;
- 2) выход стержня — залитые металлом отверстия или полости в отливке из-за выхода стержня;

Таблица 1. Ранжирование вида дефектов по числу отбракованных лопаток

Номер дефекта	Вид дефекта	Количество дефектов	Процент брака
18	Несоответствие структуры	1223	41,08
1	Сор	890	29,90
2	Выход стержня	269	9,04
4	Горячая трещина	169	5,68
13	Изменение размеров	117	3,93
14	Разностенность	85	2,86
17	Залив	54	1,81
10	Недолив	41	1,38
16	Коробление	21	0,71
6	Рыхлота	19	0,64
9	Усадочная раковина	19	0,64
8	Королек	17	0,57
11	Пригар	14	0,47
12	Механическое повреждение	14	0,47
15	Спай	10	0,34
3	Модельная трещина	4	0,13
5	Механическое повреждение	4	0,13
20	Зарез	3	0,10
7	Плена	2	0,07
19	Холодная трещина	2	0,07

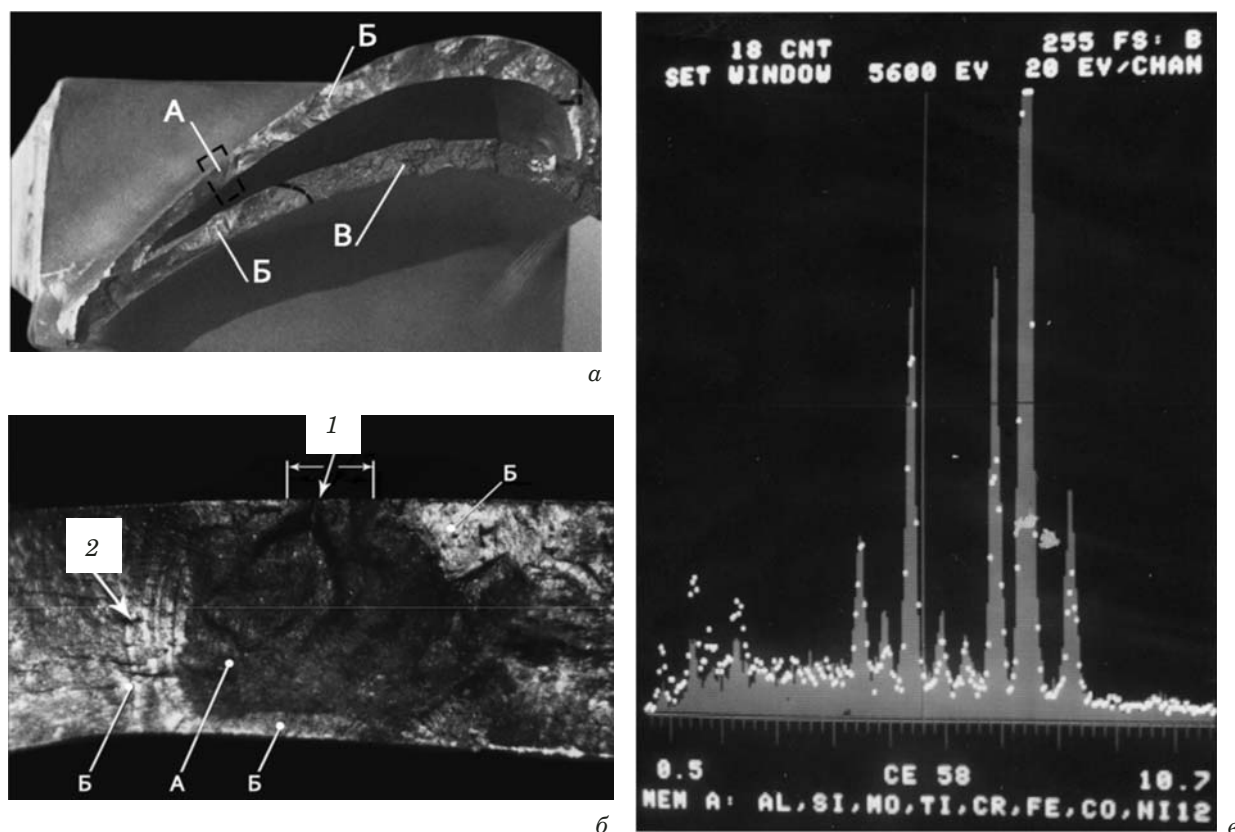


Рис. 1. Поверхность излома (*а*, $\times 1,8$), участок поверхности излома (*б*, $\times 18$) и микроспектрограмма (*в*) с поверхности излома в зоне металлургического дефекта — места начала усталостного разрушения турбинной лопатки из сплава ВЖЛ12У: *А* — дефект металлургического происхождения (плена); стрелкой *1* (*б*) показан выход плены на поверхность ($\sim 0,8$ мм) спинки пера лопатки, стрелкой *2* — усталостные линии; *Б* — зона усталостного развития трещины; *В* — зона долома; точечная спектрограмма (*в*) снята в зоне металлургического дефекта, сплошной спектр — вдали от металлургического дефекта (крайние левые пики спектра указывают на повышенное содержание алюминия и кремния в зоне металлургического дефекта)

4) горячая трещина — разрыв или надрыв тела отливки усадочного происхождения, возникший в интервале температур затвердевания;

13) изменение размеров — несоответствие размеров отливки требованиям нормативной документации;

18) несоответствие структуры — ликвации по химическим элементам (легирующим элементам и примесям) или местные скопления соединений в теле отливки, возникшие в результате избирательной кристаллизации при затвердевании.

Экспериментальные исследования и их обсуждение

Исследования качества турбинных лопаток при ремонте и в эксплуатации показывают, что несмотря на их контроль и отбраковку при изготовлении в материале турбинных лопаток, устанавливаемых на авиационные двигатели, выявляются литейные дефекты.

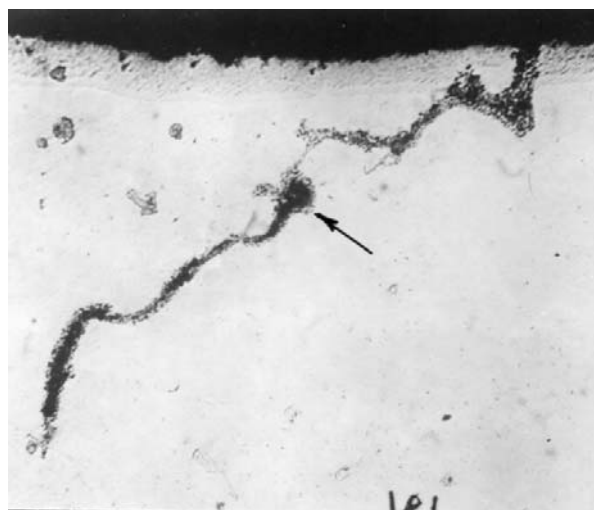
В работе проведены исследования эксплуатационных разрушений литых турбинных лопаток авиационных ГТД в целях определения характе-

ра разрушения, проверки качества материала и установления причин разрушения. Проверку качества литья, сплошности материала, определение характера литейных дефектов, расположения их относительно очага усталостного разрушения лопатки, выявление концентраторов, дефектов как факторов, способствующих разрушению, проводили с использованием неразрушающего контроля, оптической и электронной фратографии, металлографии, спектрального и микрорентгеноспектрального анализа. Качество структуры материала лопаток определяли контролем ее однородности, идентификацией структурных составляющих, их морфологии и количественного состава. Кроме того, измеряли геометрические размеры элементов внешней и внутренней формы лопатки, характеристики механических свойств материала.

В результате выявлены концентраторы напряжений, литейные дефекты охлаждаемых турбинных лопаток авиационных ГТД, снизившие характеристики конструктивной прочности лопаток, инициировавшие зарождение усталостных



а, ×340



б, ×200

Рис. 2. Металлургические (литейные) дефекты (указаны стрелками) на нетравленых шлифах — окисные плены, выходящие на поверхность выкружки на выходной кромке (а) и поверхность спинки (б) турбинной лопатки из сплава ВЖЛ12У



а, ×115



б, ×200

Рис. 3. Металлургические (литейные) дефекты на травленых шлифах — окисные плены (раковины) в материале турбинных лопаток из сплавов ВЖЛ12У (а) и ЖС6У (б)

трещин, способствовавшие разрушению лопаток в эксплуатации.

Исследовали охлаждаемые лопатки турбин авиационных ГТД третьего поколения. На разрушившихся в эксплуатации небандажированных турбинных лопатках из сплава ВЖЛ12У равноосной кристаллизации выявлены литейные дефекты в виде окисных плен и раковин

(рис. 1 – 3), образующиеся за счет попадания в расплавленный металл оксидов легкоокисляющихся легирующих элементов основного материала, отслоений литейной формы или других засоров. Признаками плен в изломе является почти аморфное строение поверхности (с отсутствием элементов разрушения, свойственных металлам), имеющей, как правило, черный цвет.

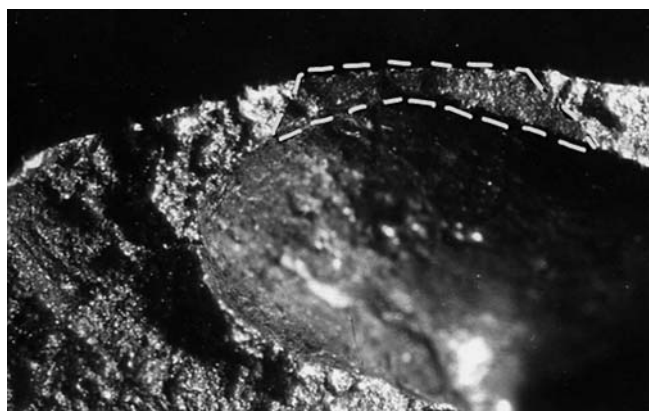


Рис. 4. Поверхность раскрытой усталостной трещины (обведена пунктиром) вблизи входной кромки со стороны спинки охлаждаемой турбинной лопатки из сплава ВЖЛ12У (усталостная трещина образовалась в зоне литейного утонения стенки пера лопатки)

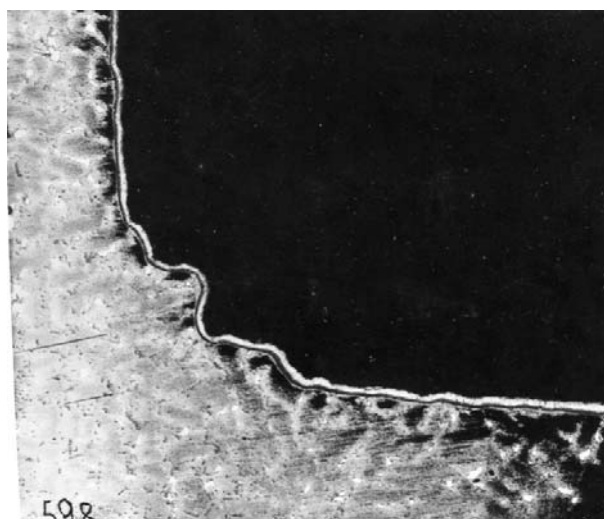
Характерные детали микрорельефа в зоне плен и раковин — микрорыхлоты и окислы. О метал-

лургических дефектах в виде плен и раковин можно судить по наличию повышенного содержания алюминия и кремния в их полостях (см. рис. 1, в). В ряде случаев имеет место явно выраженное обеднение легирующими элементами матрицы сплава вблизи полостей дефектов (см. рис. 3).

Обнаружены также литейные дефекты в виде утонений стенок (рис. 4), неровностей радиусов скругления отдельных конструктивных элементов лопаток (рис. 5, а, б), наличия поднутрений (рис. 5, в). Эти дефекты связаны с недостатками геометрии литейной формы (стержня) или со смещением стержня при заливке.

Факторами, способствующими разрушению в эксплуатации бандажированных турбинных лопаток из сплава ЖС6У, являлись:

некачественное изготовление, выразившееся в наличии литейных дефектов в виде окисных плен, раковин (см. рис. 3, б) усадочного происхождения и утонений стенок;



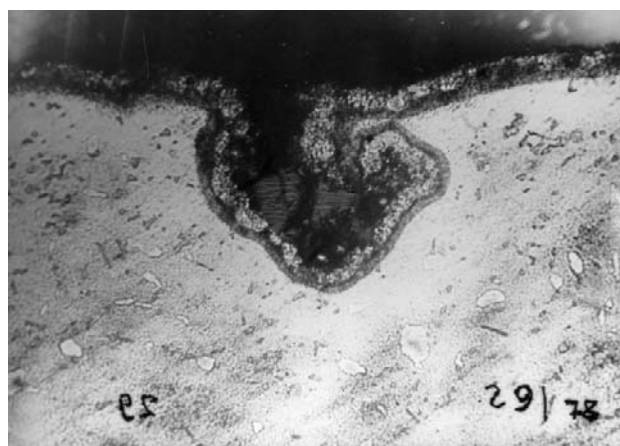
а, ×50



б, ×50



в, ×200



z, ×500

Рис. 5. Литейные дефекты типа неровностей (а, б), отсутствия радиуса скругления (б) и поднутрение (в) у ребер радиатора на внутренней и внешней (z) поверхностях входной кромки охлаждаемых турбинных лопаток из сплава ВЖЛ12У: стрелкой (в) указана усталостная трещина, развившаяся от литейного дефекта в виде поднутрения

наличие конструктивно-производственных недостатков, создающих повышенную концентрацию напряжений в зоне начала разрушения, в виде неровностей, малых радиусов скругления выходных кромок и местного утонения стенок лопаток в зонах начала и окончания щели для выхода охлаждающего воздуха, а также литейных поднутрений и отсутствия радиусов перехода во внутренней полости лопаток в местах перехода вертикального ребра в тело корыта и спинки лопатки (рис. 6, б).

В ряде случаев в очагах раскрытых усталостных трещин выявлялась литейная пористость, характеризующаяся как концентратор напряжений второго рода, инициировавший зарождение усталостной трещины (рис. 7).

Усадочная и газовая пористость материала формируется и при литье монокристаллических турбинных лопаток из сплавов ЖС32, ЖС36 [3]. Количество пористости зависит от технологии литья — параметров кристаллизации [4]. Газовая пористость выявляется в очагах усталостных разрушений турбинных лопаток как фактор, способствующий разрушению.

Следует отметить, что литые лопатки поликристаллической равноосной кристаллизации характеризуются большой неоднородностью размеров зерна (рис. 8).

Так, при литье по серийной технологии турбинной лопатки из сплава ВЖЛ12У разноразмерность зерен — концентратор напряжений второго рода (см. рис. 8, б). В зоне расположения указанного концентратора (40 мм от основания хвостовика) произошло более 50 % эксплуатационных разрушений лопаток данной модификации, хотя при исследовании установлено, что факторами, инициировавшими зарождение усталостных трещин, являлись литейные дефекты —

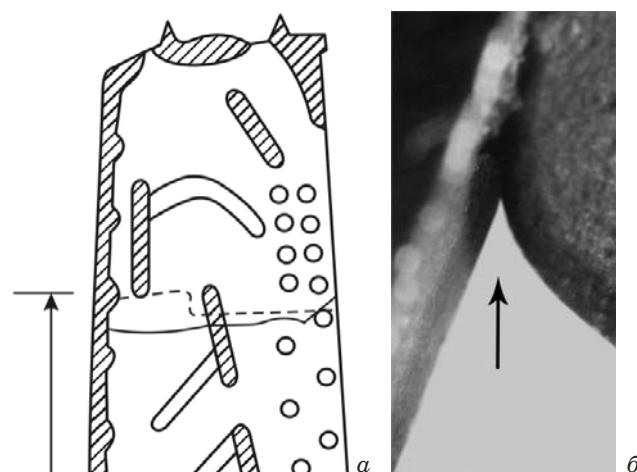
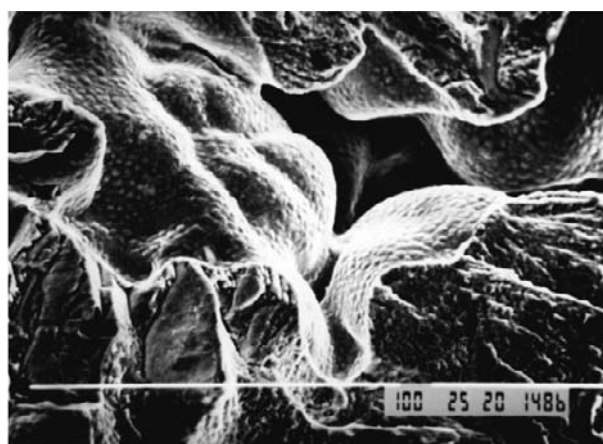


Рис. 6. Эскиз внутренней полости (а) и вид места перехода верхнего ребра к внутренней поверхности спинки (б, $\times 18$) рабочей турбинной лопатки из сплава ЖС6У; стрелкой (б) указан литейный дефект в виде подреза внутреннего ребра жесткости (соответствует месту расположения очага усталостного разрушения лопатки)

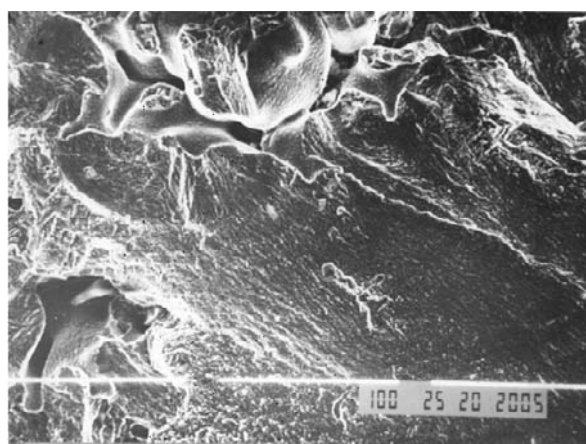
концентраторы напряжений первого рода во внутренней полости лопаток (см. рис. 5, б, в).

В материале турбинных лопаток при поликристаллической равноосной кристаллизации выявляются дендритная ячеистость (рис. 9, а), по-разному ориентированная в каждом зерне, и ликвационная неоднородность (рис. 9, б).

Исследования эксплуатационных повреждений (разрушений) лопаток показывают, что дефекты литейного происхождения как факторы, способствующие разрушению, выявляются и на охлаждаемых турбинных лопатках из сплавов ЖС26, ЖС32 авиационных двигателей четвертого поколения. Разрушения при этом происходят по усталостному механизму, например, от перфорационных каналов. В очагах усталостного разрушения так же, как и на турбинных лопатках авиадвигателей третьего поколения, выявляются



а, $\times 750$



б, $\times 350$

Рис. 7. Литейная пористость в очагах раскрытых усталостных трещин на рабочих лопатках из сплавов ВЖЛ12У (а) и ЖС6К (б)

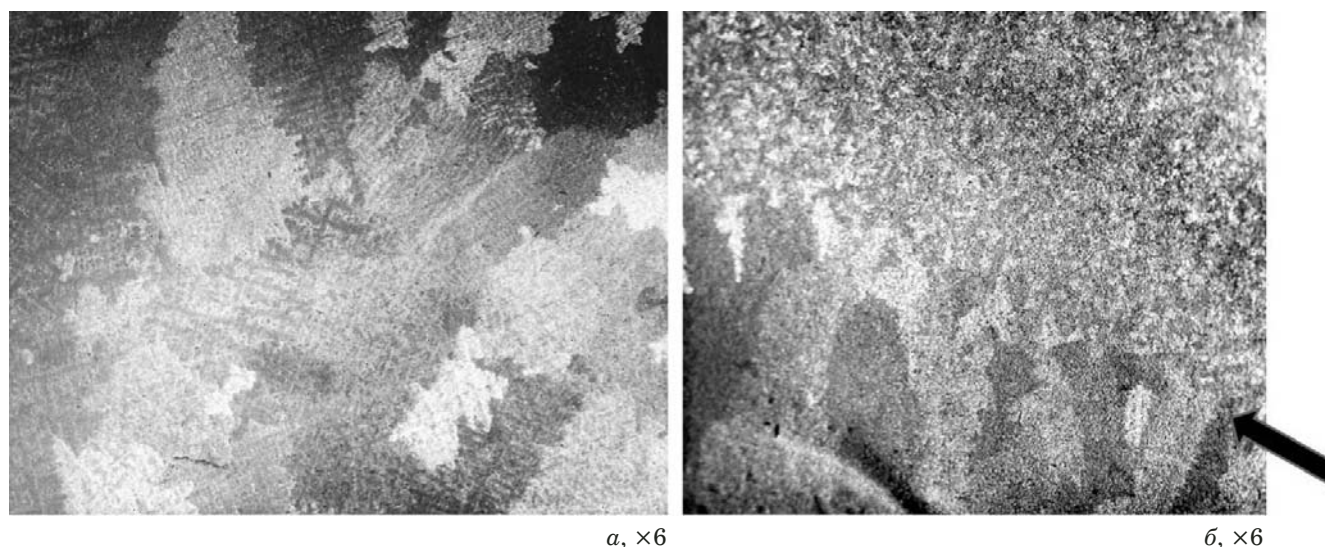


Рис. 8. Макроструктура материала турбинной лопатки из сплава ВЖЛ12У, отлитой по серийной технологии в хвостовике (а) и в зоне пера на расстоянии 40 мм от основания хвостовика (б): стрелкой указана граница разноразмерности зерен, сформировавшихся при литье (поликристаллическая равноосная кристаллизация) в прикомлевой зоне пера

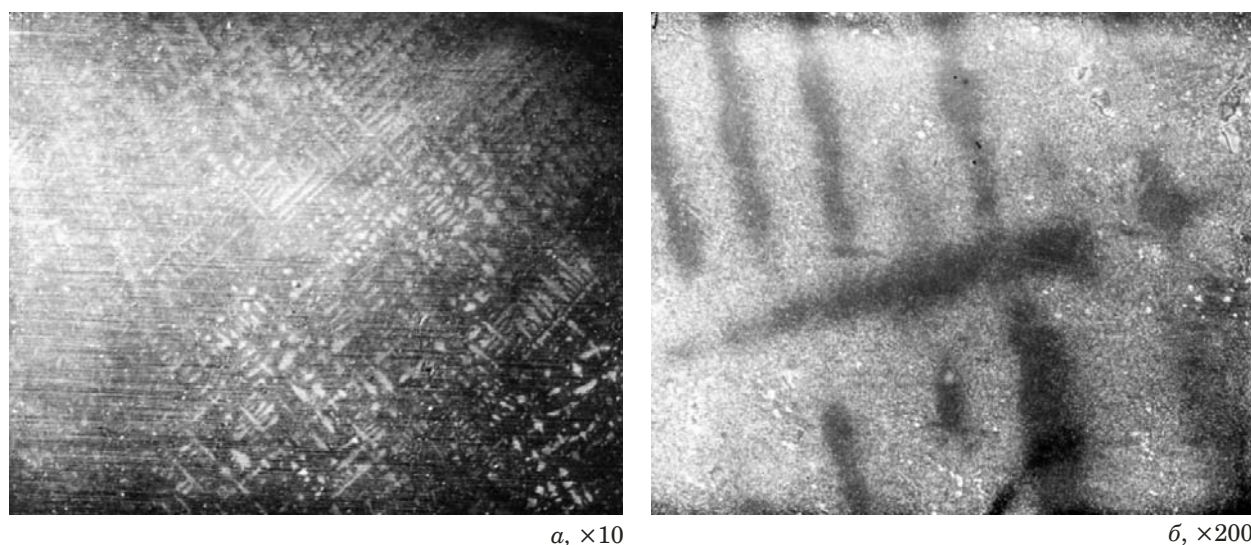


Рис. 9. Дендритная ячеистость (а) и ликвационная неоднородность (б) в зерне материала лопатки из сплава ВЖЛ12У (с поликристаллической равноосной кристаллизацией)

утолщения стенки конструктивных элементов лопаток, литейные несплошности материала, кристаллизационные поры.

При анализе факторов, влияющих на надежность и ресурс турбинных лопаток направленной кристаллизации (НК) необходимо учитывать, что в зависимости от особенностей применяемой технологии отливки турбинных лопаток с НК могут состоять из множества столбчатых зерен с поперечным размером до 2 – 5 мм, из нескольких (обычно трех – пяти) крупных столбчатых зерен произвольной кристаллографической ориентации (КГО), а также иметь монокристаллическую структуру заданной КГО.

Необходимо учитывать, что морфология дендритных ячеек и расстояние между первичными дендритами зависят от скорости охлаждения при затвердевании.

По технологии НК, используемой на отечественных серийных установках (производительностью 10 – 12 отливок турбинных лопаток в час) типа ПМК-2, формирование структуры проходит при скорости роста зерен ~ 3 мм/мин. При этом во многих случаях на отливках лопаток из сплавов ЖС6Ф, ЖС30 наблюдаются дефекты в виде полос струйчатой ликвации [5].

В отечественной установке УВНК-8П охлаждение блоков литейных форм осуществляется погружением их в расплав алюминия, находяще-

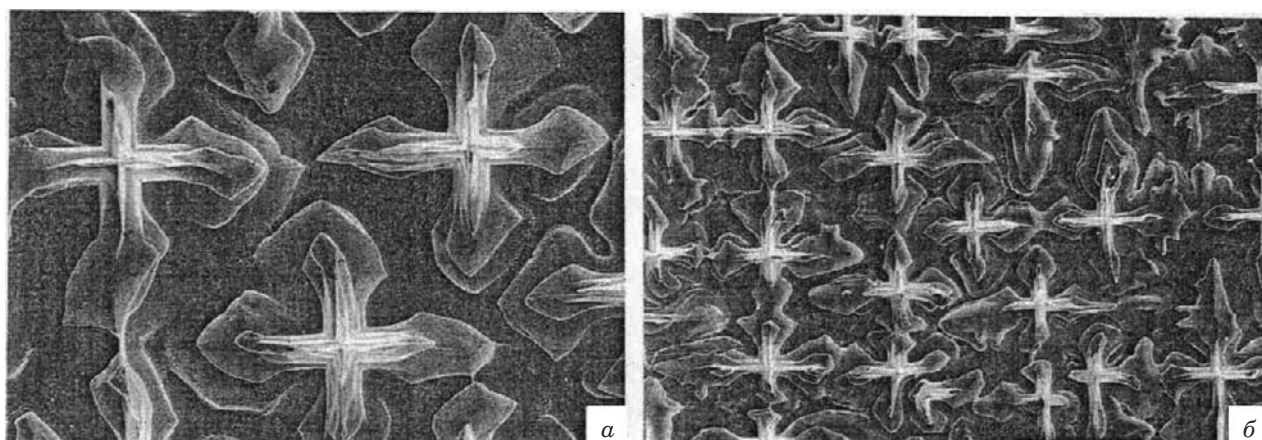


Рис. 10. Дендритная структура (а, б, $\times 50$) монокристаллов [001], полученных в печах ПМП-2 (а) и УВНК-8П (б)

гося в специальной емкости (кристаллизаторе), расположенной под нижним срезом двухзонного нагревателя. Повышение интенсивности теплоотвода позволяет повысить скорость роста зерен до 10 мм/мин. В связи с этим процесс направленной кристаллизации называют высокоскоростным (ВНК). Из-за повышения скорости роста зерен достигается высокая производительность процесса (12 – 18 лопаток за одну плавку).

За счет увеличения скорости охлаждения в процессе ВНК происходит уменьшение размеров структурных составляющих материала, дендритной ячейки λ (расстояния между осями дендритов): для низкоградиентных установок ПМК-2 значение $\lambda_{[001]} = 450 - 500$ мкм; для установок типа УВНК-8П величина $\lambda_{[001]} = 250 - 300$ мкм.

В установке УВНК-8П с охладителем в виде жидкого алюминия удается достичь скорости охлаждения 70 – 160 °C/мин при температурном градиенте на фронте роста 80 – 100 °C/см. В таких условиях формируются отливки с небольшим (20 – 40 мкм) и одинаковым междендритным расстоянием по высоте отливки.

На рис. 10 приведена дендритная структура монокристаллов ориентации [001], полученных в печах ПМП-2 и УВНК-8П.

Необходимо учитывать, что монокристаллические отливки турбинных лопаток не идеальный кристаллический объект, имеющий во всем объеме единую кристаллическую структуру с трехмерным периодическим расположением атомов. Материал монокристаллических лопаток из жаропрочных сплавов на никелевой основе обладает сложной многоуровневой структурой с кристаллографически ориентированным ростовым неоднородным дендритно-ячеистым строением с присущей ему ликвацией по химическому составу между осью дендрита и межосевым пространством (рис. 11), макро- и микроструктурой, характеризующейся дисперсностью и морфологией,

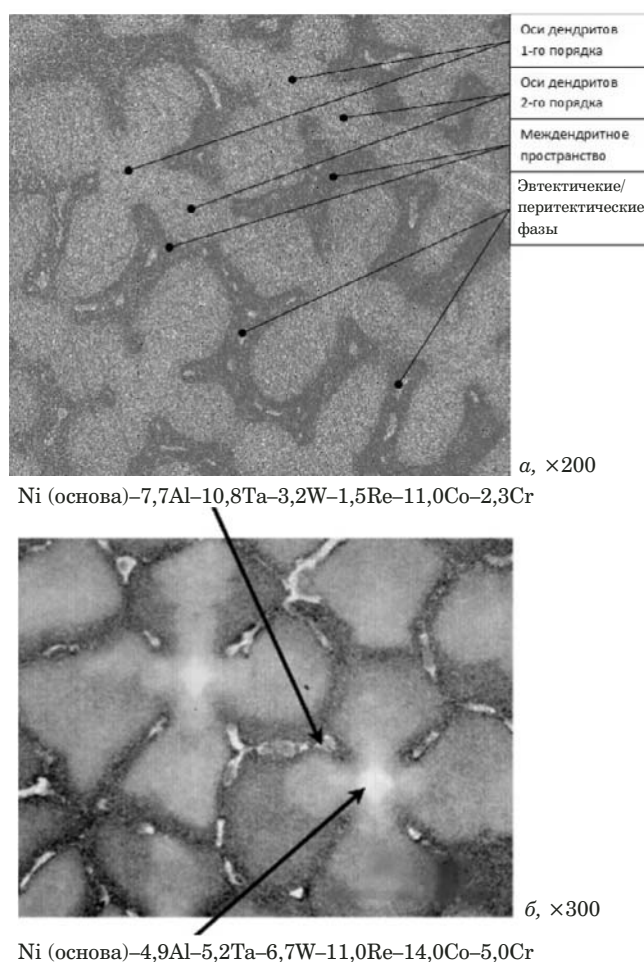


Рис. 11. Дендритно-ячеистая структура материала отливки монокристаллической турбинной лопатки из ЖНС состава: Ni (основа)–5,7Al–4,0Cr–11,5Co–5,0Re–6,0Ta–5,0W % вес.: стрелками указаны химические составы междендритных и осевых зон дендрита

гетерофазностью γ/γ' -составляющих структуры материала.

Иерархия структуры, наличие макро- и микронапряжений, разности периодов кристаллических решеток (мисфит) на когерентных границах

γ - и γ' -фаз определяют сложное многоуровневое НДС монокристалла. Дендритное строение материала монокристаллических лопаток характеризуется блочной структурой трех уровней [6 – 8]:

колониями дендритов близкой кристаллографической ориентации размером до нескольких миллиметров; разориентация между соседними колониями может достигать нескольких градусов;

столбчатыми дендритными блоками диаметром около 300 мкм; разориентация между соседними дендритными блоками, как правило, не превышает одного градуса;

внутридендритными блоками размером примерно от 10 до 100 мкм; разориентация между этими блоками не превышает нескольких десятых долей градуса.

Дендритная ячейка состоит из двух составляющих — осей дендрита (первого и второго порядков) и междендритного пространства. Как известно, повышающие температуру солидус сплава легирующие элементы (в первую очередь W, Mo, Re) кристаллизуются вначале, обогащая дендритные оси; соответственно, междендритные области будут обеднены данными элементами.

Таким образом, возникает эффект различного химического состава в разных частях затвердевшего сплава, называемый ликвацией. Вследствие дендритной ликвации легирующих элементов в процессе роста монокристалла в пределах дендритной ячейки наблюдается химическая неоднородность. Легирующие элементы, повышающие солидус, обогащают оси дендритов, понижающие — обогащают междендритные пространства.

Данный эффект хорошо виден на рис. 11: чем светлее пиксель изображения, тем больше атомная масса соответствующих химических элементов в данной точке, светлые области в виде «мальтийских крестов» — оси дендритов первого и второго порядков — обогащены более тугоплавкими элементами (W, Mo, Re и др.), а темные

области — междендритное пространство — обеднены указанными элементами. На рис. 11, б повышенные уровни Ta соответствуют междендритным зонам. Осевые зоны дендрита содержат повышенные уровни Re.

Отечественная технология получения монокристалльных отливок [5, 7] основана на использовании затравок (бинарный сплав никеля с вольфрамом) с температурой плавления на 120 – 150 °C выше, чем температура ликвидус жаропрочного сплава отливки. Затравочный метод позволяет получать отливки любой заданной ориентации — как аксиальной, так и азимутальной. Важным при этом является контроль КГО как самих затравок, так и получаемых монокристаллов. Контроль КГО осуществляется металлографически и рентгеноструктурным методом.

Анализ серийной технологии монокристаллического литья в печах УВНК-8П с применением никелево-вольфрамовых затравок показывает, что наряду с лопатками достаточно высокой для дендритно-ячеистой структуры степенью совершенства ($\Delta\alpha_{[001]} = 1,0 - 1,5^\circ$) встречаются лопатки с расширенным рентгеноструктурным рефлексом, состоящим из нескольких пиков. Наличие «сложных» рефлексов указывает на присутствие в отливке фрагментов, блоков или субзерен, сравнимых по размеру с размерами самой отливки. Величина кристаллографической разориентировки в таких монокристаллах достигает 3 – 5°.

Кроме того, при литье монокристаллических лопаток в их материале формируется усадочная и газовая пористость [3, 4], газовые поры выявляются как в самом материале монокристаллических лопаток из сплавов ЖС32, ЖС36, так и на ее наружной и внутренней поверхностях (в зоне охлаждающих каналов). Это требует учета влияния пористости при оценке эксплуатационной работоспособности турбинных лопаток, нормирования пористости материала в качестве характеристики качества при проектировании и производстве литых лопаток турбин авиационных ГТД.

Количество (объемная доля) и размер пор в монокристалльных отливках сплава ЖС32 зависят [4] от скорости кристаллизации и температурного градиента (табл. 2).

При оценке структурного совершенства монокристаллических лопаток необходимо учитывать, что к разным ее частям, характеризующимся различными термомеханическими условиями нагружения, предъявляются неодинаковые требования. Согласно ТУ макроструктура лопаток должна быть монокристалльной по перу, а в хвостовике и полке лопатки (из углеродистых жаропрочных сплавов) допускается наличие нескольких кристаллов с направленной ориентирован-

Таблица 2. Объемная доля и размер пор в образцах из сплава ЖС32 [4]

Номер образца	Объемная доля пор, %	Максимальный размер (длина) пор, мкм	Средний диаметр пор, мкм
1	0,124	69,4	15,61 ± 0,94
2	0,036	33,5	10,12 ± 0,63
3	0,011	21,6	5,36 ± 0,56

Примечание. Монокристалльные заготовки для образцов получали при скорости кристаллизации 5 мм/мин и различных температурных градиентах: для образцов 1 – 3 при 20, 100, 200 °C/см; кристаллографическая ось заготовок соответствовала ориентации <001>.

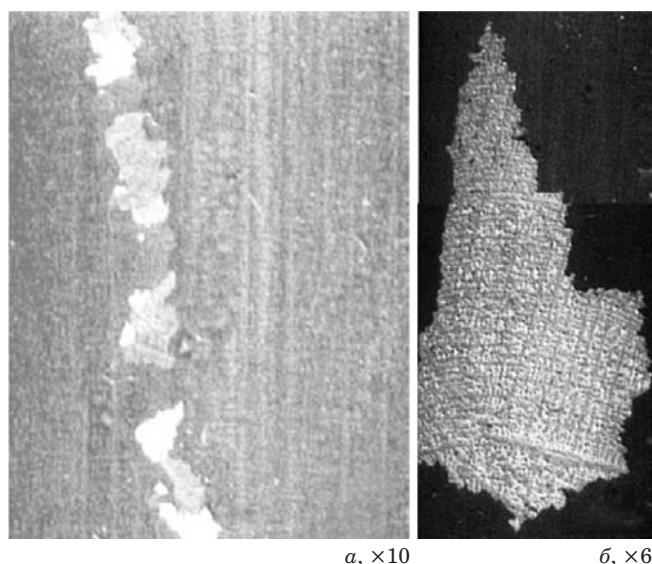


Рис. 12. Макроскопические дефекты на поверхности монокристаллических отливок турбинных лопаток в виде цепочек равноосных зерен — freckles (а) различной кристаллографической ориентации и одного разориентированного зерна (б) [9]

ной структурой, равноосные зерна любого размера не допускаются.

На поверхности монокристаллических лопаток выявляются следующие дефекты [8 – 10]: разориентированные зерна, лучеобразные зерна, струйная ликвация — цепочки равноосных зерен — freckles (рис. 12), полосчатость, микро-равноосные зерна в междендритных пространствах, рекристаллизованные зерна, большеугловые и малоугловые границы дендритных осей (рис. 13). Наличие большеугловых границ зерен оказывает отрицательное влияние на прочностные характеристики материала и вызывает необходимость отбраковки лопаток.

Особо жесткие требования по этому параметру качества предъявляются к лопаткам, закристаллизованным из сплавов с низким содержанием углерода, где прочность большеугловых границ низкая. Так, разрушения образцов из сплава CMSX-4 в процессе высокотемпературной ползучести при температуре 1100 °С и напряжении 90 МПа происходили по большеугловой границе. При данных условиях испытаний долговечность монокристаллов ориентации [001] сплава CMSX-4 составляет около 2000 ч, что сравнимо с эксплуатационным ресурсом ГТД военного применения. Разрушение же образцов, имеющих большеугловые границы в материале рабочей части, происходило после 125 ч испытания, т.е. в 16 раз быстрее [11].

Серьезным дефектом монокристалльных отливок турбинных лопаток из безуглеродистых жаропрочных сплавов является полосчатость. Наличие в структуре монокристалла полосчатости с

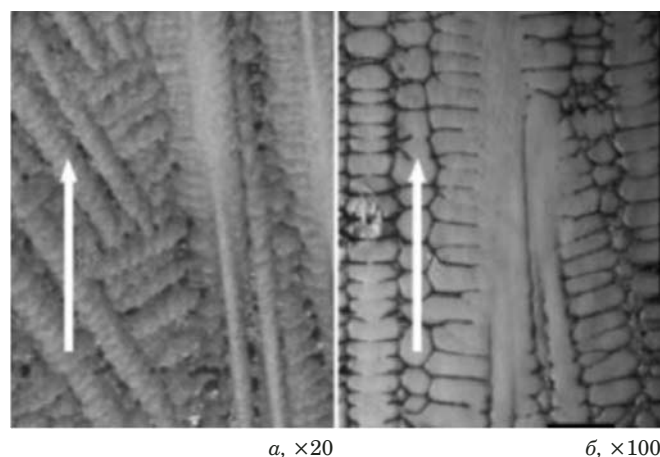


Рис. 13. Формирование вторичной ветви дендрита при кристаллизации сплава CMSX-4 в случае расходящейся (а) и сходящейся (б) границы разориентровки осей дендрита [10] (стрелками указано направление движения фронта кристаллизации)

разориентацией на уровне $\Delta\alpha = 5 - 6^\circ$ снижает долговечность образцов монокристаллов сплава ВЖМ5 [001] при $T = 1000^\circ\text{C}$ и напряжении 280 МПа с 90 – 100 ч до 20 – 40 ч. Аналогичная зависимость наблюдается и для монокристаллов ЖСЗ6 ориентации [001]. В отдельных случаях долговечность падает до нуля (образцы разрушаются при нагружении) [12].

Отбраковывают также литейные трещины, включения, поверхностные «пригары» и выходящие на поверхность пористость, крупные карбидные включения. Тщательному контролю и нормированию подлежит кристаллизационная пористость монокристаллических лопаток, которая, как нередко выявлялось на поликристаллических лопатках (см. рис. 7), способна инициировать усталостное разрушение.

Необходимо отметить, что материал монокристаллических лопаток из жаропрочных никелевых сплавов, кристаллизующихся по существующей промышленной технологии направленной кристаллизации с температурным градиентом 10 – 40 °С/см характеризуется крупной дендритной структурой с расстоянием между осями дендритов первого порядка 400 – 800 мкм и развитыми осями второго порядка. При затвердевании с пониженным температурным градиентом материал монокристаллических лопаток склонен к образованию пор в междендритных пространствах, что требует нормирования и технологического контроля количества и размеров пор.

На лопатках, признанных годными по признаку монокристалльности и не отбракованным по иным приведенным ранее критериям, проводят контроль кристаллографической ориентации. Контроль аксиальной ориентации осуществляют на конусах-стартерах, отрезанных от лопаток,

при этом плоскость поперечного реза должна быть строго перпендикулярна оси лопатки. Годной по аксиальной ориентации считается лопатка, в которой отклонение требуемого аксиального кристаллографического направления от оси лопатки не превышает предельно допустимого значения, обычно 10° .

Ориентацию контролируют двумя методами: металлографическим — по следам травления, выявляющим дендритную структуру, и рентгеноструктурным.

Таким образом, качество монокристалльных лопаток является важным критерием, определяющим их конструкционную прочность. Ужесточение контроля в технологической цепи производства приводит к снижению выхода годных лопаток и к их удорожанию, а занижение требований к качеству может привести к катастрофическим последствиям в эксплуатации из-за разрушения лопаток. Поэтому важны обоснованность и оптимальность контроля. Например, предъявляются требования к субструктуре монокристаллических отливок по разориентации смежных кристаллитов. В зависимости от модификации лопаток и условий эксплуатации допустимую разориентировку определяют углами $3 - 5^\circ$.

Исследования кристаллического строения монокристалла жаропрочного никелевого сплава показывают, что объем монокристалла разделен субграницами нескольких уровней на несколько крупных блоков (с углами разориентировки в несколько градусов), каждый из которых разделен на более мелкие блоки с углами разориентировки менее одного градуса, а они, в свою очередь, на еще более мелкие. Понятие «разориентировка субзерен» используется в качестве браковочного признака в производстве монокристаллических турбинных лопаток, которые выращиваются направленной кристаллизацией с использованием затравочного монокристалла.

Конус, который отрезают от литейной части по плоскости, перпендикулярной оси лопатки, является представительной пробой лопатки. Однако конус никак не представляет ее субструктурное состояние, которое может быть совершенно различным в разных сечениях лопатки. Поэтому такой подход к контролю субструктуры вряд ли можно признать правильным [14].

Определять разориентировку блоков в рамках производственного контроля и использовать этот критерий как браковочный признак для монокристалльных лопаток нет необходимости [14], поскольку:

отсутствует какая-либо информация о связи прочностных характеристик материала монокристалльных лопаток из жаропрочных никелевых

сплавов с параметрами субструктуры (размерами блоков и их разориентировками);

неизвестно, как коррелирует субструктура материала лопатки с технологическими условиями осуществления направленной кристаллизации;

неизвестен способ создания заданной субструктуры, чтобы можно было изготовить достаточное число образцов для испытаний и получить статистически обоснованную информацию о связи свойств лопаток с их внутренним (субструктурным) строением.

Более того, анализ статистики разориентировки субструктуры монокристаллических лопаток из сплава ЖС32 турбины высокого давления показывает, что в лопатках с выраженной субструктурой ось разориентации субзерен ориентирована случайно, средняя разориентация субзерен составляет 3° , поэтому предложенная ранее [7, 15] и действующая в производстве браковочная характеристика разориентации субструктуры монокристаллических лопаток несостоятельна [16].

Таким образом, в процессе кристаллизации монокристаллических лопаток возникают разнообразные дефекты структуры, которые должны быть классифицированы по их допустимости (недопустимости), а допускаемые — нормированы по степени влияния на характеристики прочностных свойств и долговечность лопатки в условиях эксплуатационного нагружения.

Производство турбинных лопаток требует особого внимания к вопросам разработки и отладки технологии литья, нормирования характеристик качества, контроля отливок и регламентации их механических свойств. О последствиях недостаточного внимания к стабильности технологии литья и к вопросам контроля отливок свидетельствует, в частности, опыт эксплуатации весьма вибронапряженных лопаток газовой турбины Невского машиностроительного завода. Внедрение процесса изготовления лопаток из сплавов ЖС6К с направленной кристаллизацией привело к понижению надежности лопаточного аппарата: в случаях выхода границ кристаллита на кромки лопаток наблюдали преждевременные усталостные поломки лопаток. Этот же результат был подтвержден и в испытаниях натурных лопаток на усталость [17].

Имеются случаи эксплуатационных разрушений рабочих турбинных лопаток в монокристаллическом исполнении из сплавов ЖС26 и ЖС32, устанавливаемых на авиационные ГТД четвертого поколения. Разрушения лопаток происходят по усталостному механизму от перфорационных каналов. В очагах усталостного разрушения выявляются утонения стенки между перфорационным каналом и внутренней охлаждающей по-

лостью, а также технологические несплошности материала, кристаллизационные поры. Отмечено действие термоусталостного механизма разрушения на этапе зарождения и начального развития трещин. Указано на влияние неблагоприятной азимутальной ориентации монокристалла [18], которая при существующей технологии отливки лопаток не нормируется в процессе производства.

При проектировании и изготовлении монокристаллических лопаток, оценке их эксплуатационной работоспособности необходимо учитывать анизотропию свойств монокристаллического материала, которая является характерным свойством монокристаллов, связанным с кристаллографической ориентацией плоскостей и направлений, существенно влияющей на анизотропию таких характеристик, как модуль упругости и частота собственных колебаний лопаток [19 – 21]. Отклонение в ориентации приводит к повышенному разбросу собственных частот колебаний монокристаллических лопаток. Применительно к исследуемым модификациям лопаток отмечено [20], что при отклонении кристаллографического направления монокристалла $\langle 001 \rangle$ от продольной оси лопатки на 15° частота меняется примерно на 8 %. При высокочастотных формах колебаний лопаток анизотропия монокристалла по разным направлениям оказывает большее влияние на частоты собственных колебаний лопаток. Имеющиеся при производстве лопаток отклонения в ориентации монокристалла увеличивают разброс частот и опасность попадания лопаток на резонансные режимы. Увеличение частотной неоднородности колеса, собранного из монокристаллических лопаток, также может усилить разброс резонансных напряжений.

В отечественном двигателестроении в настоящее время в соответствии с принятой всеми моторостроительными предприятиями технологией изготовления монокристаллических лопаток применяется одна КГО: направление $[001]$ ГЦК-решетки ориентировано по продольной оси лопатки (по радиусу окружности ротора) и названо аксиальным направлением, $[010]$ — в окружном направлении, а $[100]$ — по направлению оси вращения ротора. Допускаемое отклонение направления $[001]$ от заданного аксиального (продольной оси лопатки) не должно превышать 10° . Ориентация (названная азимутальной) двух других направлений не является нормируемой.

Совершенно справедливо ставится вопрос [22] о необходимости проведения исследований влияния (в пределах заданного допуска) отклонения кристаллографического направления $[001]$ от радиальной оси лопатки на ее свойства, что позволит более точно связать значения указанного параметра качества с эксплуатационной рабо-

тоспособностью материала лопатки, в том числе и при выявлении факторов, способствующих повышенной повреждаемости под действием эксплуатационных нагрузок.

Подтверждением правильности постановки вопроса о необходимости учета влияния отклонения кристаллографического направления $[001]$ от оси лопатки являются результаты работы [23], в которой показано, что указанное отклонение аксиальной ориентации оказывает существенное влияние на разброс собственных частот колебаний лопаток. Недостаточно исследованным является также влияние азимутальной ориентации на эксплуатационную работоспособность монокристаллических лопаток.

При проведении исследований в целях определения причин разрушений лопаток необходимо учитывать, что существуют следующие экспериментальные данные по исследованию сопротивления разрушению монокристаллических образцов и лопаток из никелевых сплавов с выбранным аксиальным направлением КГО — $[001]$ и различной азимутальной ориентацией.

Исследования, в том числе проведенные применительно к турбинным лопаткам основного двигателя шаттла [24 – 29], показали значительное влияние азимутальной ориентации на сопротивление материала лопаток длительному статическому и многоциклового усталостному разрушению.

Поэтому при проведении исследований лопаток, разрушившихся в процессе эксплуатации, в целях выявления факторов, способствующих разрушению, и установления причины разрушения вопросу определения отклонения аксиального КГО и случайной азимутальной ориентации необходимо уделять пристальное внимание.

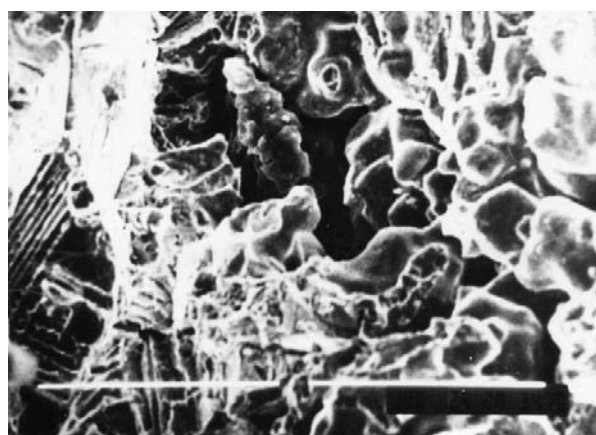
Ниже приведены результаты механических испытаний образцов (диаметром $d = 3$ мм, $l_{\text{расч}} = 5d$), изготовленных из хвостовиков лопаток (сплав ВЖЛ12У равноосной кристаллизации) и ($d = 5$ мм) из прилитых к лопаткам образцов-свидетелей. Испытания проводили на кратковременный разрыв и длительную прочность при температуре 975°C . На поверхности всех образцов, подлежащих испытанию на кратковременный разрыв, были выявлены металлургические дефекты в виде скоплений пор-рыхлот размером $0,15 - 0,2$ мм, а также отдельные поры размером $0,1 - 0,15$ мм. После механических испытаний образцы также подвергали дефектоскопическому контролю.

Для выявления дефектов применяли методы капиллярной цветной дефектоскопии, металлографического (рис. 14, а) и фрактографического (рис. 14, б) анализа.

Разрушение образцов при испытании на кратковременный разрыв происходило по месту



а, ×100



б, ×250

Рис. 14. Металлургические (литейные) дефекты (указаны стрелками) в материале вблизи излома (а) и на поверхности излома (б) образца из сплава ВЖЛ12У (вырезан из хвостовика лопатки) с характеристиками длительной прочности, меньшими требований ТУ

расположения скопления пор. Однако несмотря на это материал исследуемых лопаток по пределу прочности соответствовал требованию ТУ.

В то же время скопления пор-рыхлот приводили к существенному снижению пластических характеристик: 60 % образцов, испытанных на кратковременный разрыв, имели пониженные пластические свойства (δ и ψ) по сравнению с требованием ТУ.

Время до разрушения образцов, имевших отдельные поры, находилось в пределах 77 – 117,6 ч, а у образцов, имевших скопления пор-рыхлот, — в пределах 18 – 23 ч. Скопления пор-рыхлот на рабочей части образца предопределило место его разрушения. По ТУ время до разрушения образцов диаметром 5 мм, изготовленных из отливок образцов-свидетелей, должно быть не менее 35 ч. При фрактографическом и металлографическом исследовании в центральной части образца на поверхности его излома (см. рис. 14, б) и в материале под поверхностью излома этого образца (см. рис. 14, а) также выявлены отдельные поры-рыхлоты и мелкие плены, раковины. В результате проведенного исследования установлено, что при наличии металлургических (литейных) дефектов в виде плен и пористости, с морфологией показанной на рис. 14, материал лопаток характеризуется пониженными (в 1,5 – 2 раза) значениями пластичности и длительной прочности при температуре 975 °С.

Необходимо отметить, что усадочная и газовая пористость материала формируется и при литье монокристаллических турбинных лопаток из сплавов ЖС32, ЖС36 [3], ее количество зависит от технологии литья — параметров кристаллизации [4], что требует нормирования указанного дефекта отливок в зависимости от эксплуатационной нагруженности лопаток и их ресурсных характеристик.

Рассматриваемые литейные дефекты (см. рис. 14) не только снижают ресурс лопаток по длительной прочности, но и способны снизить сопротивление усталости, так как между характеристиками длительной статической и усталостной прочности существует корреляционная связь [31].

При исследовании факторов, влияющих на эксплуатационную работоспособность монокристаллических турбинных лопаток необходимо учитывать, что малоугловые границы не являются браковочными дефектами, но их предельная разориентация регламентируется соответствующими техническими нормами. Допуск определяется составом сплава, условиями эксплуатации лопатки и ее габаритами. Для определения обоснованного допуска на разориентацию границ в монокристаллических лопатках проводят механические испытания образцов, содержащих границы различной разориентации. Такие исследования были проведены фирмой Howmet [11].

В случае когда производственные дефекты инициируют зарождение усталостного разрушения, оценка безопасного допустимого размера дефекта должна строиться в зависимости от вибронпряженности лопаток. При этом особое внимание необходимо уделять поверхностным слоям материала лопаток, где, как правило, зарождаются усталостные трещины и где могут иметь место различные структурные неоднородности, несплошности материала. Возникают также несплошности в защитных покрытиях, имеющих высокую склонность к растрескиванию. Влияние поверхностных дефектов, концентраторов напряжений первого, второго и третьего родов должно быть в обязательном порядке учтено и введены нормы допустимости.

Известно, что при достижении поверхностной трещиной определенной длины предел вы-

носивости детали начинает снижаться со скоростью, пропорциональной пороговому коэффициенту интенсивности напряжений K_{th} [32]. Методические подходы для определения значения порогового (допустимого) размера трещиноподобного концентратора напряжений (дефекта) для различных уровней действующих вибрационных напряжений представлены авторами ранее [33].

В практике проектирования начальный (безопасный, допустимый) размер концентратора напряжений (дефекта) должен быть подтвержден экспериментально для соответствующего уровня напряженности лопаток, с учетом необходимости обеспечения запаса по сопротивлению усталости, долговечности, с обоснованием характеристик допустимых концентраторов напряжений (дефектов).

Выводы

Результаты проведенных исследований показывают обязательность конструктивного проектирования лопаток с учетом их прочности и ресурса, влияния концентраторов напряжений на длительную статическую и циклическую прочность, необходимость стандартизации технологических этапов изготовления лопаток и характеристик изготовленных лопаток, нормирования допустимых дефектов и соответствующих характеристик механических свойств уже на стадии паспортизации сплавов.

Сложность изготовления литых монокристаллических лопаток, требующая использования совершенных технологий и оборудования, указывает на целесообразность создания производства, специализирующегося в этом направлении. Производство лопаток на предприятиях должно соответствовать требованиям международных и российских стандартов серии ИСО 9001, стандартов для авиакосмической промышленности серии ЕН (АN) 9100.

ЛИТЕРАТУРА

1. Владимир В. И. Физическая природа разрушения металлов. — М.: Машиностроение, 1984. — 280 с.
2. Суворов А. Л. Дефекты в металлах. — М.: Наука, 1984. — 176 с.
3. Епишин А. И., Линк Т. Пористость в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов / Изв. АН СССР. Металлы. 2005. № 6. С. 85 – 93.
4. Исходжанова И. В., Бондаренко Ю. А., Лаптева М. А. Оценка структуры монокристаллического жаропрочного никелевого сплава, полученного при различных условиях направленной кристаллизации, с использованием методов количественного анализа видеоизображений / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 12. С. 54 – 62.
5. Каблов Е. Н. Производство турбинных лопаток методом направленной кристаллизации / Газотурбинные технологии. 2000. № 3. С. 73 – 82.
6. Лютцау В. Г., Костюкова Е. П., Толорайя В. Н., Корнилова О. М. Исследование степени совершенства кристаллов никелевого жаропрочного сплава / Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 3. С. 166 – 170.
7. Шалин Р. Е., Светлов И. Л., Качанов Е. Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. — М.: Машиностроение, 1997. — 336 с.
8. Епишин А. И. Структура, анизотропия физико-механических свойств и механизмы высокотемпературной ползучести монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов: дис. ... докт. физ.-мат. наук. — М., 2007. — 261 с.
9. Pollock T. M., Tin S. Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure, and Properties / Journal of propulsion and power. 2006. Vol. 22. N 2. March – April. P. 667 – 672.
10. Shollock B. A. Solidification defects in directionally solidified-nickel base superalloys: problem solving using electron backscattered diffraction / Mater. Science and Technology. 2006. Vol. 22. N 11. P. 1338 – 1342.
11. Price F. R., Mueller B. A. ANS Land Based Turbine casting Initiative. http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/97/97ats/ats_pdf/ATS5-7.pdf.
12. Каблов Е. Н., Толорайя В. Н., Остроухова Г. А., Алеппин И. Н. Исследование ростовых дефектов на полосчатость в монокристалльных отливках из безуглеродистых жаропрочных сплавов / Двигатель. 2010. № 6(72). С. 65 – 71.
13. Вьюшков В. Н. и др. Определение разориентировки субзерен в монокристаллических турбинных лопатках / Авиационная промышленность. 2010. № 4. С. 61 – 66.
14. Сидохин Е. Ф., Сидохин В. А., Хаютин С. Г. О субструктуре монокристаллических лопаток ГТД / Авиационная промышленность. 2009. № 1. С. 34 – 36.
15. Толорайя В. Н., Каблов Е. Н., Светлов И. Л. Ростовая текстура при направленной кристаллизации никелевых жаропрочных сплавов / Металлы. 2006. № 8. С. 25 – 32.
16. Хаютин С. Г., Яковлева Ю. В. О разориентации субструктуры в монокристаллах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 4. С. 42 – 44.
17. Ртищев В. В., Гурский Г. Л., Бавельский Д. М. Влияние технологических факторов на конструкционную усталостную прочность турбинных лопаток, изготовленных методом направленной кристаллизации / Тр. ЦКТИ. 1987. Вып. 237. С. 105 – 116.
18. Назаркин Р. М. и др. Необратимые изменения тонкой структуры монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов в процессе длительной эксплуатации турбинных лопаток / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 12. С. 21 – 39.
19. Шорр Б. Ф., Мельникова Г. В. Некоторые вопросы динамики монокристаллических лопаток турбин / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2010. № 4. С. 33 – 40.
20. Воробьев Ю. С., Чугай М. А., Кулишов С. Б., Скрицкий А. Н. Влияние кристаллографической ориентации на колебания рабочего колеса ГТД с монокристаллическими неохлаждаемыми лопатками / Вісник двигунобудування. 2010. № 2. С. 105 – 108.
21. Колесников В. И., Придорожный Р. П., Шереметьев А. В. Влияние кристаллографической ориентации на статическую прочность и сопротивление усталости монокристаллических рабочих лопаток / Авиационно-космическая техника и технология. 2001. Вып. 26. С. 132 – 135.
22. Тихомирова Е. А., Живушкин А. А., Сидохин Е. Ф. Об исследовании кристаллографической ориентировки на эксплуатационные свойства монокристаллических турбинных лопаток / Вестник СГАУ. 2011. № 3(27). С. 50 – 53.
23. Придорожный Р. П., Шереметьев А. В., Зиньковский А. П. Влияние кристаллографической ориентации на спектр собственных частот и форм колебаний монокристаллических рабочих лопаток турбин / Вісник двигунобудування. 2006. № 2. С. 42 – 48.
24. Morosov J. Effect of Secondary Orientation on Fatigue Crack Growth in Single Crystal Turbine Blades. M.S. thesis. Mech. Eng. Dep. Univ. of Florida, Gainesville. FL. May, 1999.
25. Arakere N. K., Swanson G. Effect of Crystal Orientation on Fatigue Failure of Single Crystalline Nickel Base Turbine Blade

- Superalloys / Presented at the ASME IGTI conference May 8 – 11, Munich, for accepted publication in the ASME Journal of Gas Turbines and Power. 2000. P. 157 – 163.
26. **Swanson G., Arakere N. K.** Fatigue Failure of Single Crystalline Nickel Base Turbine Blade Superalloys / NASA Technical Paper TP-2000-210074. 2000.
 27. **Yue Z. F., Lu Z. Z.** Effect of crystal orientation on the creep resistance of single-crystal nickel-base superalloys / Mater. Sci. Technol. 2003. N 19(8). P. 1012 – 1016.
 28. **Arakere N. K., Swanson G.** Effect of Crystal Orientation on Fatigue Failure of Single Crystal Nickel Base Turbine Blade Superalloys. Eng. / Gas Turbines Power. 2002. Vol. 124. P. 161 – 175.
 29. **Hou N. X., Gou W. X., Wen Z. X., Yue Z. F.** The influence of crystal orientation on fatigue life of crystal cooled turbine blade / Mater. Sci. and Eng. A. 2008. Vol. 492. N 1-2. P. 413 – 418.
 30. Авиационные правила. Ч. 33. Нормы летной годности двигателей воздушных судов. Межгосударственный авиационный комитет. — М.: Авиаиздат, 2012. — 46 с.
 31. Конструкционная прочность материалов и деталей ГТД. Руководство для конструкторов / Тр. ЦИАМ. 1979. № 835.
 32. **Kitagawa H., Takahashi S.** ASM Proceedings of 2nd Int. Conf. on Mech. Behavior of Mat. Metal Park. Ohio, 1976. P. 627.
 33. **Петухов А. Н., Киселев Ф. Д.** Диагностика эксплуатационных разрушений турбинных лопаток авиационных двигателей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 3. С. 41 – 51.
- ## REFERENCES
1. **Vladimirov V. I.** Physical nature of fracture of metals. — Moscow: Mashinostroenie, 1984. — 280 p. [in Russian].
 2. **Suvorov A. L.** Defects in metals. — Moscow: Nauka, 1984. — 176 p. [in Russian].
 3. **Epishin A. I., Link T.** Of the Porosity of single crystals of Nickel heat-resistant alloys / Izv. AN SSSR. Metally. 2005. N 6. P. 85 – 93 [in Russian].
 4. **Iskhodzhanova I. V., Bondarenko Yu. A., Lapteva M. A.** Evaluation of structure of monocrystal heat-resistant Nickel alloy, obtained at different conditions of directional solidification, by using methods of quantitative analysis of video images / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 12. P. 54 – 62.
 5. **Kablov E. N.** Production of turbine blades by the method of directional solidification / Gazoturbin. Tekhnol. 2000. N 3. P. 73 – 82 [in Russian].
 6. **Lutzow V. G., Kostyukova E. P., Toloraya V. N., et al.** A study of the degree of perfection of crystals of Nickel heat-resistant alloy / Izv. AN SSSR. Metally. 1978. N 3. P. 166 – 170.
 7. **Shalin R. E., Svetlov I. L., Kachanov E. B., et al.** Single Crystals of Nickel heat-resistant alloys. — Moscow: Mashinostroenie, 1997. — 336 p. [in Russian].
 8. **Epishin A. I.** Structure, anisotropy of physical and mechanical properties and mechanisms of high-temperature creep of single crystals of heat-resistant nickel alloys. Ph.D. Dissertation. — Moscow, 2007. — 261 p. [in Russian].
 9. **Pollock T. M., Tin S.** Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure, and Properties / Journal of propulsion and power. 2006. Vol. 22. N 2. March – April. P. 667 – 672.
 10. **Shollock B. A.** Solidification defects in directionally solidified-nickel base superalloys: problem solving using electron back-scattered diffraction / Mater. Science and Technology. 2006. Vol. 22. N 11. P. 1338 – 1342.
 11. **Price F. R., Mueller B. A.** ANS Land Based Turbine casting Initiative. [http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/97/97ats/ats\\$pdf/ATS5-7.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/97/97ats/ats$pdf/ATS5-7.pdf).
 12. **Kablov E. N., Toloraya, V. N., Ostroukhova G. A., Alyoshin I. N.** Study of growth defects on the banding in single crystal castings from carbon-free heat-resistant alloys / Dvigatel'. 2010. N 6(72). P. 65 – 71 [in Russian].
 13. **Vyushkov V. N. et al.** Determination of the sub-grain disorientation in single-crystal turbine blades / Aviats. Promyshl. 2010. N 4. P. 61 – 66 [in Russian].
 14. **Sidokhin E. F., Sidokhin V. A., Khayutin S. G.** On the sub-structure of single-crystal GTE blades / Aviats. Promyshl. 2009. N 1. P. 34 – 36 [in Russian].
 15. **Tolorayiya V. N., Kablov E. N., Svetlov I. L.** Growth texture with directed crystallization of Nickel heat-resistant alloys / MiTOM. 2006. N 8. P. 25 – 32 [in Russian].
 16. **Khayutin S. G., Yakovleva Yu. V.** On the orientation of a sub-structure in single crystals / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 4. P. 42 – 44 [in Russian].
 17. **Rtischev V. V., Gursky G. L., Bavel'sky D. M.** The Influence of technological factors on the structural fatigue strength of turbine blades made by directional solidification / Tr. TsKTI. 1987. Vol. 237. P. 105 – 116 [in Russian].
 18. **Nazarkin R. M., Kolodochkina V. G., et al.** Irreversible changes in the fine structure of single crystals of heat-resistant Nickel alloys during long-term operation of turbine blades / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 12. P. 21 – 39 [in Russian].
 19. **Shorr B. F., Melnikova G. V.** Some questions of the dynamics of single crystal turbine blades / Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin. 2010. N 4. P. 33 – 40 [in Russian].
 20. **Vorob'ev Yu. S., Chugai M. A., Kulishov S. B., Skritskii A. N.** Influence of crystallography orientation on vibrations of gas-turbine wheel with an uncooled single-crystal blades / Vestn. Dvigatelsestr. 2010. N 2. P. 105 – 108 [in Russian].
 21. **Kolesnikov V. I., Roadside R. P., Sheremet A. V.** Influence of crystallographic orientation on static strength and fatigue of single-crystal blades / Aviats.-Kosm. Tekhn. Tekhnol. 2001. Vol. 26. P. 132 – 135 [in Russian].
 22. **Tikhomirova E. A., Ivashkin A. A., Sidorin E. F.** On the study of crystallographic orientation on the performance properties of single crystal turbine blades / Vestn. SGAU. 2011. N 3(27). P. 50 – 53 [in Russian].
 23. **Roadside R. P., Sheremet'ev A. V., Zinkovsky A. P.** Influence of crystallographic orientation on the spectrum of natural frequencies and mode shapes of single-crystal turbine blades / Vestn. Dvigatelsestr. 2006. N 2. P. 42 – 48 [in Russian].
 24. **Moroso J.** Effect of Secondary Orientation on Fatigue Crack Growth in Single Crystal Turbine Blades. M.S. thesis. Mech. Eng. Dep. Univ. of Florida, Gainesville. FL. May, 1999.
 25. **Arakere N. K., Swanson G.** Effect of Crystal Orientation on Fatigue Failure of Single Crystalline Nickel Base Turbine Blade Superalloys / Presented at the ASME IGTI conference May 8 – 11, Munich, for accepted publication in the ASME Journal of Gas Turbines and Power. 2000. P. 157 – 163.
 26. **Swanson G., Arakere N. K.** Fatigue Failure of Single Crystalline Nickel Base Turbine Blade Superalloys / NASA Technical Paper TP-2000-210074. 2000.
 27. **Yue Z. F., Lu Z. Z.** Effect of crystal orientation on the creep resistance of single-crystal nickel-base superalloys / Mater. Sci. Technol. 2003. N 19(8). P. 1012 – 1016.
 28. **Arakere N. K., Swanson G.** Effect of Crystal Orientation on Fatigue Failure of Single Crystal Nickel Base Turbine Blade Superalloys. Eng. / Gas Turbines Power. 2002. Vol. 124. P. 161 – 175.
 29. **Hou N. X., Gou W. X., Wen Z. X., Yue Z. F.** The influence of crystal orientation on fatigue life of crystal cooled turbine blade / Mater. Sci. and Eng. A. 2008. Vol. 492. N 1-2. P. 413 – 418.
 30. Aviation rules. Part 33. Norms of airworthiness of aircraft engines. interstate aviation Committee. — Moscow: Aviaizdat, 2012. — 46 p. [in Russian].
 31. Structural strength of materials and details of GTE. A guide for designers / Tr. TsIAM. 1979. N 835. 522 p. [in Russian].
 32. **Kitagawa H., Takahashi S.** ASM Proceedings of 2nd Int. Conf. on Mech. Behavior of Mat. Metal Park. Ohio, 1976. P. 627.
 33. **Petukhov A. N., Kiselev F. D.** Methodological aspects and results of diagnostics of damage, analysis of fatigue resistance and survivability of turbine blades of aircraft engines / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 3. P. 41 – 51 [in Russian].

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-67-79>

МЕТОД СТАТИСТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ В ПРИКЛАДНОЙ СТАТИСТИКЕ

© Александр Иванович Орлов

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, Бауманская 2-я, д. 5;
e-mail: prof-orlov@mail.ru

*Статья поступила 25 декабря 2018 г. Поступила после доработки 17 января 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Новая парадигма математических методов исследования опирается на эффективное применение информационно-коммуникационных технологий как при расчете характеристик методов анализа данных, так и при имитационном моделировании. Датчики псевдослучайных чисел лежат в основе многих современных технологий анализа данных. Для решения конкретных прикладных задач исследователи постоянно разрабатывают новые методы обработки статистических данных — результатов измерений (наблюдений, испытаний, анализов, опытов) и экспертных оценок. Свойства каждого вновь предлагаемого метода необходимо изучить. Интеллектуальными инструментами являются предельные теоремы и метод статистических испытаний (Монте-Карло). В 2016 г. наш журнал начал дискуссию о современном состоянии и перспективах развития статистического моделирования, т.е. теории и практики применения метода статистических испытаний (Монте-Карло), различных вариантов имитационного моделирования. Предыдущая дискуссия о свойствах таких датчиков была проведена в нашем журнале в 1985 – 1993 гг. Данная статья посвящена применению метода статистических испытаний для изучения свойств статистических критериев проверки однородности двух независимых выборок. Рассмотрены: критерий Крамера – Уэлча, совпадающий при равенстве объемов выборок с критерием Стьюдента; критерии Лорда, Вилкоксона (Манна – Уитни), Вольфовица, Ван-дер-Вардена, Смирнова, типа омега-квадрат (Лемана – Розенблатта). В качестве функций распределения элементов двух выборок заданы нормальные распределения и распределения Вейбулла – Гнеденко. Установлено, что для проверки гипотезы совпадения функций распределения двух выборок целесообразно использовать критерий Лемана – Розенблатта типа омега-квадрат. Если есть основания предполагать, что распределения отличаются в основном сдвигом, то можно использовать критерии Вилкоксона и Ван-дер-Вардена. Однако даже в этом случае критерий омега-квадрат может оказаться более мощным. В общем случае, кроме критерия Лемана – Розенблатта, допустимо применение критерия Смирнова — с учетом отличия реального уровня значимости от номинального. Изучены частоты расхождений статистических выводов по разным критериям.

Ключевые слова: прикладная статистика; метод статистических испытаний; метод Монте-Карло; датчики псевдослучайных чисел; критерии проверки статистических гипотез; однородность двух независимых выборок; вычислительный эксперимент; критерий Крамера – Уэлча; критерий Лорда; критерий Вилкоксона; критерий Ван-дер-Вардена; критерий Смирнова; критерий Лемана – Розенблатта.

STATISTICAL SIMULATIONS METHOD IN APPLIED STATISTICS

© Alexander I. Orlov

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul., 5, 105005, Moscow, Russia, e-mail: prof-orlov@mail.ru

Received December 25, 2018. Revised January 17, 2019. Accepted February 25, 2019.

The new paradigm of mathematical research methods is based on the effective application of information and communication technologies both in calculating the characteristics of the methods of data analysis and in simulation modeling. Pseudo-random number generators underlie many modern data analysis technologies. To solve specific applied problems, researchers permanently develop the new methods for

processing statistical data, i.e., measurement results (observations, tests, analyzes, experiments) and expert estimations. The properties of each newly proposed method must be studied. The intellectual tools are limit theorems and method of statistical simulations (Monte-Carlo method). In 2016, our journal opened a discussion on the current state and prospects for the development of statistical modeling, i.e., the theory and practice of applying the method of the statistical simulations (Monte-Carlo method), and various variants of the simulation. The previous discussion about the properties of such generators was conducted in our journal in 1985 – 1993. This article is devoted to application of the statistical simulations method to the study of the properties of statistical criteria for testing the homogeneity of two independent samples. We consider: the Kramer – Welch criterion, which coincides with Student's criterion when sample sizes are equal; the criteria of Lord, Wilcoxon (Mann – Whitney), Wolfowitz, Van der Waerden, Smirnov, ω^2 (Lehmann – Rosenblatt). It is necessary to set the distribution functions of the elements of two samples. We use the normal and Weibull – Gnedenko distributions. It is shown advisable to use the Lehmann – Rosenblatt ω^2 test when testing the hypothesis of coincidence of the distribution functions of two samples. If there is a reason to assume that the distributions differ mainly in the shift, then the Wilcoxon and Van der Waerden criteria can be used. However, even in this case, the ω^2 test may be more powerful. In the general case, apart from the Lehmann – Rosenblatt criterion, the use of the Smirnov criterion is permissible, taking into account the difference between the real level of significance and the nominal one. The frequency of the discrepancies of statistical findings based on different criteria is studied.

Keywords: applied statistics; statistical simulations method; Monte-Carlo method; pseudo-random number generators; criteria for testing statistical hypotheses; homogeneity of two independent samples; computational experiment; Kramer – Welch criterion; Lord criterion; Wilcoxon criterion; Van der Waerden criterion; Smirnov criterion; Lehmann – Rosenblatt criterion.

Новая парадигма математических методов исследования

В развитии математических методов исследования выделяем два важных периода [1]. Первый — начало XX в., когда были разработаны базовые положения современной математической статистики, сформулированы основные идеи таких ее разделов, как описание данных, оценивание параметров, проверка статистических гипотез. Эти идеи легли в основу учебников, используемых и в настоящее время. Наряду с рациональными приемами анализа данных продолжают пропагандироваться устаревшие воззрения, например, основанные на использовании параметрических семейств распределений вероятностей, в то время как установлено, что практически все распределения реальных данных не являются нормальными и не описываются с помощью иных семейств распределений вероятностей. Второй период — с 1980-х годов по настоящее время. Усилиями сотен исследователей разработана новая парадигма прикладной статистики [2]. Фактически речь идет о новой парадигме математических методов исследования [3]. В соответствии с новой парадигмой заложены основы математики XXI в. — системной нечеткой интервальной математики [4]. На первое место вышла статистика нечисловых данных. Так, за десять лет (2006 – 2015 гг.) ей посвящено 27,6 % всех публикаций раздела «Математические методы исследования» нашего журнала, т.е. 63,0 % среди статей по прикладной статистике [5].

Новая парадигма математических методов исследования опирается на эффективное применение информационно-коммуникационных технологий как при расчете характеристик методов анализа данных, так и при имитационном моде-

лировании. Датчики псевдослучайных чисел лежат в основе многих современных технологий анализа данных. Эти эффективные инструменты исследователя внутренне противоречивы — в них с помощью детерминированных алгоритмов получаем последовательность чисел, обладающих многими свойствами случайных величин. Поэтому свойства таких инструментов требуют тщательного изучения.

Метод статистических испытаний — инструмент исследователя

Для решения конкретных прикладных задач исследователи постоянно разрабатывают новые методы обработки статистических данных — результатов измерений (наблюдений, испытаний, анализов, опытов) и экспертных оценок. Свойства каждого вновь предлагаемого метода необходимо изучить. Какие интеллектуальные инструменты можно применить для такого изучения?

Мощным инструментом исследователей в области математической статистики являются предельные теоремы теории вероятностей — закон больших чисел, центральная предельная теорема и т.п. Некоторые ориентированные на математику специалисты призывают ими и ограничиться. Однако для практического использования статистических методов предельных теорем недостаточно. Необходимо выяснить, начиная с какого объема выборки можно пользоваться результатами, полученными с помощью предельных теорем, и понять, как принимать решения, если объем имеющихся данных меньше этой границы.

С середины XX в. исследователю доступна универсальная «отмычка» — метод статистических испытаний (метод Монте-Карло), другими словами, имитационное моделирование. Он осно-

ван на использовании последовательности псевдослучайных чисел, свойства которых напоминают свойства рассматриваемых в теории вероятностей случайных величин. Основная идея состоит в последовательном выполнении следующих этапов: 1) разработка вероятностно-статистической модели реального явления или процесса; 2) планирование статистического испытания, в котором случайные величины заменяются псевдослучайными, полученными с помощью того или иного датчика псевдослучайных чисел; 3) проведение большого числа испытаний (тысяч или миллионов); 4) анализ полученных результатов расчетов.

С каждым этапом связаны соответствующие проблемы адекватности имитационного моделирования. Так, для предельных теорем обычно справедлив тот или иной принцип инвариантности, т.е. в пределе исчезает зависимость от конкретного вида распределения. Однако при изучении скорости сходимости выбор этого конкретного вида весьма важен, поскольку от него зависит итоговый результат статистического моделирования: один — для нормального распределения, другой — для логистического, третий — для распределения Коши...

Датчики псевдослучайных чисел лишь имитируют случайность. Алгоритмы получения псевдослучайных чисел имеют достаточно короткое описание, в то время как по определению А. Н. Колмогорова (в рамках теории информации) описание случайной последовательности должно расти пропорционально длине этой последовательности [6]. Кроме этой глобальной причины методологической несостоятельности датчиков псевдослучайных чисел, есть и частные недостатки. Например, у некоторых популярных до настоящего времени датчиков три последовательных значения связаны линейной зависимостью.

Значения, рассчитанные с помощью метода Монте-Карло, имеют погрешности, определяемые конечностью числа испытаний. При оценивании вероятности события погрешность достигает величины $1/(2\sqrt{N})$, где N — число испытаний. Значит, для оценивания вероятности с точностью 10^{-6} необходимо $10^{12}/4$ испытаний. На практике провести такое количество испытаний невозможно.

Дискуссия о современном состоянии и перспективах развития статистического моделирования

Проблемы теории и практики статистических испытаний (Монте-Карло) заслуживают тщательного обсуждения. В 2016 г. наш журнал начал дискуссию о современном состоянии и перспективах развития статистического моделирова-

ния, т.е. теории и практики применения метода статистических испытаний (Монте-Карло), различных вариантов имитационного моделирования. Предыдущая дискуссия о свойствах таких датчиков была проведена в нашем журнале в 1985 – 1993 гг.

«Затравкой» дискуссии послужили статьи [7] и [8]. В первой из них рассмотрены задачи повышения эффективности вычислений методом Монте-Карло. Отмечено, что ключевую роль в их решении играют вопросы выбора объема статистических испытаний (количества моделируемых случайных чисел), а также качества соответствующих датчиков случайных чисел. Обсуждены проблемы реализации алгоритмов методов Монте-Карло, обусловленные требованиями повышения скорости сходимости асимптотических решений к истинным решениям.

В статье [8] констатируется, что цель прикладной математической статистики — разработка методов анализа данных, предназначенных для решения конкретных прикладных задач. С течением времени подходы к разработке таких методов менялись. Сто лет назад принимали, что распределения данных имеют определенный вид, например, являются нормальными, и исходя из этого предположения развивали статистическую теорию. На следующем этапе на первое место в теоретических исследованиях выдвинулись предельные теоремы. Под «малой выборкой» понимают такую выборку, для которой нельзя применять выводы, основанные на предельных теоремах. В каждой конкретной статистической задаче возникает необходимость разделить конечные объемы выборки на два класса: для одного можно применять предельные теоремы, а для другого делать этого нельзя из-за риска получения неверных выводов. Для выбора границы часто используют метод Монте-Карло (статистических испытаний). Более сложные проблемы возникают при изучении влияния на свойства статистических процедур анализа данных тех или иных отклонений от исходных предположений. Такое влияние также часто изучают, используя метод Монте-Карло. Основная и пока не решенная в общем виде проблема при изучении устойчивости выводов при наличии отклонений от параметрических семейств распределений состоит в том, какие распределения использовать для моделирования. Сформулированы и другие нерешенные проблемы [8].

Подборка из трех статей опубликована в третьем номере 2017 г. О. И. Кутузов и Т. М. Татаринова [9] рассмотрели две задачи, обусловленные особенностями применения имитационного моделирования при исследовании сложных технических систем. Одна из них связана с реализацией подхода к повышению эффективности

метода Монте-Карло при моделировании редких событий: сочетание расслоенной выборки с равновзвешенным моделированием позволяет значительно ускорить алгоритмический анализ моделей стохастических систем методом имитации. Решение другой задачи выявило проблему, связанную с неадекватностью использования одного и того же датчика псевдослучайных чисел при сопоставлении выборочных значений очередей, полученных на имитационных моделях фрактальной и классической систем массового обслуживания.

И. З. Аронов и О. В. Максимова [10] представили результаты статистического моделирования, характеризующие зависимость времени достижения консенсуса от числа членов технических комитетов по стандартизации (ТК) и их авторитарности. Использована математическая модель обеспечения консенсуса в работе ТК, основанная на модели, предложенной Де Гроотом. Проведен анализ основных проблем достижения консенсуса при разработке консенсусных стандартов в условиях предложенной модели. Показано, что увеличение числа экспертов ТК и их авторитарности негативно влияет на время достижения консенсуса и способствует разобщенности группы.

В комментарии [11] к этой статье проанализировано соотношение консенсуса и истины. Работа технических комитетов по стандартизации — одна из форм экспертных процедур, поэтому ее целесообразно рассматривать в рамках теории и практики экспертных оценок. Тогда проблема консенсуса — это проблема согласованности мнений членов комиссии экспертов. Однако цель работы экспертной комиссии — не достижение согласованности экспертов (консенсуса), а получение (в качестве коллективного мнения) выводов, отражающих реальность, обычно нацеленных на выработку обоснованных управленческих решений, короче говоря, на получение истины. Наблюдаем объективное противоречие между стремлением к выявлению истины и желанием обеспечить консенсус.

Итоги первого этапа дискуссии подведены в [12]. Опубликован ряд статей, посвященных применению метода статистических испытаний (Монте-Карло) для решения различных задач. Так, М. С. Жуков применяет его для изучения свойств алгоритмов нахождения медианы Кемени как итогового мнения комиссии экспертов [13], а И. В. Гадолина и Н. Г. Лисаченко — при разработке метода построения доверительных интервалов для процентилей случайной выборки прочности композитов [14]. Столь интересно начатая дискуссия заслуживает продолжения и расширения круга обсуждаемых проблем.

Статистические критерии проверки однородности двух независимых выборок

Обсудим применение метода статистических испытаний для изучения свойств статистических критериев проверки однородности двух независимых выборок.

Исходные данные — две выборки — $x_1, x_2, \dots, x_m$ и $y_1, y_2, \dots, y_n$ (т.е. наборы из m и n действительных чисел), требуется проверить их однородность.

В общепринятой модели $x_1, x_2, \dots, x_m$ — независимые одинаково распределенные случайные величины с функцией распределения $F(x)$, а $y_1, y_2, \dots, y_n$ — также независимые одинаково распределенные случайные величины, но, вообще говоря, с другой функцией распределения $G(x)$.

Разделяют однородность характеристик (равенство или математических ожиданий, или медиан, или дисперсий и т.п.) и однородность (совпадение) функций распределения (абсолютную однородность). Во втором случае речь идет о проверке нулевой гипотезы:

$$H_0: F(x) = G(x) \text{ при всех } x.$$

Отсутствие однородности означает, что верна альтернативная гипотеза, согласно которой

$$H_1: F(x_0) \neq G(x_0) \text{ хотя бы при одном значении аргумента } x_0.$$

Если гипотеза H_0 принята, то выборки можно объединить в одну, если нет, то нельзя.

Рассмотрим следующие статистические критерии, предназначенные для проверки однородности двух независимых выборок.

1. Критерий Крамера – Уэлча T , совпадающий при равенстве объемов выборок ($m = n$) с критерием Стьюдента t [15].

2. Критерий Лорда, или модифицированный t -критерий [16, табл. 3.10, с. 42] со статистикой

$$L = \frac{2|\bar{x} - \bar{y}|}{\left(\max_{1 \leq i \leq m} x_i - \min_{1 \leq i \leq m} x_i \right) + \left(\max_{1 \leq i \leq n} y_i - \min_{1 \leq i \leq n} y_i \right)}.$$

3. Критерий Вилкоксона (Манна – Уитни) ([16, табл. 6.8, с. 94], [17]), основанный на статистике U -сумме рангов элементов первой выборки в общем вариационном ряду.

4. Критерий Вольфовица V , основанный на количестве серий в общем (объединенном) вариационном ряду (серия — часть последовательности, состоящая из элементов одной выборки) и разобранный в [16, табл. 6.7].

5. Критерий Ван-дер-Вардена [16, табл. 6.9], основанный на статистике

$$X = \sum_{i=1}^m \Psi \left\{ \frac{r_i}{m+n+1} \right\},$$

где r_i — ранг i -го элемента первой выборки в общем вариационном ряду; $\Psi(t)$ — функция, обратная к функции стандартного нормального распределения $\Phi(x)$.

6. Критерий Смирнова [16, 18], основанный на статистике

$$S = D_{m,n} = \sup_x |F_m(x) - G_n(x)|,$$

где $F_m(x)$ и $G_n(x)$ — эмпирические функции распределения, построенные по первой и второй выборкам.

7. Критерий типа омега-квадрат [16, 18], предложенный Леманом [19], изученный впервые Розенблаттом [20], а потому называемый критерием Лемана – Розенблатта. Этот критерий основан на статистике

$$\omega^2 = \omega_{mn}^2 = \frac{mn}{m+n} \int_{-\infty}^{+\infty} (F_m(x) - G_n(x))^2 dH_{m+n}(x),$$

где $H_{m+n}(x)$ — эмпирическая функция распределения, построенная по объединенной выборке.

За пределами перечня остались многие критерии — хи-квадрат [21], Сэвиджа [22], знаков [23], основанные на последовательных рангах [24], и др.

Постановка задачи изучения статистических критериев методом статистических испытаний

С помощью вычислительных экспериментов по изучению свойств критериев однородности двух выборок можно выяснить, при каких объемах выборок следует пользоваться предельными распределениями. Ясно, что ответ определяется заданной исследователем точностью (максимально возможным отклонением допредельного распределения от предельного на заданном отрезке или на всей прямой). Можно сравнивать критерии по мощности при тех или иных конкретных альтернативах (например, альтернативах сдвига или масштаба). Представляет интерес анализ «корреляции» критериев на основе изучения доли совпадающих решений по результатам проверки статистических гипотез с помощью этих критериев (эта задача допускает несколько вариантов постановок — можно сравнивать критерии при фиксированном уровне значимости, например 0,05, можно использовать несколько уровней значимости, можно установить связь между достигаемыми уровнями значимости, ...).

Поскольку статистики ранговых критериев принимают лишь конечное число значений, то их распределения дискретны. Поэтому они «проскакивают» обычно используемые в таблицах [16, 23] номинальные уровни значимости — 0,01; 0,05; 0,1 и др. Особенно существенным это обстоятельство оказывается для статистик, принимающих небольшое число значений, таких как статистика Смирнова: реальный уровень значимости статистического критерия может быть в несколько раз меньше номинального, например, равняться 0,02 вместо 0,05 [21, 25]. Сравнение непараметрических критериев затрудняется тем, что по указанной причине невозможно обеспечить совпадение их уровней значимости. Казалось бы, можно использовать рандомизированные критерии. Однако их использование не соответствует большинству практических задач, в которых проверяется однородность двух конкретных выборок. Рандомизированные критерии нацелены на обработку большого числа однотипных выборок фиксированных объемов.

Таким образом, многообразие перспективных вычислительных экспериментов обширно. Для обеспечения изучения свойств различных критериев проверки гипотез однородности нами совместно с Ю. Э. Камнем и Я. Э. Камнем разработан программный продукт, состоящий из четырех блоков: генерации равномерно распределенных на $[0; 1]$ псевдослучайных чисел; вычисления на их основе псевдослучайных чисел с заданными законами распределения; расчета значений статистик критериев; блока сервисных и управляющих программ.

При моделировании использовался датчик равномерно распределенных на множестве $\{1, 2, \dots, 2^{15} - 1\}$ псевдослучайных чисел [26], построенный на основе рекуррентной формулы

$$x_{n+1} = (1285x_n + 6925) \bmod (2^{15}), \quad n = 1, 2, \dots \quad (1)$$

Тестирование [27] этого датчика с помощью критерия Колмогорова для выборок объема 5000 на уровне значимости 2,5 % показало согласие с равномерным распределением. Поскольку далее гипотеза однородности проверяется при уровне значимости 0,05, то погрешность метода Монте-Карло оценивается как $\pm \sqrt{\frac{0,05 \cdot 0,95}{5000}} = \pm 0,003$.

Академик АН СССР Ю. В. Прохоров при неформальном обсуждении проблем статистического моделирования, проведенном в рамках Первого Всемирного конгресса Общества математической статистики и теории вероятностей им. Бернулли [28], отмечал, что применения метода Монте-Карло можно разделить на два класса. В первом из них, появившемся исторически раньше, качество датчика определяется соответ-

ствием распределения даваемых датчиком псевдослучайных чисел заданному распределению, например равномерному. Выполнения этого условия достаточно, в частности, для вычисления многомерных интегралов. Именно этот класс применений обычно имеется в виду в литературе по методу Монте-Карло [29, 30]. Для применений второго класса важно обеспечить независимость псевдослучайных чисел, точнее, достаточное для успешного применения датчика приближение к независимости. Как показано в работах И. Г. Журбенко с соавторами [31 – 33], датчики типа (1) принципиально не могут обеспечить независимость. Однако из расчетов Г. В. Рыдановой [34] следует, что последовательности из не более чем 24 псевдослучайных чисел, используемые для одного статистического испытания, могут рассматриваться как модели последовательностей независимых случайных величин.

Мы активно используем метод Монте-Карло в научных исследованиях. В частности, для изучения скорости сходимости распределений статистик — в предельной теории помех, создаваемых электровозами [35], в теории люсианов [36], при изучении свойств критериев однородности [25]. Но одновременно отдаем себе отчет в недостатках этого инструмента и предостерегаем от его бездумного употребления [37].

Для постановки вычислительного эксперимента необходимо задать функции распределения элементов двух выборок — $F(x)$ и $G(x)$. Обоснованных теорией или практикой рекомендаций по выбору $F(x)$ и $G(x)$ в настоящее время нет. Поэтому для поискового исследования будем использовать привычные нормальные распределения и распределения Вейбулла – Гнеденко.

Функция распределения Вейбулла – Гнеденко имеет вид

$$F(x; a, b, c) = \begin{cases} 1 - \exp\left[-\left(\frac{x-a}{b}\right)^c\right], & x > a, \\ 0, & x \leq a, \end{cases}$$

где a — параметр сдвига; b — параметр масштаба; c — параметр формы.

Нормально распределенные псевдослучайные числа находились методом обратной функции [38, с. 440, ф-ла (12.10)]. Распределение Вейбулла – Гнеденко моделировалось согласно [39, с. 93].

Вычислительные эксперименты

Ниже приводятся некоторые результаты изучения свойств критериев однородности двух независимых выборок в двух случаях: $F(x)$ и $G(x)$ — функции нормального распределения; $F(x)$ и $G(x)$ — функции распределения Вейбулла – Гнеденко как с одинаковыми, так и с различными значениями параметров.

В первом случае первая выборка бралась из стандартного нормального распределения с математическим ожиданием 0 и дисперсией 1, а вторая — из нормального распределения с математическим ожиданием m_2 и дисперсией σ_2^2 , где значения m_2 и σ_2 приведены в табл. 1.

Во втором случае параметр масштаба b функции распределения Вейбулла – Гнеденко во всех выборках принят равным 1. Первая выборка бралась (при всех экспериментах, кроме четырех)

Таблица 1. Проверка равенства математических ожиданий для выборок из нормальных распределений по критерию Крамера – Уэлча

Номер вычислительного эксперимента	Объем выборок $m = n$	Параметры второй выборки		Частота принятия нулевой гипотезы H_0	Вероятность принятия H_0 исходя из распределения Стюдента	Вероятность принятия H_0 исходя из нормального распределения
		m_2	σ_2			
1	6	0	1	0,969	0,974	0,950
2	7	0	1	0,954	0,971	0,950
3	8	0	1	0,956	0,968	0,950
4	10	0	1	0,958	0,961	0,950
5	6	1	1	0,596	0,691	0,592
6	6	1,5	1	0,366	0,356	0,262
7	8	2	1	0,048	0,032	0,021
8	12	3	1	0	0	0
9	6	0	1,5	0,948	0,974	0,950
10	8	0	2	0,938	0,968	0,950
11	6	0	3	0,930	0,974	0,950
12	10	0	3	0,934	0,961	0,950

при $a = 0$ и $c = 1$, т.е. из экспоненциального распределения с функцией

$$F(x) = \begin{cases} 1 - \exp(-x), & x > 0, \\ 0, & x \leq 0. \end{cases}$$

Вторая выборка бралась из распределений Вейбулла – Гнеденко с параметрами $a, b = 1, c$, приведенными в табл. 2 (там же оговорены исключения).

Выбор распределений для экспериментов определяется желанием как сравнить свойства статистик на выборках из нормального семейства распределений, для которых статистики Стюдента и Крамера – Уэлча имеют определенные оптимальные свойства, так и рассмотреть класс

распределений, существенно отличающихся от нормальных, в частности несимметричностью. Экспоненциальное распределение часто используют при изучении показателей надежности [40], поэтому оно и было включено в эксперименты.

Из семи перечисленных выше критериев однородности критерий Вольфовица (серий), как установлено, имеет малую мощность. Поэтому его исключение из дальнейших рассмотрений не приводит к отрицательным последствиям.

В табл. 3 приведены результаты экспериментов для выборок из нормальных распределений. Табл. 3 соответствует табл. 1 — при совпадающих номерах речь идет об одних и тех же экспериментах. В табл. 4 для облегчения анализа свойств критериев представлены относительные

Таблица 2. Проверка равенства математических ожиданий для выборок из распределений Вейбулла – Гнеденко по критерию Крамера – Уэлча

Номер вычислительного эксперимента	Объем выборок $m = n$	Параметры второй выборки		Частота принятия нулевой гипотезы H_0	Вероятность принятия H_0 исходя из распределения Стюдента	Вероятность принятия H_0 исходя из нормального распределения
		a	c			
1	6	0	1	0,956	0,974	0,950
2	10	0	1	0,954	0,961	0,950
3	6	0,5	1	0,828	0,912	0,861
4	8	0,5	1	0,772	0,874	0,829
5	10	0,5	1	0,750	0,837	0,800
6	6	1	1	0,750	0,689	0,592
7	8	1	1	0,450	0,558	0,484
8	10	1	1	0,348	0,446	0,313
9	6	0	1,5	0,950	0,971	0,946
10	8	0	1,5	0,950	0,963	0,946
11	10	0	1,5	0,956	0,958	0,942
12	6	0	2	0,940	0,949	0,943
13	8	0	2	0,944	0,954	0,938
14	10	0	2	0,928	0,949	0,935
15	12	0	2	0,944	0,950	0,935
16	8	0	3	0,930	0,961	0,942
17	12	0	3	0,942	0,949	0,935
18	6	0	5	0,904	0,971	0,945
19	8	0	5	0,910	0,963	0,944
20	10	0	5	0,920	0,958	0,943
21	12	0	5	0,940	0,955	0,941
22	8	0	1	0,928	0,968	0,950
23*	6	0	3	0,946	0,974	0,950
24*	10	0	3	0,928	0,961	0,950
25*	6	0,5	3	0,292	0,553	0,447
26*	10	0,5	3	0,094	0,273	0,228
27	6	0,5	3	0,690	0,905	0,850
28	10	0,5	3	0,676	0,826	0,781

* В экспериментах 23 – 26 первая выборка взята из распределения Вейбулла – Гнеденко с параметрами $a = 0, b = 1, c = 3$.

Таблица 3. Частоты принятия гипотезы однородности для выборок из нормальных распределений

Номер эксперимента	Объем выборок $m = n$	Параметры второй выборки		Частоты принятия нулевой гипотезы H_0 для критериев					
				1	2	3	5	6	7
		m_2	σ_2	t	L	U	X	S	ω^2
1	6	0	1	0,969	0,970	0,976	0,976	0,982	0,976
2	7	0	1	0,954	0,968	0,986	0,964	1,00	0,956
3	8	0	1	0,956	0,958	0,50	0,954	0,994	0,944
4	10	0	1	0,958	0,960	0,974	0,972	0,998	0,958
5	6	1,0	1	0,596	0,624	0,680	0,698	0,754	0,690
6	6	1,5	1	0,366	0,390	0,464	0,474	0,616	0,496
7	8	2,0	1	0,048	0,054	0,064	0,078	0,480	0,084
8	12	3,0	1	0	0	0	0	0	0
9	6	0	1,5	0,948	0,952	0,974	0,976	0,980	0,972
10	8	0	2,0	0,938	0,940	0,930	0,950	0,998	0,904
11	6	0	3,0	0,930	0,924	0,950	0,956	0,934	0,920
12	10	0	3,0	0,934	0,902	0,930	0,946	0,988	0,846

Таблица 4. Мощность критериев относительно критерия Крамера – Уэлча (для экспериментов № 5 – 12 в табл. 1 и 3)

Номер эксперимента	Относительная мощность критериев				
	2	3	5	6	7
	L	U	X	S	ω^2
5	0,931	0,792	0,748	0,609	0,767
6	0,727	0,739	0,783	0,000	0,957
7	0,993	0,983	0,968	0,546	0,962
8	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
9	0,923	0,500	0,460	0,385	0,538
10	0,806	1,129	0,806	0,030	1,548
11	1,086	0,714	0,629	0,943	1,140
12	1,485	1,061	0,818	0,182	2,323

мощности критериев по отношению к критерию Крамера – Уэлча (совпадающего с критерием Стьюдента в рассматриваемых экспериментах) — отношения двух случайных величин — оценки мощности рассматриваемого критерия, полученной по 5000 испытаниям, к оценке мощности критерия Крамера – Уэлча.

В табл. 5 приведены результаты экспериментов для выборок из распределений Вейбулла – Гнеденко; табл. 5 соответствует табл. 2 — при совпадающих номерах речь идет об одних и тех же экспериментах.

При анализе табл. 3 и 5 необходимо иметь в виду отличие реальных уровней значимости α_p от номинальных α_n [25]. Особенно это касается критерия Смирнова. Различие между собой реальных уровней значимости у свободных от распределения статистик делает трудным сравнение между собой критериев по мощности — такое

сравнение желательно проводить при одном и том же уровне значимости, но это невозможно.

Как и должно быть согласно теории математической статистики [41], для выборок из нормального распределения наиболее мощным оказался критерий Крамера – Уэлча (Стьюдента). Близкими к нему по мощности оказались критерии Лорда и критерий типа омега-квадрат. Критерий Лорда использует размахи, а потому неустойчив к засорениям на «хвостах»; следовательно, возможность его использования при анализе реальных данных в каждом конкретном случае требует специального обоснования. Критерии Вилкоксона и Ван-дер-Вардена также имеют высокую мощность, особенно в экспериментах № 6, 8. Малая мощность критерия Смирнова объясняется, видимо, отличием α_p от α_n .

Другая картина наблюдается при изменении дисперсии. Критерии Крамера – Уэлча и Лорда слабо реагируют на нее. Еще меньше реагируют линейные ранговые статистики U и X . Критерий Вилкоксона не может (даже асимптотически) различить нормальные совокупности с одинаковыми математическими ожиданиями, но разными дисперсиями [17]. Обращает на себя внимание высокая мощность критерия омега-квадрат (см. табл. 4, эксперименты № 10 – 12).

Для выборок из распределений Вейбулла – Гнеденко картина несколько иная. Если распределения отличаются только сдвигом (эксперименты № 3 – 8), то наибольшую мощность имеет критерий омега-квадрат, затем идут критерии Вилкоксона и Ван-дер-Вардена, после них — критерии Стьюдента и Лорда, наименьшая мощность у критерия Смирнова. Если же изменяется также и параметр формы (см., например, эксперимент № 21), то наибольшая мощность также у

Таблица 5. Частоты принятия гипотезы однородности для выборок из распределений Вейбулла – Гнеденко

Номер эксперимента	Частоты принятия нулевой гипотезы H_0 для критериев					
	1	2	3	5	6	7
	t	L	U	X	S	ω^2
1	0,956	0,942	0,964	0,968	0,964	0,960
2	0,966	0,940	0,956	0,962	0,998	0,952
3	0,828	0,818	0,840	0,858	0,878	0,840
4	0,772	0,764	0,720	0,746	0,974	0,698
5	0,750	0,724	0,678	0,668	0,962	0,634
6	0,528	0,514	0,534	0,586	0,552	0,482
7	0,450	0,432	0,354	0,392	0,756	0,336
8	0,348	0,344	0,268	0,272	0,662	0,206
9	0,950	0,934	0,958	0,958	0,974	0,958
10	0,950	0,936	0,946	0,954	1,000	0,950
11	0,956	0,934	0,954	0,956	1,000	0,946
12	0,940	0,934	0,962	0,970	0,960	0,952
13	0,944	0,922	0,930	0,972	0,984	0,958
14	0,928	0,900	0,930	0,932	0,990	0,894
15	0,944	0,918	0,938	0,944	0,932	0,898
16	0,930	0,906	0,906	0,924	0,986	0,884
17	0,942	0,908	0,910	0,930	0,816	0,786
18	0,904	0,886	0,934	0,946	0,876	0,866
19	0,910	0,872	0,866	0,896	0,972	0,790
20	0,920	0,872	0,874	0,920	0,968	0,714
21	0,940	0,886	0,862	0,908	0,662	0,606
22	0,928	0,908	0,944	0,952	0,998	0,944
23	0,946	0,948	0,964	0,966	0,978	0,970
24	0,928	0,934	0,948	0,944	0,998	0,936
25	0,292	0,312	0,392	0,408	0,578	0,430
26	0,094	0,100	0,142	0,132	0,654	0,144

критерия омега-квадрат, за ним следует критерий Смирнова (с учетом отличия α_p от α_n). Заметно также существенное возрастание мощности с ростом объемов выборок и увеличением различия параметров.

На основе анализа табл. 3 – 5 можно сформулировать (с понятными оговорками) следующие практические рекомендации.

1. Для проверки гипотезы абсолютной однородности (гипотезы совпадения функций распределения двух выборок) целесообразно использовать критерий Лемана – Розенблатта типа омега-квадрат [18] — во всех случаях.

2. Если есть основания предполагать, что распределения отличаются в основном сдвигом, то целесообразно использовать линейные ранговые критерии Вилкоксона и Ван-дер-Вардена. Однако даже в этом случае критерий омега-квадрат может оказаться более мощным.

3. Из рассмотренных критериев для проверки гипотезы однородности в общем случае, кроме

критерия ω^2 , можно использовать критерий Смирнова — с учетом отличия реального уровня значимости от номинального.

Частота совпадения статистических выводов по разным критериям

По итогам обработки данных с помощью определенного критерия однородности принимают одно из двух решений: «гипотеза однородности отклоняется» или «гипотеза однородности не отклоняется». Решения по разным критериям могут не совпадать. Насколько часты расхождения?

Были изучены доли (в %) расхождений решений по критериям L , U , X , S , ω^2 с решениями по критерию Крамера – Уэлча. Для описания полученных результатов введены «зоны». Пусть t_n — критическое значение для критерия Крамера – Уэлча, соответствующее уровню значимости $\alpha = 0,05$ и объему выборок $m = n$. Используется абсолютное значение статистики критерия Крамера – Уэлча. Введено восемь зон: 1 — $[0; t_n/4)$;

2 — $[t_n/4; t_n/2)$; 3 — $[t_n/2; 3t_n/4)$; 4 — $[3t_n/4; t_n)$; 5 — $[t_n; 5t_n/4)$; 6 — $[5t_n/4; 3t_n/2)$; 7 — $[3t_n/2; 7t_n/4)$; 8 — $[7t_n/4; +\infty)$.

В качестве примера проведенных исследований в табл. 6 представлены данные по вычислительному эксперименту № 19 для выборок из распределений Вейбулла – Гнеденко (см. табл. 2). В строке « T (частота попадания в зону)» приведено асимптотическое распределение статистики Крамера – Уэлча (сгруппированное по зонам). В каждой строке, соответствующей определенному критерию, для каждой зоны указана доля совпадений решений по этому критерию с решением по критерию Крамера – Уэлча.

В качестве следующего примера в табл. 7, построенной аналогично табл. 6, приведена сводка для экспериментов № 1 – 21 с выборками из распределений Вейбулла – Гнеденко. Таблица 8 содержит информацию о расхождениях (в %) решений по критериям L , U , X , S , ω^2 с решениями по критерию Крамера – Уэлча.

Полученные результаты позволяют заключить следующее. Наибольший процент расхождений приходится на зоны 4 (от 10, 4 до 29, 5 % по табл. 7) и 5 (от 6,6 до 77,8 %), что естественно, поскольку при переходе от зоны 4 к зоне 5 и происходит изменение решения по критерию Крамера – Уэлча. Обратим внимание, что расхождения имеются и в зоне 1 — для 6,5 % экспериментов, попавших в эту зону, критерий Лемана – Розенблатта отвергает нулевую гипотезу (т.е. во всех этих случаях гипотеза однородности неверна). Вместе с тем нет ни одного случая, когда бы этот критерий принял гипотезу для экспериментов из зон 7,8. Другими словами, если критерий Крамера – Уэлча отклоняет нулевую гипотезу с $T > 3,0$, то критерий ω^2 также отклоняет гипотезу однородности.

Наибольшее расхождение с критерием Крамера – Уэлча наблюдается у критерия Смирнова, в основном за счет принятия гипотезы в случае, когда T -критерий ее отверг. Это во многом объяс-

Таблица 6. Доли совпадений решений по критериям L , U , X , S , ω^2 с решениями по критерию Крамера – Уэлча T (эксперимент № 19)

Критерии	Доля принятия H_0 по T	Зоны							
		1	2	3	4	5	6	7	8
T (частота попадания в зону)	0,910	0,362	0,274	0,194	0,080	0,042	0,022	0,008	0,018
L	0,872	1	1	0,979	0,575	1	1	1	1
U	0,866	0,956	0,978	0,897	0,775	0,562	0,937	1	1
X	0,896	0,978	0,978	0,928	0,900	0,500	0,875	1	1
S	0,972	1	0,985	0,990	1	0,125	0,125	0,750	0,555
ω^2	0,790	0,889	0,927	0,835	0,600	0,875	1	1	1

Таблица 7. Сводка для выборок из распределений Вейбулла – Гнеденко (эксперименты № 1 – 21) — проценты расхождений с решениями по критерию Крамера – Уэлча

Критерии	Зоны							
	1	2	3	4	5	6	7	8
L	0	0	0,9	24,4	6,6	0	0	0
U	1,1	2,2	5,8	22,5	30,7	3,0	0,4	0
X	0,5	1,3	3,5	17,7	34,6	6,2	1,2	0,3
S	3,3	3,4	4,4	10,4	77,8	60,3	46,0	17,0
ω^2	6,5	6,6	11,8	29,5	30,7	2,5	0	0

Таблица 8. Расхождения (в %) решений по критериям L , U , X , S , ω^2 с решениями по критерию Крамера – Уэлча

По критерию Крамера – Уэлча	По другим критериям				
	L	U	X	S	ω^2
Принято 84,6 %, из них отвергнуто	3,2	5,1	3,5	4,5	10,5
Отвергнуто 15,4 %, из них принято	2,7	13,1	15,8	56,5	12,9
Проверено 100 %, из них расхождений	3,1	6,3	5,4	12,4	10,9
По сравнению с критерием Крамера – Уэлча, %	-2,3	-2,3	-0,5	+4,9	-6,9

няется существенным различием α_p и α_n для критерия Смирнова. Почти такое же суммарное число расхождений у критерия Лемана – Розенблатта, но причина иная — у этого критерия мощность выше, чем у критерия Крамера – Уэлча.

Наиболее близок к T -критерию критерий Лорда. Это подтверждается тем, что расхождения имеются лишь в зонах 4 и 5 и незначительное (0,9 %) — в зоне 3.

По числу расхождений критерии Вилкоксона и Ван-дер-Вардена занимают промежуточное положение, они вдвое ближе к статистике Лорда, чем к критериям Смирнова и омега-квадрат. При этом критерий Ван-дер-Вардена ближе к T -критерию, чем критерий Вилкоксона, чего и следовало ожидать, учитывая нацеленность критерия Ван-дер-Вардена на применение к распределениям, близким к нормальным.

При справедливости гипотезы однородности расхождения не превышают 2,2 – 3,2 % и проявляются в зонах 3 – 6. При альтернативе изменения параметра формы расхождения возрастают лишь для критериев Смирнова и ω^2 (до 8,4 – 9,9 %), оставаясь в пределах 3,0 – 4,7 % для остальных критериев, слабо реагирующих на эту альтернативу. При альтернативе сдвига расхождения резко возрастают (до 11,3 % — у критерия Вилкоксона, 10,2 % — у критерия Ван-дер-Вардена, 24,4 % — у критерия Смирнова, 15,8 % — у критерия ω^2), оставаясь малыми (3,7 %) лишь у критерия Лорда.

Можно сделать и ряд других выводов, например, проследить зависимость от объемов выборок и различия параметров. Проведенный нами более детальный анализ подтверждает сформулированные выше практические рекомендации 1 – 3 (завершение раздела «Вычислительные эксперименты»).

Обращает на себя внимание наличие значительного процента расхождений между решениями, принимаемыми по разным критериям. Этот факт необходимо учитывать при обработке конкретных данных в прикладных исследованиях и при разработке нормативно-технической и методической документации, программных продуктов и экспертных систем. В частности, в соответствии с общей теорией устойчивости [42] целесообразно анализировать данные одновременно с помощью нескольких критериев проверки гипотезы однородности двух независимых выборок и затем исходить из выводов, инвариантных относительно выбора критерия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горский В. Г., Орлов А. И. Математические методы исследования: итоги и перспективы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 1. С. 108 – 112.
2. Орлов А. И. Новая парадигма прикладной статистики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 87 – 93.
3. Орлов А. И. О новой парадигме математических методов исследования / Научный журнал КубГАУ. 2016. № 122. С. 807 – 832.
4. Орлов А. И., Лупенко Е. В. Системная нечеткая интервальная математика. — Краснодар: КубГАУ, 2014. — 600 с.
5. Орлов А. И. Развитие математических методов исследования (2006 – 2015 гг.) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 1. С. 78 – 86.
6. Колмогоров А. Н. Теория информации и теория алгоритмов. — М.: Наука, 1987. — 304 с.
7. Григорьев Ю. Д. Метод Монте-Карло: вопросы точности асимптотических решений и качества генераторов псевдослучайных чисел / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 7. С. 72 – 84.
8. Орлов А. И. Предельные теоремы и метод Монте-Карло / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 7. С. 67 – 72.
9. Кутузов О. И., Татарникова Т. М. Из практики применения метода Монте-Карло / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 3. С. 65 – 70.
10. Аронов И. З., Максимова О. В. Анализ времени достижения консенсуса в работе технических комитетов по стандартизации по результатам статистического моделирования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 3. С. 71 – 77.
11. Орлов А. И. Консенсус и истина (комментарий к опубликованной выше статье И. З. Аронова и О. В. Максимовой) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 3. С. 78 – 79.
12. Орлов А. И. Значение информационно-коммуникационных технологий для математических методов исследования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 7. С. 5 – 6.
13. Жуков М. С. Об алгоритмах расчета медианы Кемени / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 7. С. 72 – 78.
14. Гадолина И. В., Лисаченко Н. Г. Разработка метода построения доверительных интервалов для процентилей случайной выборки прочности композитов с применением бутстреп-моделирования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 11. С. 73 – 77.
15. Орлов А. И. О проверке однородности двух независимых выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 1. С. 55 – 60.
16. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. Изд. 3-е. — М.: Наука, 1983. — 416 с.
17. Орлов А. И. Какие гипотезы можно проверять с помощью двухвыборочного критерия Вилкоксона? / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 1. С. 51 – 55.
18. Орлов А. И. Состоятельные критерии проверки абсолютной однородности независимых выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 11. С. 66 – 70.
19. Lehmann E. L. Consistency and unbiasedness of certain non-parametric tests / Ann. Math. Statist. 1951. Vol. 22. N 2. P. 165 – 179.
20. Rosenblatt M. Limit theorems associated with variants of the von Mises statistic / Ann. Math. Statist. 1952. Vol. 23. N 4. P. 617 – 623.
21. Орлов А. И. Организационно-экономическое моделирование: учебник. В 3-х ч. Ч. 3. Статистические методы анализа данных. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2012. — 624 с.

22. Гаек Я., Шидак З. Теория ранговых критериев. — М.: Наука, 1971. — 374 с.
23. Холлендер М., Вулф Д. Непараметрические методы статистики. — М.: Финансы и статистика, 1983. — 520 с.
24. Парджанадзе А. М., Хмаладзе Э. В. Об асимптотической теории статистик от последовательных рангов / Теория вероятностей и её применения. 1986. Т. XXXI. Вып. 4. С. 758 – 772.
25. Орлов А. И. Реальные и номинальные уровни значимости при проверке статистических гипотез / Научный журнал КубГАУ. 2015. № 114. С. 42 – 54.
26. Форсайт Дж., Малкольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. — М.: Мир, 1980. — 144 с.
27. Шеннон Р. Имитационное моделирование систем: искусство и наука. — М.: Мир, 1978. — 418 с.
28. Орлов А. И. Первый Всемирный конгресс Общества математической статистики и теории вероятностей им. Бернулли / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1987. Т. 53. № 3. С. 90 – 91.
29. Ермаков С. М. Метод Монте-Карло и смежные вопросы. — М.: Наука, 1971. — 328 с.
30. Ермаков С. М., Михайлов Г. А. Статистическое моделирование. — М.: Наука, 1982. — 296 с.
31. Журбенко И. Г., Кожевникова И. А., Клиндухова О. В. Определение критической длины последовательности псевдослучайных чисел / Вероятностно-статистические методы исследования. — М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1983. С. 18 – 39.
32. Журбенко И. Г., Кожевникова И. А., Смирнова О. С. О построении и исследовании псевдослучайных последовательностей различными методами / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1985. Т. 51. № 5. С. 47 – 51.
33. Журбенко И. Г. Анализ стационарных и однородных случайных систем. — М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1987. — 240 с.
34. Рыданова Г. В. Методика изучения временных зависимостей в последовательностях псевдослучайных чисел / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1986. Т. 52. № 1. С. 56 – 58.
35. Орлов А. И. Вероятностно-статистическое моделирование помех, создаваемых электровозами / Научный журнал КубГАУ. 2015. № 106. С. 225 – 238.
36. Орлов А. И. Теория люсианов / Научный журнал КубГАУ. 2014. № 101. С. 275 – 304.
37. Орлов А. И. О реальных возможностях бутстрепа как статистического метода / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1987. Т. 53. № 10. С. 82 – 85.
38. Айвазян С. А., Енюков И. С., Мешалкин Л. Д. Прикладная статистика. Основы моделирования и первичная обработка данных. — М.: Финансы и статистика, 1983. — 472 с.
39. Хастингс Н., Пикок Дж. Справочник по статистическим распределениям. — М.: Статистика, 1980. — 95 с.
40. Фомин В. Н. Нормирование показателей надежности. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 140 с.
41. Кокс Д., Хинкли Д. Теоретическая статистика. — М.: Мир, 1978. — 560 с.
42. Орлов А. И. Устойчивые математические методы и модели / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 3. С. 59 – 67.
5. Orlov A. I. Development of the Methods of mathematical Research (2006 – 2015) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part 1. P. 78 – 86 [in Russian].
6. Kolmogorov A. N. Information Theory and Algorithm Theory. — Moscow: Nauka, 1987. — 304 p. [in Russian].
7. Grigor'ev Yu. D. Monte Carlo method: accuracy of asymptotic solutions and Quality of Pseudorandom number generators / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 7. P. 72 – 84 [in Russian].
8. Orlov A. I. Limit theorems and the Monte Carlo method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 7. P. 67 – 72 [in Russian].
9. Kutuzov O. I., Tatarnikova T. M. Practical Experience of Using Monte Carlo method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 3. P. 65 – 70 [in Russian].
10. Aronov I. Z., Maksimova O. V. Analysis of time to reach consensus on the work of the technical committees of standardization as a results of statistical modeling / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 3. P. 71 – 77 [in Russian].
11. Orlov A. I. Consensus and truth (commens to the article published by I. Z. Aronov and O. V. Maximova) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 3. P. 78 – 79 [in Russian].
12. Orlov A. I. Importance of information and communication technologies for mathematical methods of research / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 7. P. 5 – 6 [in Russian].
13. Zhukov M. S. On the algorithms for Kemeny median calculation / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 7. P. 72 – 78 [in Russian].
14. Gadolina I. V., Lisachenko N. G. Development of the Method of constructing confidence intervals for percentiles of composites strength random variable using bootstrap simulation / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 11. P. 73 – 77 [in Russian].
15. Orlov A. I. Test of uniformity of two independent samplings / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2003. Vol. 69. N 1. P. 55 – 60 [in Russian].
16. Bol'shev L. N., Smirnov N. V. Tables of mathematical statistics. 3 ed. — Moscow: Nauka, 1983. — 416 p. [in Russian].
17. Orlov A. I. Which hypothesis can be tested using the two-sample Wilcoxon Criterion / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1999. Vol. 65. N 1. P. 51 – 55.
18. Orlov A. I. Consistent tests of absolute homogeneity of independent sampling / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 11. P. 66 – 70.
19. Lehmann E. L. Consistency and unbiasedness of certain nonparametric tests / Ann. Math. Statist. 1951. Vol. 22. N 2. P. 165 – 179.
20. Rosenblatt M. Limit theorems associated with variants of the von Mises statistic / Ann. Math. Statist. 1952. Vol. 23. N 4. P. 617 – 623.
21. Orlov A. I. Organizational and economic modeling: a textbook: in 3 parts. Part 3. Statistical data analysis methods. — Moscow: Izd. MGTU im. N. E. Bauman, 2012. — 624 p. [in Russian].
22. Hajek Ja., Sidak Zb. Theory of rank tests. — Prague: Academia. Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, 1967. — 376 p.
23. Hollander M., Wolfe D. A. Nonparametric statistical methods. — New York – London – Sydney – Toronto: John Wiley and Sons, 1973. — 503 p. [in Russian].
24. Pardzhanadze A. M., Khmaladze E. V. On the asymptotic theory of statistics from sequential ranks / Teor. Veroyat. Ee Primen. 1986. Vol. XXXI. N 4. P. 758 – 772 [in Russian].
25. Orlov A. I. Real and nominal significance levels in statistical hypothesis testing / Nauch. Zh. KubGAU. 2015. N 114. P. 42 – 54 [in Russian].
26. Forsythe G. E., Malkolm M. A., Moler C. B. Computer methods for mathematical computations. — New Jersey: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1977. — 192 p.
27. Shannon R. E. Systems Simulation: the Art and Science. — New Jersey: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1975. — 420 p.

REFERENCES

1. Gorskii V. G., Orlov A. I. Mathematical methods of research: results and prospects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2002. Vol. 68. N 1. P. 108 – 112 [in Russian].
2. Orlov A. I. The new paradigm of Applied Statistics / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. P. 87 – 93 [in Russian].
3. Orlov A. I. On the new paradigm of mathematical research methods / Nauch. Zh. KubGAU. 2016. N 122. P. 807 – 832 [in Russian].
4. Orlov A. I., Lucenko E. V. System fuzzy interval mathematics. — Krasnodar: KubGAU, 2014. — 600 p. [in Russian].

28. **Orlov A. I.** The First World Congress of the Bernoulli Society for Mathematical Statistics and Probability Theory / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1987. Vol. 53. N 3. P 90 – 91.
29. **Ermakov S. M.** Monte Carlo method and related questions. — Moscow: Nauka, 1971. — 328 p. [in Russian].
30. **Ermakov S. M., Mikhailov G. A.** Statistical modeling. — Moscow: Nauka, 1982. — 296 p. [in Russian].
31. **Zhurbenko I. G., Kozhevnikova I. A., Klindukhova O. V.** Determining the critical length of α sequence of pseudo-random numbers / *Probabilistic-statistical research methods*. — Moscow: MGU im. M. V. Lomonosova, 1983. P. 18 – 39 [in Russian].
32. **Zhurbenko I. G., Kozhevnikova I. A., Smirnova O. S.** On the construction and study of pseudo-random sequences by various methods / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1985. Vol. 51. N 5. P 47 – 51.
33. **Zhurbenko I. G.** Analysis of stationary and homogeneous random systems. — Moscow: MGU im. M. V. Lomonosova, 1987. — 240 p. [in Russian].
34. **Rydanova G. V.** A technique for studying temporal dependencies in pseudo-random number sequences / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1986. Vol. 52. N 1. P. 56 – 58.
35. **Orlov A. I.** Probabilistic-statistical modeling of the interferences generated by electric locomotives / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2015. N 106. P 225 – 238.
36. **Orlov A. I.** Theory of lucians / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2014. N 101. P. 275 – 304.
37. **Orlov A. I.** On the real possibilities of bootstrap as a statistical method / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1987. Vol. 53. N 10. P 82 – 85.
38. **Aivazyan S. A., Enyukov I. S., Meshalkin L. D.** Application statistics. Basics of modeling and primary data processing. — Moscow: Finansy i statistika, 1983. — 472 p. [in Russian].
39. **Hastings N. A. J., Peacock J. B.** Statistical distributions. A handbook for students and practitioners. — London: Butterworth and Co (Publishers) Ltd, 1975. — 95 p.
40. **Fomin V. N.** Rationing reliability indicators. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 140 p. [in Russian].
41. **Cox D. R., Hinkley D. V.** Theoretical statistics. — London: Chapman and Hall, 1974. — 522 p.
42. **Orlov A. I.** Stable mathematical methods and models / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2010. Vol. 76. N 3. P. 59 – 67 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-80-86>

ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОВЕЩАНИЙ

© Юрий Валентинович Сидельников^{1,2},
Анатолий Вячеславович Ряпукhin²

¹ Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова Российской академии наук, Россия, 117997, Москва, Профсоюзная ул., 65; e-mail: Sidelnikovy@mail.ru

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, 4; e-mail: Ryapukhin_av@mai.ru

*Статья поступила 15 января 2019 г. Поступила после доработки 1 февраля 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Разработаны нестандартные подходы к повышению эффективности производственных совещаний. Рассмотрены базовые гипотезы в рассматриваемой области, перспективные направления исследований, которые могут содействовать повышению эффективности производственных совещаний. Представлен краткий обзор основных подходов к данной проблеме. Отмечено, что в российских и зарубежных научных изданиях некоторые разновидности совещаний относят к мозговым атакам. Однако в ряде процедур отсутствуют механизмы, присущие мозговым атакам. Это приводит к путанице с их применением. Предложено: учесть трудности с идентификацией процедуры совещания; рассмотреть и использовать существующие процедуры, приемы и методы постановки задач руководителем и их корректировки; базироваться на основных моделях принятия решений на предприятиях и в организациях, т.е. подбирать наиболее подходящие разновидности совещаний на основе их недостатков и достоинств; использовать психологию малых групп и методы стимулирования малых групп и команд. Рекомендовано целенаправленно использовать три вида задач отбора в рамках теории группового выбора (выделение из заданного множества объектов одного наилучшего или оптимального объекта): выбор подмножеств, в которых предполагается использование всех L отобранных лучших объектов без отсева каких-либо из них, где $L > 1$; одновременный выбор подмножеств, состоящих из различного числа элементарных предложений, в которых предполагается использование всех отобранных лучших объектов без отсева каких-либо из них, включая случай, когда выделяют и сопоставляют один объект (элементарное предложение); применение результатов интеррогативной логики. Следует объективизировать процесс поиска компромиссов (согласования мнений) участников совещания, выраженных в тех или иных невербальных видах оценок. Например, использовать дискретный или статистический подход к согласованию экспертных ранжировок участников совещаний. Новизна работы выражена тем, что впервые сделан акцент на тех направлениях, которые обычно не связывают с повышением эффективности производственных совещаний. Кроме того, сужен объем понятия «совещание», выделен и описан специальный класс производственных совещаний.

Ключевые слова: управленческое решение; совещание; новые направления будущих исследований.

PROSPECTS FOR RESEARCH IN IMPROVING THE EFFICIENCY OF PRODUCTION MEETINGS

© Yuriy V. Sidelnikov^{1,2}, Anatoliy V. Ruapukhin²

¹ Trapeznikov Institute of Control Sciences of Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya st., 65, Moscow, 117997, Russia; e-mail: Sidelnikovy@mail.ru

² Moscow Aviation Institute (National Research University), Volokolamskoe shosse, 4, Moscow, 125993, Russia; e-mail: Ryapukhin_av@mai.ru

Received January 15, 2019. Revised February 1, 2019. Accepted February 25, 2019.

Original approaches to enhancing the efficiency of production meetings are developed. Basic hypothesis and promising lines of research that can promote the efficiency of production meetings are reviewed. A number of Russian and foreign scientific journals mistakenly treat some types of operational meetings as brainstorming although some of the procedures contain no mechanisms inherent in brainstorming, which can thus lead to a confusion with their use. We propose to: 1) take into account the difficulties in identify-

ing the type of meeting procedure; 2) consider and use the existing procedures, techniques and methods for setting goals by the supervisor and their subsequent adjustment; 3) use the basic decision-making models for enterprises and organizations, i.e., select the most appropriate types of meetings proceeding from their advantages and shortcomings; 4) use the psychology of small groups and methods for stimulating small groups and teams. Avoid spontaneous selection of meeting and choose the best category of meeting proceeding from the advantages and disadvantages of this category of meeting among others. It is recommended to use three kinds of selection tasks in the context of group selection theory (selecting of the best or appropriate single object from the given set): selection of subsets in which all L selected best objects are supposed to be used without dropping out any of them, where $L > 1$; simultaneous selection of the subsets consisting of a different number of elementary alternatives in which it is supposed to use all the selected best objects without dropping out any of them, including the case when one object is selected and compared (elementary motion); application of the results of interrogative logic. It is necessary to objectify the process of searching for compromises (agreement of opinions) of the participants of the meeting, expressed in various non-verbal types of assessments, i.e., to use a discrete or statistical approach to aligning expert rankings of the participants of the meeting. The novelty of the work is expressed by the fact that for the first time an emphasis has been placed on those areas that are usually not associated with an increase in the efficiency of production meetings. Moreover, the scope of the concept of "meeting" has been narrowed, and a special class of production meetings has been identified and described.

Keywords: managerial decision; production meeting; new tends for future research.

Введение

Трудности в управлении промышленными предприятиями налицо, это глубоко исследовано в ряде классических работ. В первую очередь необходимо обратить внимание на монографию Стаффорда Бира. По его мнению, темп перемен таков, что «Возможно, что отставание способности наших систем приспособляться к его изменениям превышает средний интервал проявления следствий новой техники и технологии, а если это так, то неприятностей не избежать» [1]. Среди новых трудностей — идентификация процедуры совещания. Поясним тезис. Некоторые разновидности совещаний и упрощенных экспертных технологий в российских и зарубежных научных изданиях называют мозговыми атаками. Это приводит к путанице с их применением. Например, в таких широко известных процедурах, как Синектика [2] или Конференция идей [3], отсутствует [4] механизм получения нового, присущий всем разновидностям мозговых атак. Необходимо найти новые пути к повышению эффективности деятельности малой группы специалистов при подготовке и принятии ими управленческих решений в виде совещаний. Выделив отдельный класс совещаний, мы исходим из того, что именно нестандартные подходы, которые используют, например, психологию малых групп, стимулирование команд или модели принятия решений на предприятиях и организациях, могут нам помочь в его развитии. Различными аспектами этой проблемы занимались как российские, так и зарубежные исследователи. Спектр современных зарубежных исследований и подходов к проблеме повышения эффективности совещаний достаточно широк [5 – 10]. В этой связи следует упомянуть также И. В. Грошева, Л. Г. Евланова, В. А. Кутузова, А. П. Панфилову, А. А. Позднякова, Ю. В. Сидельникова, М. В. Та-

расова, Р. М. Хвастунова, Edward de Bono, Andrew H. Van de Ven, V. Vroom, Gilde von Werner, William J. J. Gordon, Andrew Delbecq, Peter Ferdinand Drucker, M. Crozier, Charles E. Lindblom, J. March, G. M. Prince, Claus-Dieter Starke.

В данной работе мы обращаем внимание руководителей на возможности новых перспективных исследований в области повышения эффективности совещаний, делаем акцент на тех направлениях, которые обычно не связывают с решением данной задачи: психологии малых групп; методах стимулирования малых групп и команд; теории группового выбора, интеррогативной логике.

Основные понятия

Прежде чем обсуждать эффективность проведения совещания, необходимо пояснить основные понятия: «совещание» и «эффективность его проведения».

В настоящее время существует достаточно много трактовок понятия «совещание» (см., например, монографию А. П. Панфиловой [11]). В рамках данного исследования рассмотрим класс таких совещаний, которые привычно проводят в организации. Для этого сузим стандартный объем этого понятия и будем исследовать лишь такой класс совещаний, где:

практически всегда резко ограничен круг потенциальных участников;

при подборе кандидатов в группу участников, помимо компетентности, учитывают их социально-физиологические и психологические характеристики;

в группе происходит непосредственное информационное взаимодействие, а значит, необходима совместимость ее участников;

взаимодействует малая группа людей, которая очень часто преобразовывается в команду;

иерархическая структура группы практически всегда состоит из двух элементов;

тематический вид деятельности группы заранее задан, во многих случаях он закреплён в документах, характеризующих организацию, поэтому достаточно четко определены типы задач;

деятельность участников направлена в первую очередь на подготовку и принятие управленческих решений и (или) содействие реализации принятия решений;

вырабатывается общая точка зрения по тому или иному вопросу для принятия решений, в процессе обмена мнениями или взглядами;

срок проведения совещаний достаточно мал;

у участников группы стандартной является ролевая функция эксперта;

для отбора участников обычно используют способ назначения.

Полагаем, что оценка эффективности проведения совещания определяется путем сопоставления эффекта от получения результата на основе принятия решения с затратами, связанными с достижением этого результата.

Достаточно велико разнообразие не только разновидностей, но и классов совещаний. Так, появился такой новый класс совещаний, как сетевая экспертиза [12]. На наш взгляд, вряд ли существует набор рецептов, на основе которых можно повышать эффективность любого класса совещаний. Именно поэтому мы полагаем, что для поиска путей и подходов к повышению эффективности совещаний необходимо четко выделить и зафиксировать их определенный класс.

Базовые гипотезы исследования

Полагаем, что весомый вклад в повышение эффективности производственных совещаний могут внести:

1) отбор наиболее эффективной разновидности производственных совещаний на основе той или иной модели принятия решений на предприятиях и организациях, используемой руководителем;

2) учет недостатков и достоинств разновидностей совещаний при их отборе;

3) использование такого научного направления, как «психология малых групп»;

4) использование методов стимулирования малых групп и команд;

5) результаты теории группового выбора (group choice theory) как научной дисциплины, относящейся к теории решений;

6) результаты интеррогативной логики.

Конечно, кроме перечисленных направлений, для повышения эффективности совещаний можно и нужно использовать и многие другие.

Приведем основные подходы к проблеме повышения эффективности совещаний.

1. *Базирование на основных моделях принятия решений на предприятиях и организациях*, таких как модель «мусорной корзины» (J. March) [13]; модель локальных приращений (Ch. Lindblom) [14]; модель принятия решения руководителем (Vroom Victor H.) [15]; конфликтно-игровая модель (Michel Crozier) [16].

2. *Подбор наиболее подходящих разновидностей совещаний на предприятиях и организациях на основе их недостатков и достоинств*. Перечислим основные разновидности совещаний, проводимых малой группой специалистов в целях подготовки и принятия решений, которые подробно описаны в [17]: Синектика, Конференция идей; Метод номинальных групп; Лицом к лицу; Метод комиссий, Процедура суда; Ролевые игры; Совещания без совещаний; Телевизионные совещания; Метод «интеграции решений»; Японская (кольцевая) система принятия решений — «рингисё»; Метод шести шляп.

3. *Использование психологии малых групп*. По мнению Р. Л. Кричевского и Е. М. Дубовской, «несмотря на весьма значительный объем издающейся сегодня в России психологической литературы (особенно переводной), собственно проблематика малых групп при всей ее неоспоримой значимости остается, как ни странно, на периферии внимания отечественных издателей. Во всяком случае, минувшее десятилетие не подарило русскоязычному читателю ни одной сколько-нибудь крупной публикации в этой области» [18]. Чтобы перспективы изучения малых групп стали еще более отчетливы, необходимо более или менее систематически рассмотреть, в каких же основных направлениях развивалось их исследование в социальной психологии на Западе, где проблема малых групп стала основной. Но это достаточно емкая и самостоятельная задача, решить которую здесь можно лишь в общих чертах. Ранее рассматривались три основных направления в исследовании малых групп, сложившиеся в руслах различных исследовательских подходов: 1) социометрическое; 2) социологическое; 3) школа «групповой динамики», как, например, в книге Г. М. Андреевой [19]. В настоящее время такие зарубежные авторы, как D. Cartwright и A. Zander [20], разбили основные направления в исследовании малых групп на девять крупных подходов. Эти подходы в той или иной мере определяли развитие групповой психологии: теорию поля, интеракционистскую концепцию, теорию систем, социометрическое направление, психоаналитическую ориентацию, общепсихологический подход, эмпирико-статистическое направление, формально-модельный подход, теорию подкрепления. Сегодня к ним можно добавить еще и сформировавшееся в последние десятилетия социально-когнитивное направление [19]. Именно

исследования в проблематике малых групп, в том числе и за пределами социальной психологии, например, в сфере бизнеса, помогают нам определиться с видом и типом групп участников и тем самым — с разновидностью совещаний.

4. *Применение методов стимулирования малых групп и команд.* Аналитический обзор методов стимулирования малых групп и команд, мотивационных теорий, мотивации членов команды и ее виды, а также мотивации самой команды были рассмотрены в работе [21]. Предложен новый подход к изучению потребностей команд [22]. В этих работах особое внимание было уделено изучению системы материальных и моральных стимулов, определяющих заинтересованность работника в его труде с учетом ожидаемого вознаграждения при достижении цели.

5. *Использование результатов теории группового выбора как научной дисциплины, относящейся к теории решений и интеррогативной логике.* Поясним это следующим образом. Мы исходим из того, что при использовании любого вида совещания необходимо выделить четыре основных этапа:

постановка задачи руководителем (ЛПР) и потенциально возможная ее корректировка в дальнейшем;

генерация идей малой группой участников;

анализ идей малой группой участников;

принятие группового решения.

Именно на повышение эффективности реализации этих процессов и должна быть направлена деятельность руководителя совещания.

Нумерация этапов отражает их обычную последовательность, но бывают и исключения. Так, при использовании такой разновидности метода фокальных объектов, которая описана на сайте Н. А. Козыревой [23], первые два этапа меняются местами.

Эффективную реализацию решений совещания необходимо рассматривать отдельно. Кратко поясним суть каждого из четырех основных процессов подготовки совещания. На первом этапе необходимо рассмотреть существующие процедуры, приемы и методы, используемые в процессе постановки задач или их корректировки. Обзор на эту тему приведен в статье [24]. Кроме того, желательно рассмотреть возможности использования математических методов в этой сфере, например, интеррогативную логику. Так обычно называют разновидность неклассической логики в российской литературе или эротетическую логику — в англоязычной научной литературе. Эта логика формально исследует вопросы и ответы на них, вводя понятия формального аналога вопроса (понятие интеррогатива). По мнению Н. Белнапа и Т. Стила, «Предлагая экспликацию

понятия точного вопроса и исследуя до конца его природу, мы тем самым значительно углубляем свое представление о том, что делает неточные вопросы неточными и что нужно для их превращения в точные вопросы» [25, с. 23]. Конечно, не любой вопрос, выраженный в естественном языке, можно уточнить с помощью формальной теории вопросов. По мнению В. А. Смирнова и В. К. Финна, авторов предисловия к монографии [25], «От формальной теории вопросов нельзя требовать того, чего она не в состоянии дать, — уточнений любого вопроса, выраженного в естественном языке».

При исследовании второго этапа следует рассмотреть существующие процедуры, приемы и методы, используемые в процессе генерации новых идей группой людей, и обоснованно выбрать наиболее подходящий инструмент. Этой теме посвящены работы [4, 17].

На третьем этапе необходимо изучить существующие процедуры, приемы и методы, используемые в процессе анализа идей группой людей. Например, при анализе вербальной экспертной информации можно использовать ряд специальных методов, среди которых метод КД и более совершенный метод КД – Шибя [26 – 28].

На четвертом этапе разрабатывают подход к решению методологической проблемы выбора наиболее подходящего инструмента при решении поставленной задачи. Мы исходим из того, что в процессе совещания будет такой этап, когда его участники предложат различные решения задачи, поставленной руководителем. Это могут быть как отдельные «элементарные» предложения, так и совокупность таких предложений, внутренне взаимосвязанных, но еще не имеющих общего наименования по различным причинам. При этом допустимо, чтобы различные совокупности имели общие «элементарные» предложения. По сути, дополнительно мы рассматриваем сложные содержательные синкретичные предложения A_j , состоящие не более чем из L простейших предложений.

В этих случаях необходимо использовать тематические закономерности формирования групповых решений (например, правила большинства, Борда, Кондорсе, Копленда, Симпсона, принцип «диктатора», оптимальность по Парето, принцип устойчивости Нэша), а также их результатов.

При этом следует рассматривать три вида задач:

1) выделение из заданного множества объектов одного наилучшего, или оптимального объекта;

2) выбор подмножеств, в которых предполагается использование всех L отобранных лучших объектов без отсева каких-либо из них, где $L > 1$;

3) одновременный выбор подмножеств, состоящих из различного числа элементарных предложений, в которых предполагается использование всех отобранных лучших объектов без отсева каких-либо из них, включая случай, когда выделяют и сопоставляют один объект (элементарное предложение).

Первый вид задач является уже классическим, и ему посвящены многочисленные работы как на русском, так и на английском языках, например [29 – 33].

Поясним второй вид задач выбора. Пусть $1 < L < U$. При этом под U будем понимать общее число предложений, выдвинутых всеми участниками совещания a_{ij} , где $i = 1, 2, \dots, L$, $j = 1, 2, \dots, N$ (N — общее число участников совещаний). Полагаем, что на множестве всех объектов (в данном случае предложений участников) задано отношение предпочтения, но для решения задачи выбора L лучших из них необходимо расширить это отношение на множество всех наборов, содержащих L предложений участников. «Проблеме расширения отношения предпочтения, заданного на конечном множестве, до отношения на множестве его подмножеств и построению функции ценности на нем посвящен целый ряд работ» [34 – 36]. Критический анализ этих работ рассмотрен в ряде публикаций В. В. Подиновского. Он же предложил разрешение тех трудностей, которые возникали при исследовании этой проблемы [37].

Поясним третий вид задач выбора. Пусть $1 \leq L < U$. При этом под U мы будем понимать общее число предложений, выдвинутых всеми участниками совещания a_{ij} , где $i = 1, 2, \dots, L$, $j = 1, 2, \dots, N$ (N — общее число участников совещаний).

В любом случае для отображения мнений участников совещаний желательно строить профиль предпочтений — совокупность различных ранжировок, их предложений с указанием числа участников совещания, поддерживающих данное предложение.

В будущих исследованиях, содействующих повышению эффективности совещаний, необходимо:

1) объективизировать процесс поиска компромиссов (согласования мнений) участников совещания, выраженных в тех или иных невербальных видах оценок, например, использовать дискретный [38] или статистический [39] подходы к согласованию экспертных ранжировок участников совещаний;

2) учитывать основные принципы проведения любой экспертизы участников совещаний, описанные в работе [40];

3) разработать и использовать процедуру подбора разновидности производственного сове-

щания как инструмента повышения эффективности деятельности малых групп участников;

4) разработать подход к корректному описанию четко выделенной совокупности таких экспертных методов (методик или процедур), как совещания, при этом использовать достаточно адекватную информационную вербальную нормативную модель такого объекта, как совещание или, если это невозможно, рассмотреть синкретичную модель как нерасчлняемую совокупность информационных вербальных моделей;

5) разработать и (или) использовать существующие системы автоматизированной поддержки группового принятия управленческих решений;

6) «Систематизировать основные сведения о методике данной формы работы и выработку определенных рекомендаций по оптимизации и повышению эффективности подготовки и проведения служебных совещаний» [41];

7) использовать потенциал теории группового выбора, так как рассматриваемая проблематика близка к групповым процессам принятия решений;

8) использовать результаты интеррогативной логики.

Заключение

Для повышения эффективности совещаний необходимо учитывать: модели принятия решений на предприятиях и организациях, недостатки и достоинства каждой из разновидностей совещаний, использовать результаты, полученные в психологии малых групп, методы стимулирования малых групп и команд, потенциал теории группового выбора и результаты интеррогативной логики. Кроме того, следует учесть трудности с идентификацией процедуры совещания. Условия применимости в каждой конкретной ситуации определяются анализом баланса преимуществ и недостатков, возможностей и ограничений каждой из рассматриваемых разновидностей совещаний. Необходимо обратить внимание исследователей на перспективные, по мнению авторов, постановки задач и направления будущих исследований в области выбора наилучшей процедуры проведения совещаний, а также предложения по повышению их эффективности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beer Anthony Stafford. Brain Of The Firm. — London: Allen Lane, The Penguin Press, 1972.
2. Панфилова А. П. Мозговые штурмы в коллективном принятии решений: учебное пособие. Изд. 2-е. — М.: Флинта, 2007. — 320 с.
3. Лапыгин Ю. Н., Крылов В. Е., Чернявский А. П. Экономическое прогнозирование: учебное пособие. — М.: Эксмо, 2009. — 256 с.
4. Сидельников Ю. В., Салтыков С. А. Процедура отбора прогнозных экспертных методов на основе установления со-

- ответствия между задачей и методом / Экономические стратегии. 2008. № 7. С. 102 – 109.
5. **Lambing Kelly A.** Increasing Meeting Effectiveness for Internal Auditors / The IIA Research Foundation — Donald E. Ricketts Research Award Competition. January. 2008. — 32 p.
 6. **Potter Claire B.** Why Can't We Get Anything Done? How To Run An Effective Meeting. 2010. June 16. <https://www.chronicle.com/blognetwork/tenuredradical/2010/06/why-cant-we-get-anything-done-how-to>
 7. **Heffernan Virginia.** Meet is Murder/ The New York Times Magazine. Feb. 25. 2016.
 8. **Romano Nicholas C., Nunamaker Jay F.** Meeting Analysis: Findings from Research and Practice / Proceedings of the 34th Hawaii International Conference on System Sciences, 2001.
 9. **Jolly Vincent Bagire, Kyogabiirwe Byarugaba Janet.** Organizational meetings: management and benefits / Journal of Management Development. 2015. Vol. 34. Issue 8. P. 960 – 972.
 10. **Leach Desmond J., Rogelberg Steven G., Warr Peter B., Burnfield Jennifer L.** Perceived Meeting Effectiveness: The Role of Design Characteristics / Journal Business Psychology. 2009. N 24. P. 65 – 76.
 11. **Панфилова А. П.** Деловая коммуникация в профессиональной деятельности: Учебное пособие. — СПб.: Знание, 2001. — 496 с.
 12. Сетевая экспертиза. Изд. 2-е. Под ред. Д. А. Новикова, А. Н. Райкова — М.: Эгвес, 2011. — 166 с.
 13. Реферат — Конспект лекций по курсу «Управленческие решения». <https://www.ronl.ru/referaty/raznoe/547600> (дата обращения: 02.05.2018).
 14. Теория локальных приращений Чарльза Линдблума (Ch. Lindblom). https://decision-make.ru/index.php?action=full_article&id=297 (дата обращения 03.05.2018).
 15. **Vroom Victor H.** Work and Motivation / Revised Edition: Jossey-Bass Classics, 1995. — 331 p.
 16. **Crozier Michel et Friedberg Erhard.** Organizations as Means and Constraints of Collective Action / Warner M. (éd.). Organizational Choice and Constraint. — London: Publishers of Grower Press, Saxon House, 1977.
 17. **Сидельников Ю. В., Минаев Э. С.** Технология экспертного сценарного прогнозирования. — М.: МАИ, 2017. — 232 с.
 18. **Кричевский Р. Л., Дубовская Е. М.** Социальная психология малой группы: Учебное пособие для вузов. — М.: Аспект Пресс, 2001. — 318 с.
 19. **Андреева Г. М.** Социальная психология. Изд. 3-е. — М.: Наука, 1994. — 325 с.
 20. **Cartwright D., Zander A.** (Eds.) Group dynamics. Research and theory. — N.Y., 1968. — 580 p.
 21. **Вартанян А. А.** Управление командой и организацией в бизнес-среде. — М.: Доброе слово, 2006. — 288 с.
 22. **Вартанян А. А., Сидельников Ю. В.** Вторая грань пирамиды Маслоу / Экономические стратегии. 2006. № 1. С. 116 – 120.
 23. **Козырева Н. А.** Кратко о методе фокальных объектов. <https://www.trizland.ru/trizba.php?id=321> (дата обращения 15.11.2018).
 24. **Сидельников Ю. В., Калмыков Н. С.** Методы постановки экспертных задач и их корректировки / Экономика и управление в машиностроении. 2017. № 5. С. 59 – 64.
 25. **Белнап Н., Стил Т.** Логика вопросов и ответов. Общая редакция, предисловие и примечания редакторов В. А. Смирнова, В. К. Финна. — М.: Прогресс, 1981. — 290 с.
 26. **Kawakita Jiro.** Hassôh, 1967. — 202 p.
 27. **Shiba S. et al.** Step by Step KJ Method / CQM Document. 1991. N 2.
 28. **Shiba S. et al.** Step by Step KJ Method: A Problem Solving Tool for Organizing Qualitative Data. — Center for Quality Management, 1991.
 29. **Borda J. C.** Mémorial sur les Élections au Scrutin. Historia de l'Académie Royale des Sciences, 1781.
 30. **Condorcet Marquis de.** Essai sur l'Application de l'Analyse à la Probabilité des Décisions Rendues à la Pluralité des Voix. Paris, 1785.
 31. **Arrow K.** Social Choice and Individual Values. — N.Y.: Wiley, 1951. Second edition: Yale University Press, 1963. — 124 p.
 32. **Айзерман М. А., Малишевский А. В.** Некоторые аспекты общей теории выбора лучших вариантов / Автоматика и Телемеханика. 1981. № 2. С. 65 – 83.
 33. **Айзерман М. А., Алескерев Ф. Т.** Выбор вариантов (основы теории). — М.: Наука, 1990. — 240 с.
 34. **Heiner R. A., Packard D. J.** A uniqueness result for extending orders; with application to collective choice as inconsistency resolution / Journal of economic theory. 1984. Vol. 32. P. 180 – 184.
 35. **Bossert W.** On the extension of preferences over a set to the power set; an axiomatic characterization of a quasi-ordering / Journal of economic theory. 1989. Vol. 49. P. 84 – 92.
 36. **Fishburn P. C., LaValle I. H.** Binary interaction and subset choice / European journal of operational research. 1996. Vol. 92. P. 182 – 192.
 37. **Подиновский В. В.** Формирование набора нескольких лучших объектов при частичной информации о предпочтениях / Искусственный интеллект и принятие решений. 2008. № 4. С. 3 – 11.
 38. **Крылов Е. М.** Структурно-аналитические модели, алгоритмы и программное обеспечение классификационной обработки данных в пространстве ранговых оценок для автоматизации принятия решений: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Харьков, 1984.
 39. ГОСТ 23554.1–79. Экспертные методы оценки качества промышленной продукции. Организация и проведение экспертной оценки качества продукции. — М.: Изд-во стандартов, 1980.
 40. **Сидельников Ю. В.** Системный анализ технологии экспертного прогнозирования. — М.: МАИ, 2007. — 348 с.
 41. **Тарасов М. В.** Методика подготовки и проведения служебных совещаний / РОД «За права военнослужащих». 2005. № 9. <http://voenprav.ru/doc-3266-1.htm> (дата обращения 21.06.2018).

REFERENCES

1. Beer Anthony Stafford. Brain Of The Firm. — London: Allen Lane, The Penguin Press, 1972.
2. **Panfilova A. P.** Brainstorms in Group Decision Making. Manual. 2nd edition. — Moscow: Flinta, 2007. — 320 p. [in Russian].
3. **Lapygin Yu. N., Krylov V. E., Chernyavskii A. P.** Economic Forecasting: Manual. — Moscow: Eksmo, 2009. — 256 p. [in Russian].
4. **Sidelnikov Y. V., Saltykov S. A.** Forecasting Expert Methods Selection Procedure based on Setting up Correspondence between a Task and a Method / Ekon. Strategii. 2008. N 7. P. 102 – 109 [in Russian].
5. **Lambing Kelly A.** Increasing Meeting Effectiveness for Internal Auditors / The IIA Research Foundation — Donald E. Ricketts Research Award Competition. January. 2008. — 32 p.
6. **Potter Claire B.** Why Can't We Get Anything Done? How To Run An Effective Meeting. 2010. June 16. <https://www.chronicle.com/blognetwork/tenuredradical/2010/06/why-cant-we-get-anything-done-how-to>
7. **Heffernan Virginia.** Meet is Murder/ The New York Times Magazine. Feb. 25. 2016.
8. **Romano Nicholas C., Nunamaker Jay F.** Meeting Analysis: Findings from Research and Practice / Proceedings of the 34th Hawaii International Conference on System Sciences, 2001.
9. **Jolly Vincent Bagire, Kyogabiirwe Byarugaba Janet.** Organizational meetings: management and benefits / Journal of Management Development. 2015. Vol. 34. Issue 8. P. 960 – 972.
10. **Leach Desmond J., Rogelberg Steven G., Warr Peter B., Burnfield Jennifer L.** Perceived Meeting Effectiveness: The Role of Design Characteristics / Journal Business Psychology. 2009. N 24. P. 65 – 76.
11. **Panfilova A. P.** Business Communication in Professional Life: Manual. — St. Petersburg: Znanie, 2001. — 496 p. [in Russian].
12. Network Assessment. 2nd edition / Edited D. A. Novikov, A. N. Raikov — Moscow: Egves, 2011. — 166 p. [in Russian].

13. Annotation — Compendium of lectures on 'Managerial Decisions'. <https://www.ronl.ru/referaty/raznoe/547600> (accessed 02.05.2018).
14. Incremental model by Ch. Lindblom. https://decision-make.ru/index.php?action=full_article&id=297 (accessed 03.05.2018).
15. **Vroom Victor H.** Work and Motivation / Revised Edition: Jossey-Bass Classics, 1995. — 331 p.
16. **Crozier Michel et Friedberg Erhard.** Organizations as Means and Constraints of Collective Action / Warner M. (éd.). Organizational Choice and Constraint. — London: Publishers of Grower Press, Saxon House, 1977.
17. **Sidelnikov Yu. V., Minaev E. S.** Expert Scenario Forecasting Technique. — Moscow: MAI, 2017. — 232 p. [in Russian].
18. **Krichevskiy R. L., Dubovskaya E. M.** Social Psychology of Small Group: Manual. — Moscow: Aspekt Press, 2001. — 318 p. [in Russian].
19. **Andreeva G. M.** Social Psychology. 3rd edition. — Moscow: Nauka, 1994. — 325 p. [in Russian].
21. **Vartanyan A. A.** Management in Business Environment. — Moscow: Dobroe slovo, 2006. — 288 p. [in Russian].
22. **Vartanyan A. A., Sidelnikov Yu. V.** The 2nd dimension of Maslow's Hierarchy/ *Ékon. Strategii.* 2006. N 1. P. 116 – 120. [in Russian].
23. **Kozyreva N. A.** <https://www.trizland.ru/trizba.php?id=321> (accessed 15.11.2018).
24. **Sidelnikov Yu. V., Kalmykov N. S.** Methods of formulation of expert problems and their corrections / *Ékon. Upravl. Mashinost.* 2017. N 5. P. 59 – 64 [in Russian].
25. **Belnap N. D., Steel T. B.** The logic of questions and answers. V. A. Smirnov, V. K. Fin (eds.). — Moscow: Progress, 1981. — 290 p. [in Russian].
26. **Kawakita Jiro.** Hassôh, 1967. — 202 p.
27. **Shiba S. et al.** Step by Step KJ Method / CQM Document. 1991. N 2.
28. **Shiba S. et al.** Step by Step KJ Method: A Problem Solving Tool for Organizing Qualitative Data. — Center for Quality Management, 1991.
29. **Borda J. C.** Mémoire sur les Élections au Scrutin. *Historia de l'Académie Royale des Science*, 1781.
30. **Condorcet Marquis de.** Essai sur l'Application de l'Analyse à la Probabilité des Décisions Rendues à la Pluralité des Voix. Paris, 1785.
31. **Arrow K.** Social Choice and Individual Values. — N.Y.: Wiley, 1951. Second edition: Yale University Press, 1963. — 124 p.
32. **Aizerman M. A., Malishevskii A. V.** Some aspects of the general theory of choosing the best options / *Avtomat. Telemekh.* 1981. N 2. P. 65 – 83 [in Russian].
33. **Aizerman M. A., Aleskerov F. T.** Choice of options (fundamentals of theory). — Moscow: Nauka, 1990. — 240 p. [in Russian].
34. **Heiner R. A., Packard D. J.** A uniqueness result for extending orders; with application to collective choice as inconsistency resolution / *Journal of economic theory.* 1984. Vol. 32. P. 180 – 184.
35. **Bossert W.** On the extension of preferences over a set to the power set; an axiomatic characterization of a quasi-ordering / *Journal of economic theory.* 1989. Vol. 49. P. 84 – 92.
36. **Fishburn P. C., LaValle I. H.** Binary interaction and subset choice / *European journal of operational research.* 1996. Vol. 92. P. 182 – 192.
37. **Podinovskiy V. V.** Forming a set of several best objects with partial information about preferences / *Isk. Intellect Prin. Resh.* 2008. N 4. P. 3 – 11 [in Russian].
38. **Krylov E. M.** Structural Analysis Models, Algorithms and Software for Classification Data Processing in Ranking Environment dedicated to Decision-Making Automation: Author's abstract of Candidate's Thesis. — Kharkov, 1984 [in Russian].
39. GOST 23554.1–79. Product Expert Quality Control Methods. — Moscow: Standard edition, 1980 [in Russian].
40. **Sidelnikov Yu. V.** System Analysis of Expert Forecast Technique. — Moscow: MAI, 2007. — 348 p. [in Russian].
41. **Tarasov M. V.** Methods for Preparation and Holding Production Meetings / *ROD 'Za prava voennosluzhashchikh'.* 2005. N 9. <http://voenprav.ru/doc-3266-1.htm> (accessed 21.06.2018) [in Russian].