

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 20.07.2019

Формат 60 × 88 ¹/₈.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

**ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ**
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

СОДЕРЖАНИЕ

КОЛОНКА РЕДКОЛЛЕГИИ

Орлов А. И. Роль методологии в математических методах исследования 5

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Коркина Д. А., Делятинчук Н. Н., Гринштейн И. Л. Прямое высокочувствительное определение элементов в бензине, керосине и растворах минеральных масел методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. 7

Мубаракова Л. Р., Будников Г. К. Определение δ-гексадекансульфата в α-олефинсульфонатах натрия и жидких моющих средствах методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии. 16

Аликина Е. Н., Погорельцев Э. В. Определение ароматических аминов в сточных водах методом капиллярного электрофореза 22

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Скупов А. А., Щербаков А. В., Сбитнева С. В., Лукина Е. А. Исследование влияния термической обработки на структуру и механические свойства сварных соединений алюминий-литиевых сплавов В-1461 и В-1469 28

Кадошников В. И., Куликова Е. В., Андросенко М. В., Дема Р. Р., Нефедьев С. П., Латышов О. Р., Романенко Е. Ф. Исследование структуры покрытия сталемедной проволоки, полученного методом «наморачивания» 36

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Сулимина Я. В., Яковлев Н. О., Ерасов В. С., Ампилогов А. Ю., Поляков А. Н., Автаев В. В., Смагин Е. И., Щиглик О. И. Современные методики испытаний металлических материалов на смятие 41

Нестеренко Г. И., Кулемин А. В., Ким А. С., Басов В. Н., Нестеренко Б. Г. Сравнительное исследование характеристик современных алюминиевых сплавов 50

Андронов И. Н., Чурилина И. В., Крючков С. В., Богданов Н. П. Влияние предварительного термоциклирования под нагрузкой на величины деформаций, обусловленных эффектом памяти формы 55

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гадолина И. В., Лисаченко Н. Г., Свирский Ю. А., Дубин Д. А. Выбор частоты дискретизации и оптимальный способ цифровой обработки сигналов в задачах рассмотрения случайного процесса нагружения для оценки долговечности. 64

Толчеев В. О. Проведение и анализ результатов экспертного опроса 73

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

№ 7 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 20.07.2019
Format 60 × 88 1/8.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

Contents

EDITORIAL COLUMN

Orlov A. I. The role of methodology in mathematical methods of research. 5

SUBSTANCES ANALYSIS

Korkina D. A., Deliatinchuk N. N., Grinshtein I. L. Direct high sensitive determination of elements in gasoline, kerosene, and mineral oil solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) 7

Mubarakova L. R., Budnikov G. K. Determination of δ -hexadecansultone in sodium α -olefinesulphonates and liquid detergents using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) 16

Alikina E. N., Pogorelcev E. V. Determination of aromatic amines in wastewater by capillary electrophoresis 22

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS

OF RESEARCH AND MONITORING

Skupov A. A., Scherbakov A. V., Sbitneva S. V., Lukina E. A. Study of the heat treatment effect on the structure and mechanical properties welded joints of aluminum-lithium alloys V-1461 and V-1469. 28

Kadoshnikov V. I., Kulikova E. V., Androsenko M. V., Dema R. R., Nefedev S. P., Latupov O. R., Romanenko E. F. Study of the structure of coating of the copper-clad steel wire obtained by "freezing-out" method 36

MATERIALS MECHANICS:

STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Sulimina Ya. V., Yakovlev N. O., Erasov V. S., Ampilogov A. Yu., Polyakov A. N., Avtaev V. V., Smagin E. I., Shchiglik O. I. The modern methods of pin-type bearing test of metallic materials 41

Nesterenko G. I., Kulemin A. V., Kim A. S., Basov V. N., Nesterenko B. G. Comparison of the characteristics of modern aluminum alloys 50

Andronov I. N., Churilina I. V., Kryuchkov S. V., Bogdanov N. P. The effect of preliminary thermal cycling under load on the magnitude of the deformations driven by the shape memory effect 55

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

Gadolina I. V., Lisachenko N. G., Svirskiy Yu. A., Dubin D. A. The choice of the sampling frequency and optimal method of signal digital processing in the problems considering random loading process for assessing durability 64

Tolcheev V. O. Expert survey and analysis of the results 73

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

Колонка редколлегии**Editorial column****РОЛЬ МЕТОДОЛОГИИ В МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ**

© А. И. Орлов

THE ROLE OF METHODOLOGY IN MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

© А. I. Orlov

Методология — это учение об организации деятельности¹. Такое определение дают член-корр. РАН, директор Института проблем управления РАН Д. А. Новиков и акад. РАО А. М. Новиков.

Более развернуты определения в словарях: «Методология (от «метод» и «логия») — учение о структуре, логической организации, методах и средствах деятельности»²; «Методология — система принципов и способов организации и построения теоретической и практической деятельности, а также учение об этой системе»³.

Ограничимся приведенными определениями. Из них следует, что методология — это интеллектуальная основа, стержень, определяющий подход к конкретным видам деятельности, к принятию управленческих решений.

В качестве примера обсудим подход к описанию распределений результатов измерений, наблюдений, испытаний, анализов, опытов. Математикам привычна гипотеза нормальности распределения, именно на ее основе в XX в. написаны многочисленные учебники и разработаны программные продукты. Однако реальные данные в подавляющем большинстве случаев не подчиняются гипотезе нормальности⁴. Возникают необходимость разработки непараметрических математико-статистических инструментов, не предполагающих нормальность, а также проблема изучения свойств процедур, созданных в предположении нормальности, но используемых при нарушении этого предположения. При разработке новой модели выбор в пользу непараметрического подхода основан на методологических соображениях.

Разработка и применение математических методов исследования предполагают последовательное осуществление трех этапов исследования: первый — от исходной практической проблемы до теоретической чисто математической задачи; второй — внутриматематическое изучение и решение этой задачи; третий — переход от математических выводов обратно к практической проблеме.

В литературе вопросы методологии математических методов исследования обсуждаются явно недостаточно. Зато наблюдается поток публикаций, в которых постановки решаемых задач иногда выглядят весьма искусственно. Далее кратко обоснуем необходимость развития методологии математических методов исследования как самостоятельного научного направления, обозначим ряд проблем, относящихся к этому направлению.

В области моделирования задач прикладной статистики, как, впрочем, и в иных областях применения математики и кибернетики, целесообразно выделять четыре проблемы:

ЗАДАЧА — МОДЕЛЬ — МЕТОД —
— УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ.

Обсудим каждую из них.

Задача, как правило, порождена потребностями той или иной прикладной области. Вполне понятно, что при ее решении происходит одна из возможных математических формализаций реальной ситуации. Например, при диагностике материалов возникает вопрос: различаются ли результаты двух групп измерений. При математической формализации результаты измерений в каждой группе обычно моделируются как независимые случайные выборки, т.е. как совокупности независимых одинаково распределенных случайных величин, а вопрос маркетологов переходит в рамках этой модели в во-

¹ Новиков А. М., Новиков Д. А. Методология. — М.: СИНТЕГ, 2007. — 668 с.

² Советский энциклопедический словарь. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — 1600 с.

³ Философский энциклопедический словарь. — М.: Советская энциклопедия, 1983. — 840 с.

⁴ Орлов А. И. Распределения реальных статистических данных не являются нормальными / Научный журнал КубГАУ. 2016. № 117. С. 71 – 90.

прос о проверке той или иной статистической гипотезы однородности. Речь может идти об однородности характеристик, например, о проверке равенства математических ожиданий, или о полной (абсолютной) однородности, т.е. о совпадении функций распределения, соответствующих двум совокупностям. Так происходит переход от практической задачи к математической модели, в рассматриваемом случае — к вероятностно-статистической модели.

Модель может быть порождена также обобщением потребностей ряда прикладных областей. Приведенный выше пример иллюстрирует эту ситуацию: к необходимости проверки гипотезы однородности приходят и медики при сравнении двух групп пациентов, и инженеры при сопоставлении результатов обработки деталей двумя способами, и т.д. Таким образом, одна и та же математическая модель может применяться для решения самых разных по своей прикладной сущности задач. Важно подчеркнуть, что выделение перечня задач находится вне математики. Выражаясь инженерным языком, этот перечень является сутью технического задания, которое специалисты различных областей деятельности дают специалистам по математической статистике.

Чтобы математик мог проводить исследования в целях решения практической задачи, необходимо ее суть выразить в математических терминах, т.е. построить математическую модель. Построить адекватную математическую модель явления или процесса нелегко. Такой деятельностью занимаются специалисты по математическому моделированию в соответствующих прикладных областях.

Метод, используемый в рамках определенной математической модели, во многом, если не в основном, дело математиков. В моделях прикладной статистики речь идет, например, о методе оценивания, о методе проверки гипотезы, о методе доказательства той или иной теоремы, и т.д. В двух первых случаях алгоритмы разрабатываются и исследуются математиками, но используются прикладниками, в то время как метод доказательства касается лишь самих математиков.

Ясно, что для решения той или иной задачи в рамках одной и той же принятой исследователем модели может быть предложено много методов. Приведем примеры. Для специалистов по теории вероятностей и математической статистике наиболее хорошо известна история Центральной предельной теоремы теории вероятностей. Предельный нормальный закон был получен многими разными методами, из которых напомним широко известное доказательство теоремы Муавра – Лапласа, метод моментов Чебышева, метод характеристических функций Ляпунова, завер-

шающие эпопею методы, примененные Линдбергом и Феллером⁵. В настоящее время для решения практически важных задач могут быть использованы современные информационные технологии на основе метода статистических испытаний и соответствующих датчиков псевдослучайных чисел. Они уже заметно потеснили асимптотические методы математической статистики. В рассмотренной выше проблеме однородности для проверки одной и той же гипотезы совпадения функций распределения могут быть применены самые разные методы — Смирнова, Лемана – Розенблатта, Вилкоксона и др.⁶

Наконец, рассмотрим четвертую проблему — *условия применимости*. Она — полностью внутриматематическая. С точки зрения математика замена условия (кусочной) дифференцируемости некоторой функции на условие ее непрерывности может представляться существенным научным достижением, в то время как прикладник оценить это достижение не сможет. Для него, как и во времена Ньютона и Лейбница, непрерывные функции мало отличаются от (кусочно) дифференцируемых функций. Точнее, они одинаково хорошо (или одинаково плохо) могут быть использованы для описания реальной действительности.

Точно так же прикладник не сможет оценить внутриматематическое достижение, состоящее в переходе от условия конечности четвертого момента случайной величины к условию конечности дисперсии. Поскольку результаты реальных измерений получены с помощью некоторого прибора (средства измерения), шкала которого конечна, то прикладник априори уверен, что все результаты измерений заведомо лежат на некотором отрезке (т.е. финитны). Он с некоторым недоумением наблюдает за математиком, который рассуждает о конечности тех или иных моментов — для прикладника они заведомо конечны.

Обратная связь состоит в том, что модель целесообразно формировать так, чтобы условия применимости метода выполнялись. Например, если пространство элементарных событий состоит из конечного числа элементов, то все моменты случайных величин существуют, а вопросы измеримости решаются автоматически.

Практическая рекомендация состоит в том, что всегда должна быть описана принятая в работе математическая модель. Только после этого можно разрабатывать, изучать, применять тот или иной метод расчета.

⁵ Гнеденко Б. В. Курс теории вероятностей. Изд. 7-е, исправл. — М.: Эдиториал УРСС, 2001. — 320 с.

⁶ Орлов А. И. Эконометрика. Изд. 4-е, доп. и перераб. — Ростов-на-Дону: Феникс, 2009. — 572 с.

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-7-15>**ПРЯМОЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В БЕНЗИНЕ, КЕРОСИНЕ И РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ****© Дарья Александровна Коркина, Николай Николаевич Делятинчук*, Илья Львович Гринштейн**

ООО «Аналит Продактс», Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, ул. Линия 26-я, 15-2, А; *e-mail: lab@analit-spb.ru

*Статья поступила 18 апреля 2019 г. Поступила после доработки 20 мая 2019 г.
Принята к публикации 27 мая 2019 г.*

Прямой анализ нефтепродуктов, органических растворителей и топлив методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой зачастую возможен только в режиме радиального обзора плазмы и требует использования специальных систем ввода пробы, конструкция которых существенно зависит от физических свойств пробы, в частности, ее летучести и вязкости. Наиболее проблемными объектами анализа являются легколетучие фракции нефти и соответствующие нефтепродукты (нафта, бензин), а также тяжелые и вязкие фракции и нефтепродукты (вакуумный газойль, мазут, густые смазочные масла). В данной работе рассмотрена возможность прямого анализа проб на основе бензина, керосина и смазочных масел, растворенных в керосине, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Исследованы возможности применения различных конфигураций систем ввода образцов и режимов обзора плазмы вертикально расположенной горелки для прямого анализа проб на основе керосина и бензина. Продемонстрировано значительное улучшение чувствительности определения ряда элементов в бензине и керосине за счет использования аксиального обзора плазмы при оптимальных конфигурациях систем ввода и режимах горения плазмы.

Ключевые слова: элементный состав; атомно-эмиссионный анализ; ИСП-АЭС; бензин; керосин; масла; нефтепродукты; аксиальный обзор плазмы; радиальный обзор плазмы.

DIRECT HIGH SENSITIVE DETERMINATION OF ELEMENTS IN GASOLINE, KEROSENE, AND MINERAL OIL SOLUTIONS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)**© Daria A. Korkina, Nikolai N. Deliatinchuk*, Ilya L. Grinshtein**

LTD Analit Produkts, 15-2, A, Liniya 26-ya st., St. Petersburg, 199106, Russia; *e-mail: lab@analit-spb.ru

Received April 18, 2019. Revised May 20, 2019. Accepted May 27, 2019.

Direct ICP-AES analysis of petroleum products, organic solvents and fuels is oftentimes possible only in the mode of radial plasma viewing and requires the use of special sample injection systems, the design of which depends significantly on the physical properties of the sample, in particular, on its volatility and viscosity. Volatile oil fractions and products (naphtha, gasoline), as well as heavy and viscous oil fractions and petroleum products (vacuum gas oil, fuel oil, thick lubricating oils) are the most problematic objects of analysis. We consider the possibility of direct analysis of the samples based on gasoline, kerosene and lubricating oils dissolved in kerosene using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The possibility of using various configurations of sample injection systems and modes of plasma viewing of vertically located torch for direct analysis of the samples based on kerosene and gasoline is considered. A significant improvement in the sensitivity of determination of the elements in gasoline and kerosene using an axial plasma viewing combined with optimal configurations of sample introduction systems and plasma burning modes is demonstrated.

Keywords: elemental analysis; atomic emission spectrometry; ICP-AES; gasoline; kerosene; oils; petrochemical; axial plasma viewing; radial plasma viewing.

Введение

Определение элементного состава нефти и нефтепродуктов — интенсивно развивающаяся область инструментальной аналитической химии. Перечень элементов, определяемых в нефтях на различных этапах нефтепереработки и при контроле качества готовых нефтепродуктов, постоянно расширяется, а необходимые пределы обнаружения (ПО) снижаются из-за ужесточения экологических и технологических требований. Многие элементы, содержащиеся в продуктах переработки нефти даже в следовых количествах, являются каталитическими ядами, некоторые вызывают интенсивную коррозию оборудования, информация о содержании других необходима при изучении механизмов образования нефти [1, 2].

Наиболее распространенными и чувствительными методами определения элементного состава нефтепродуктов являются атомно-спектральные: различные варианты атомно-абсорбционного анализа (ААС), атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [2, 3]. В табл. 1 приведены характеристики ряда действующих нормативных документов (НД) по определению микропримесей элементов в различных нефтепродуктах [4 – 20]. Метод ИСП-АЭС существенно превосходит по чувствительности метод ААС с атомизацией в пламени (ПААС) и, будучи многоэлементным методом с широким (5 – 6 порядков величины) динамическим диапазоном определяемых концентраций, обладает значительным преимуществом перед одноэлементным методом ААС по скорости и возможности одновременного определения большого количества элементов, содержащихся в пробе нефтепродукта в разных концентрациях [2, 3, 21]. Методически ИСП-АЭС существенно проще, а экономически — дешевле, чем ИСП-МС, и его более широкое использование для анализа нефтепродуктов было бы чрезвычайно желательно. Однако по чувствительности ИСП-АЭС уступает и ИСП-МС [22, 23], и ААС с электротермической атомизацией (ЭТААС) [1 – 3]. Этот недостаток усугубляется тем, что при прямом анализе проб с органической основой используют, как правило, наименее чувствительный вариант ИСП-АЭС — с радиальным обзором плазмы [1, 24, 25], чтобы уменьшить влияние основы и избежать интенсивного отложения углерода на оптических деталях [26 – 28]. Кроме того, при прямом вводе проб большинства нефтепродуктов горение плазмы становится неустойчивым, что дополнительно затрудняет анализ. Для уменьшения этих эффектов к распылительному и вспомогательному газам плазменной горелки добавляют кислород [29]. Однако это требует ис-

пользования специальных газовых смесей, горелок специальных конструкций, а самое главное — не решает проблемы при прямом анализе ряда продуктов.

В результате более чувствительный вариант ИСП-АЭС с аксиальным обзором плазмы используют в основном только после предварительного разбавления, снижающего чувствительность анализа, или после более сложной пробоподготовки, существенно удлиняющей и усложняющей процедуру анализа и уменьшающей надежность результатов. Именно поэтому ИСП-АЭС обычно применяют для определения в нефтепродуктах элементов с относительно высокими содержаниями, таких как V, Ni, или для предварительного скрининга уровней содержания различных элементов [1, 2, 30 – 31] с пределами обнаружения на уровне 200 ppb и выше. По той же причине в литературе практически отсутствуют данные по прямому определению элементного состава легких фракций нефтепродуктов, таких как бензин и нефтя, методами ИСП-АЭС: использование ИСП-АЭС в режиме радиального обзора плазмы не обеспечивает необходимых пределов обнаружения большинства элементов, а применение аксиального режима обзора плазмы для прямого анализа бензина и нефти невозможно или настолько затруднено, что вести речь о сколько-нибудь серийном анализе не приходится.

Следует отметить, что увеличение чувствительности ИСП-АЭС анализа проб со сложной органической основой за счет прямого ввода в сочетании с аксиальным обзором плазмы было бы актуально не только для нефтепродуктов, но и для многих других объектов, таких как растворы или экстракты на органической основе [32 – 35], различные органические растворители, биологические и пищевые пробы, а также при использовании ИСП-спектрометра в качестве детектора для ВЭЖХ [36] при определении химических форм элементов.

В данной работе показана возможность использования ИСП-спектрометра с вертикальной горелкой и пламегасителем со встречным потоком аргона для прямого ИСП-АЭС анализа углеводородных топлив и растворов минеральных масел в режиме аксиального обзора плазмы.

Экспериментальная часть

Аппаратура, стандартные образцы, реактивы и условия измерений. Измерения проводили с помощью стандартного ИСП-спектрометра ICPE-9820 Shimadzu с вертикально расположенной горелкой, двойным обзором плазмы и погружаемым в плазму водоохлаждаемым конусным пламегасителем, обеспечивающим встречную продувку холодной зоны плазмы узкой струей

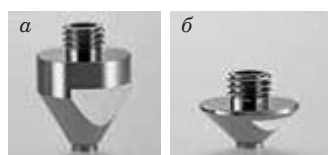


Рис. 1. Охлаждаемые конусы-пламегасители L2 (а) и S2 (б), располагаемые над горелкой спектрометра ICPE-9820

Fig. 1. Cooled cones L2 (a) and S₂ (b) located above the torch of an ICPE-9820 spectrometer

аргона, тем самым удаляя с оптического пути ее центральную холодную часть. Использовали два типа стандартных пламегасителей: S2 длиной 10 мм и L2 длиной 23 мм (рис. 1). В рабочем положении при использовании одной и той же горелки глубина погружения в плазму пламегасителя S2 была на 10 мм меньше, чем L2 (рис. 2).

Использовали радиальный и аксиальный режимы обзора плазмы, стандартную трехканальную горелку для работы с органическими пробами или четырехканальную горелку для работы со стандартной приставкой дожига органики производства компании Shimadzu. Схема конструкции использованной приставки для дожига органики приведена на рис. 3. Для ее работы использовали газовую смесь, содержащую 70 % аргона и 30 % кислорода.

В табл. 2 приведены конфигурации систем ввода, режимы обзора плазмы и параметры работы спектрометра при анализе проб на основе керосина и бензина. Для проб на основе керосина использовали распылительную камеру Скотта,

Таблица 1. Характеристики ряда нормативных документов для определения элементов в нефти и нефтепродуктах
Table 1. Characteristics of a number of regulatory documents for determination of the elements in petroleum and petroleum products

Наименование НД	Анализируемые продукты	Метод анализа	Пробоподготовка	Определяемые элементы	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг	Пределы обнаружения, мг/кг
ГОСТ Р 52666 [4]	Смазочные масла	ПААС	Разбавление органическими растворителями	Ba, Ca, Mg, Zn	20 – 10 000	~10
ГОСТ Р 51925 [5]	Бензины	ПААС	Прямой ввод	Mn	0,25 – 40	0,25
EN 237 [6]	Бензины	ПААС	Прямой ввод	Mn	2,5 – 10	~1
ASTM D 5863 [7]	Сырые нефти и отработанные топлива	ПААС	Кислотное разложение, разбавление органическими растворителями	Ni, V, Fe, Na	1 – 50	~1
ASTM D 5184 [8]	Топливные масла	ПААС	Озоление в пламени	Al, Si	5 – 250	5 – 10
ASTM D 3605 [9]	Турбинное топливо	ПААС	Разбавление органическими растворителями	Na, Pb, Ca, V	0,1 – 100	0,1 – 1
ASTM D 4628 [10]	Отработанные масла	ПААС	Разбавление органическими растворителями	Ba, Ca, Mg, Zn	0,1 – 100	0,1 – 1
UOP 952 [11]	Бензин, лигроин	ЭТААС	Экстракция HNO ₃	Cu	—	0,005
ASTM D 6732 [12]	Ракетное топливо	ЭТААС	Прямой ввод	Cu	0,005 – 100	0,005
UOP 986 [13]	Тяжелые нефтяные фракции	ЭТААС	Микроволновое разложение	As	0,05 – 10	0,05
ASTM D 4951 [14]	Смазочные масла	ИСП-АЭС	Разбавление органическими растворителями	Ba, B, Ca, Cu, Mg, Mo, P, S, Zn	10 – 150	~1
ASTM D 7111 [15]	Дизельное топливо	ИСП-АЭС	Разбавление органическими растворителями	Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Na, Si, Ag, Ti, V, Zn	0,1 – 100	0,1 – 20
ASTM D 5708 [16]	Сырая нефть	ИСП-АЭС	Разбавление органическими растворителями	Ni, V, Fe	—	~0,1
UOP 549 [17]	Бензины	ИСП-АЭС	Разбавление органическими растворителями	Na	0,3 – 1000	0,3
UOP 699 [18]	Сжиженный газ	ИСП-АЭС	Прямой ввод	Na	0,1 – 10	0,1
UOP 1005 [19]	Широкий спектр нефтепродуктов	ИСП-МС	Кислотное разложение	Al, As, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pd, P, Pt, K, Na, Sr, Sn, Ti, V, Zn, Zr	0,05 – 100	~0,01 – 0,02
UOP 1006 [20]	Топлива	ИСП-МС	Кислотное разложение	Si	0,2 – 10	0,1

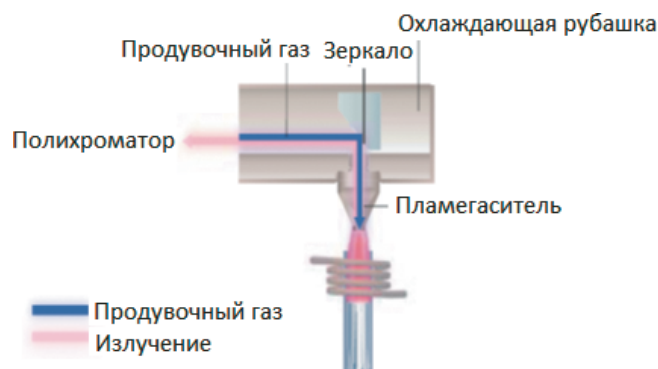


Рис. 2. Схема расположения пламегасителя в аксиальном режиме обзора плазмы

Fig. 2. Layout of the cones in the axial mode of plasma overview

а для проб бензина — охлаждаемую до -10°C распылительную камеру циклонного типа IsoMist. Во всех случаях применяли гидрозатвор для циклонных камер и стандартный концентрический распылитель типа 10 UES, устанавливали скорость вращения встроенного четырехканального перистальтического насоса 20 мин^{-1} , мощность генератора — 1,4 кВт, поток плазмообразующего газа — 18 л/мин, высокочувствительный режим детектирования, время экспозиции — 15 с и промывку системы ввода в течение 70 с. Использовали условия измерений, обеспечивающие максимальную стабильность плазмы и максимальную чувствительность определения большинства элементов для различных конфигураций систем ввода и режимов обзора. В ка-

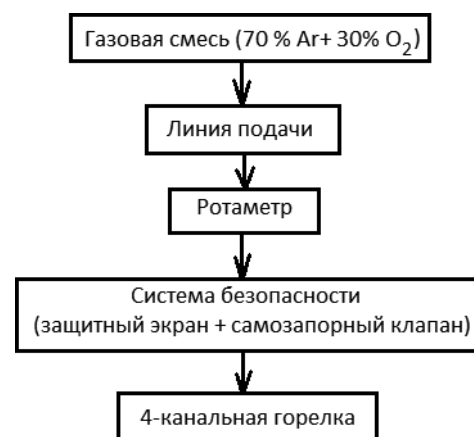


Рис. 3. Схема конструкции приставки для дожига органики производства компании Shimadzu

Fig. 3. Design of argon and oxygen gas mixture supply add-on unit (Shimadzu)

честве растворителей применяли керосин марки ТС-1 и *о*-ксилол. Градуировочные растворы готовили на основе стандартного образца Conostan S-21+2, разбавленного соответствующим растворителем (керосином или ксилолом).

Объекты исследования, пробоподготовка, приготовление градуировочных растворов. Анализировали растворенные в керосине марки ТС-1 пробы смазочного масла и бензин с октановым числом 95. Смазочное масло разбавляли керосином в 25 – 250 раз в зависимости от содержания определяемых элементов. Пробы бензина с октановым числом 95 вводили в прибор без предварительного разбавления.

Таблица 2. Конфигурации систем ввода пробы, режимы обзора плазмы и параметры работы спектрометра при анализе смазочного масла, растворенного в керосине (ксилоле), и бензина

Table 2. Configurations of the sample injection system, plasma viewing modes and parameters of the spectrometer operation when analyzing lubricating oil dissolved in kerosene (xylene) and gasoline samples

Характеристика	Номер конфигурации системы						
	1	2	3	4	5	6	7
Анализируемый образец	Раствор смазочного масла в керосине				Бензин		
Режим обзора	Радиальный	Аксиальный	Аксиальный	Радиальный	Аксиальный	Аксиальный	Аксиальный
Пламегаситель	—	S2	L2	—	S2	S2	L2
Приставка для дожига органики	—	—	+	—	—	+	+
Горелка	Стандартная	Стандартная	Четырехканальная	Для летучих органических растворителей	Для летучих органических растворителей	Четырехканальная	Четырехканальная
Поток вспомогательного газа, л/мин	1,50	1,40	1,40	1,50	1,40	1,40	1,40
Поток газа-носителя, л/мин	0,70	0,55	0,40	0,70	0,55	0,40	0,55
Поток смешанного газа, л/мин	0	0	0,15	0	0	0,15	0,55

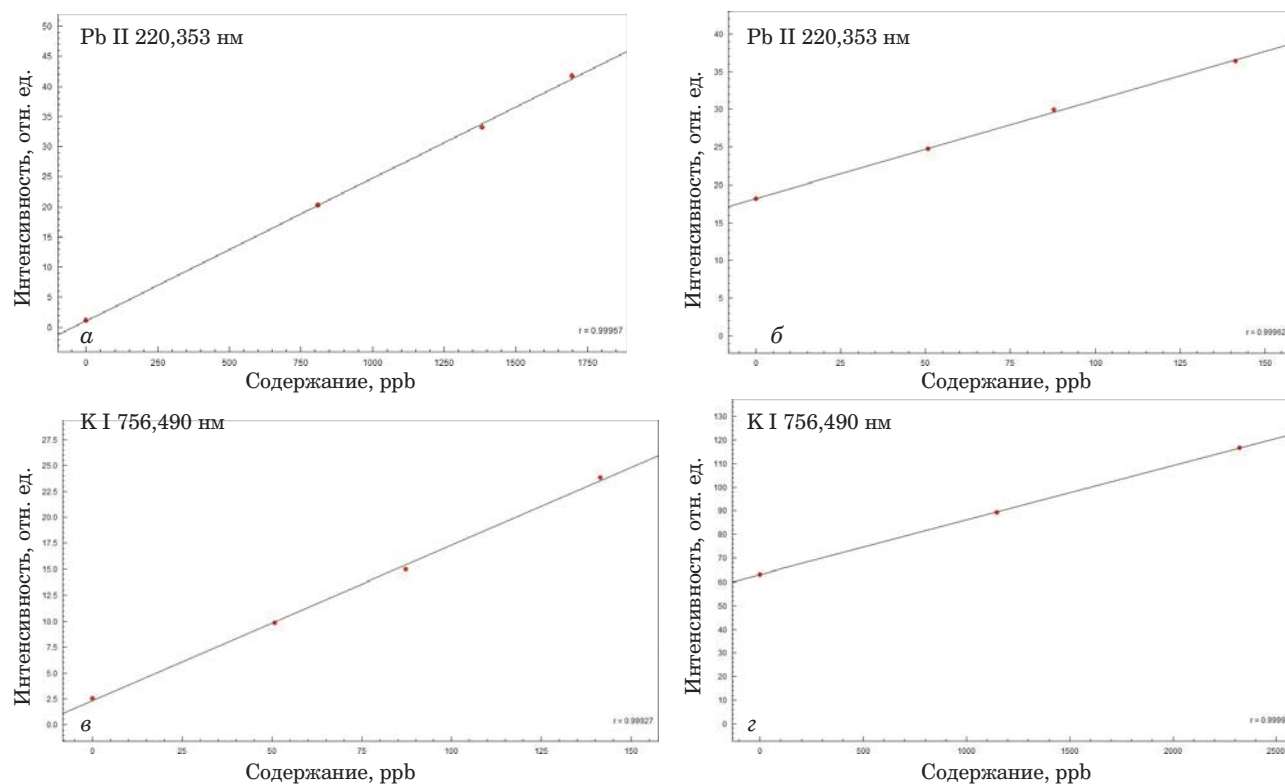


Рис. 4. Градуировочные зависимости для определения свинца по линии Pb II 220,353 нм в пробах на основе керосина, полученные при радиальном (а) и аксиальном (б) обзоре плазмы, а также для определения калия по линии К I 766,490 нм, полученные при аксиальном обзоре плазмы с приставкой для дожигания органики (в) и без нее (г)

Fig. 4. Calibration curves for Pb and K determination in kerosene-based samples: а) Pb II 220.353 nm, radial view; б) Pb II 220.353 nm, axial view; в) and г) K I 766.490 nm, obtained for axial plasma view with and without using argon and oxygen gas mixture supply add-on unit, respectively

Для построения градуировочных зависимостей в спектрометр вводили градуировочные растворы, полученные последовательным разбавлением стандартного раствора Conostan S-21+2 в керосине и бензине соответственно. Контроль правильности результатов анализа проводили методом добавок, также используя стандартный раствор Conostan S-21+2. В пробы бензина непосредственно перед проведением измерений вводили добавки стандартного образца Conostan S-21+2.

Обсуждение результатов

В исследованных пробах определяли Ag, Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Li, Ni, P, Cd, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn.

Из всех параметров работы спектрометра на стабильность плазмы и значения пределов обнаружения значительнее всего влияли мощность ВЧ-генератора и значение потока газа, несущего пробу. Снижение скорости потока распыляющего газа и скорости подачи раствора дополнительно увеличивало интенсивности аналитических линий за счет уменьшения количества испаряющегося растворителя и пробы. Уменьшение количества образца, вводимого в газообразном состоя-

нии в плазму, также способствовало получению оптимальных параметров плазмы. При использовании приставки для дожигания органики значительное влияние на ПО оказывала величина потока смешанного газа: например, для улучшения чувствительности определения щелочных металлов ее значение увеличивали до 0,55 л/мин.

При выборе аналитических линий для определения разных элементов учитывали литературные данные о спектрах органических растворителей. В работе [37] при распылении в плазму различных органических растворителей (более 30) наблюдали полосы следующих молекул: $CN \geq C_2 \geq CS > OH > NO(\gamma) > CH > NH \geq CCl$ (порядок расположения соответствует уменьшению интенсивностей соответствующих полос). При этом область 190 – 300 нм в значительной степени свободна от спектральных помех со стороны органических растворителей: здесь присутствуют лишь слабые полосы NO с максимумами на длинах волн 204,70; 215,49; 226,94; 237,02; 259,57 и 272,22 нм. Авторы работы [37] отмечают, что ПО элементов в органических растворах существенно хуже, чем в водных, если аналитические линии этих элементов находятся в области широких линий углерода (193,09; 199,36 и 247,86 нм)

и полосы C_2 Малликена с максимумом 232,0 нм. В длинноволновой области спектра (>350 нм) возможны спектральные помехи от CN, C_2 и аргоновых линий.

Длины волн аналитических линий выбирали с помощью программного обеспечения ICPE-9820, которое автоматически определяло спектральную линию, позволяющую получить минимальный предел обнаружения для каждого элемента (т.е. с максимальным соотношением сигнал – фон и максимально свободную от помех).

На рис. 4 в качестве примера представлены градуировочные зависимости для определения свинца в пробах на основе керосина ТС-1, полученные без приставки для дожига при радиальном (а) и аксиальном (б) обзоре плазмы, а также градуировочные зависимости для определения калия при аксиальном обзоре с приставкой для дожига органики (в) и без нее (г). Из рисунка видно, что для построения градуировочных зависимостей и получения коэффициентов корреля-

ции лучше, чем 0,999, в случаях (а) и (г) необходимо было использовать градуировочные растворы с концентрацией определяемых элементов на порядок величины больше, чем в случаях (б) и (в). То же справедливо и для градуировочных зависимостей при анализе бензина.

В табл. 3 приведены пределы обнаружения ряда элементов в пробах смазочного масла, разбавленных керосином, полученные при использовании различных конфигураций систем ввода и режимов наблюдения за плазмой.

В табл. 4 приведены пределы обнаружения элементов, для которых наблюдали значительное улучшение чувствительности при переходе от радиального обзора к аксиальному, полученные при анализе проб неразбавленного бензина без использования системы дожига органики. Для Ba, Mn, Mg, P, Pb и Ti пределы обнаружения при аксиальном и радиальном обзоре были сопоставимы.

Таблица 3. Пределы обнаружения элементов в растворенном в керосине минеральном масле для различных конфигураций системы ввода и наблюдения за плазмой спектрометра ICPE-9820

Table 3. Limits of the element detection in the mineral oil dissolved in kerosene for various configurations of sample injection system and modes of observing plasma of an ICPE-9820 spectrometer

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Предел обнаружения, мкг/кг		
		Конфигурация 1 (радиальный обзор)	Конфигурация 2 (аксиальный обзор, пламегаситель S2)	Конфигурация 3 (аксиальный обзор, пламегаситель L2, приставка для дожига органики)
Калий (K)	766,490	676	30	3
Натрий (Na)	589,592	33	14	1
Литий (Li)	670,784	26	2	0,8
Серебро (Ag)	338,289	17	2	3
Алюминий (Al)	167,081	45	12	13
Бор (B)	249,678	34	3	3
Барий (Ba)	233,527	5	1	0,3
Кальций (Ca)	393,366	0,5	0,4	0,2
Кадмий (Cd)	226,502	3	0,6	0,2
Хром (Cr)	205,552	7	2	1
Медь (Cu)	324,754	5	3	0,4
Железо (Fe)	238,204	5	1	1
Магний (Mg)	279,553	0,2	0,02	0,01
Марганец (Mn)	259,373	1	0,3	0,1
Молибден (Mo)	202,030	8	2	2
Никель (Ni)	221,647	7	2	3
Фосфор (P)	213,618	6	13	3
Свинец (Pb)	220,353	20	4	12
Кремний (Si)	288,158	10	2	5
Олово (Sn)	189,989	35	8	≥ 141
Титан (Ti)	334,941	1	0,9	0,2
Ванадий (V)	292,402	4	2	2
Цинк (Zn)	202,548	5	1	0,2

В табл. 5 приведены пределы обнаружения щелочных металлов, полученные при анализе проб бензина с использованием приставки для дожига органики. В этом случае пробы перед введением разбавляли керосином в соотношении 1:1.

Во всех случаях значения ПО рассчитывали по 3σ-критерию по результатам четырех параллельных определений по формуле:

$$ПО = \frac{C_{ст} \cdot 3\sigma}{I_{ст+ф} - I_{ф}},$$

где $C_{ст}$ — концентрация определяемого элемента в растворе стандартного образца S-21 Conostan; $I_{ст+ф}$, $I_{ф}$ — значения интенсивности пика определяемого элемента и фона под ним соответственно; 3σ — значение утроенного стандартного отклонения сигнала чистого растворителя на длине волны аналитической линии.

Так как содержания элементов в проанализированных бензине и керосине без добавок были ниже пределов обнаружения, для оценки правильности полученных результатов проводили анализ пробы бензина и керосина с добавками известного количества стандартного раствора Conostan S-21+2 (содержание каждого из определяемых элементов во внесенной добавке составляло 87 мкг/кг). В табл. 6 приведены доверительные интервалы, в которые с вероятностью 95 % попадают результаты анализа проб бензина ИА-95 и керосина марки ТС-1 с добавкой без использования приставки для дожига органики. При этом в данный интервал не попадает не более 20 % результатов (при выборке из результатов 15 параллельных определений).

Из табл. 3 – 5 видно, что при анализе проб на основе керосина и бензина для большинства элементов наихудшие пределы обнаружения получаются при использовании радиального режима обзора плазмы. В то же время при анализе бензина без приставки для дожига органики не наблюдали улучшения пределов обнаружения для следующих элементов: Ba, Mn, Mg, P, Pb и Ti. В слу-

чае спектрометра с вертикально расположенной горелкой, системой устранения (вскрытия) холодной зоны плазмы встречной струей аргона (аргоновым ножом) и изменяемой геометрией охлаждаемых конусных пламегасителей становится возможным проведение прямого анализа проб на основе углеводородных топлив в аксиальном режиме обзора плазмы как с использованием дополнительной приставки для дожига органики, так и без какого-либо дополнительного оборудования. В последнем случае следует использовать короткий пламегаситель типа S2, что исключает осаждение сажи на конусе. Как видно из данных

Таблица 4. Пределы обнаружения элементов в бензине для различных конфигураций системы ввода спектрометра ICPE-9820 без использования приставки для дожига органики

Table 4. Limits of the element detection in gasoline for various injection configurations for an ICPE-9820 spectrometer without using argon and oxygen gas mixture supply add-on unit

Определяемый элемент	Длина волны, нм	ПО, мкг/кг	
		Конфигурация 4 (радиальный обзор, без дожига)	Конфигурация 5 (аксиальный обзор, без дожига, пламегаситель S2)
Серебро (Ag)	338,289	30	10
Алюминий (Al)	396,153	66	16
Бор (B)	249,678	17	10
Кальций (Ca)	396,847	1	0,6
Кадмий (Cd)	228,802	11	0,5
Хром (Cr)	267,716	5	0,1
Медь (Cu)	324,754	3	0,4
Железо (Fe)	259,940	5	0,1
Молибден (Mo)	281,615	25	6
Никель (Ni)	221,647	38	9
Кремний (Si)	251,611	18	8
Олово (Sn)	283,999	37	35
Ванадий (V)	290,882	14	3
Цинк (Zn)	213,856	8	3

Таблица 5. Пределы обнаружения щелочных металлов в бензине для различных конфигураций системы ввода спектрометра ICPE-9820

Table 5. Limits of alkali metal detection in gasoline for various injection configurations of an ICPE-9820 spectrometer

Определяемый элемент	Длина волны, нм	ПО, мкг/кг		
		Конфигурация 4 (радиальный обзор, без дожига)	Конфигурация 6 (аксиальный обзор, пламегаситель S2, приставка для дожига органики)	Конфигурация 7 (аксиальный обзор, пламегаситель L2, приставка для дожига органики)
Калий (K)	766,490	777	141	212
	769,896	461	613	102
Натрий (Na)	558,995	222	48	54
	589,592	254	256	98

табл. 3, при использовании стандартной вертикально расположенной горелки для анализа органических растворов в аксиальном режиме обзора плазмы с коротким пламегасителем для большинства исследованных элементов пределы обнаружения улучшаются в 2 – 270 раз по сравнению с полученными в режиме радиального обзора. Для большинства элементов значения ПО при аксиальном обзоре плазмы лежат в диапазоне от 0,1 до 10 ppb, что сравнимо с ПО для водных растворов. Лишь при определении некоторых элементов в бензине (Ba, Mg, Mn, P, Pb и Ti) улучшения не наблюдали или оно было незначительным.

Помимо этого, значительное улучшение пределов обнаружения щелочных элементов, в особенности Na и K, можно получить, используя приставку для дожига органики. Из табл. 3, 5 видно, что можно добиться существенного (в 3 – 200 раз) улучшения чувствительности определения Na и K в пробах керосина и бензина при ее

использовании в аксиальном режиме обзора относительно анализа в радиальном режиме. Для Li в керосине при использовании аксиального режима обзора плазмы с четырехканальной горелкой и приставкой для дожига органики ПО снижается до 0,8 ppb, а со стандартной трехканальной горелкой и коротким пламегасителем — до 2 ppb. Использование приставки для дожига органики при прямом анализе проб на основе керосина также дополнительно улучшает пределы обнаружения таких элементов, как Ba, Cd, Cu, Mn, Ti, Zn. При этом введение в плазму кислорода приводит к ухудшению пределов обнаружения для некоторых аналитических линий, которые находятся в коротковолновой области, в связи с большим количеством спектральных помех от кислородсодержащих молекул, образующихся в плазме [37].

Заключение

Таким образом, предложенный авторами вариант метода ИСП-АЭС с вертикально расположенной горелкой, погружаемым в плазму пламегасителем с аргоновым ножом, прямым вводом органических проб и аксиальным режимом обзора плазмы открывает широкие возможности для определения следовых концентраций элементов в нефтепродуктах. Он характеризуется высокой экспрессностью по сравнению с методами, основанными на предварительном разложении органической матрицы: время анализа одного образца предложенным методом составляет не более 7 мин. Отсутствие пробоподготовки снижает вероятность загрязнения пробы и потери определяемых элементов.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность компании «СЖС Восток», предоставившей некоторые пробы для проведения исследований.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Kishore Nadkarni R. A., ed. Elemental Analysis of Fuels and Lubricants: Recent Advances and Future Prospects. — Baltimore, MD: ASTM International, 2005. — 275 p.
2. Keshore Nadkarni R. A., Bover W. J. Bias Management and Continuous Quality Improvements. Committee D02's Proficiency Testing / ASTM Standardization News. 2004. Vol. 32. N 6. P. 36 – 39.
3. Speight J. G. Handbook of Petroleum Analysis. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, Vol. 158. — John Wiley & Sons, 2001. — 474 p.
4. RF State Standard GOST R 52666–2006. Lubricating oils. Determination of barium, calcium, magnesium and zinc concentrations by atomic absorption spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2007. — 11 p. [in Russian].

Таблица 6. Результаты анализа проб бензина АИ-95 и керосина ТС-1 с внесенной добавкой 87 мкг/кг

Table 6. Results of the analysis of gasoline and kerosene samples with an analyte additive 87 µg/kg

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Содержание элемента в бензине с добавкой, мкг/кг	
		Конфигурация 5 (аксиальный обзор, пламегаситель S2, без дожига органики)	Конфигурация 2 (аксиальный обзор, пламегаситель S2, без дожига органики)
Серебро (Ag)	338,289	90 ± 3	85 ± 3
Алюминий (Al)	396,153	89 ± 3	93 ± 4
Бор (B)	249,678	85 ± 2	84 ± 3
Барий (Ba)	233,527	91 ± 3	89 ± 2
Кальций (Ca)	396,847	88 ± 3	84 ± 2
Кадмий (Cd)	228,802	90 ± 2	87 ± 2
Хром (Cr)	205,552	92 ± 3	88 ± 2
Медь (Cu)	324,754	86 ± 3	84 ± 2
Железо (Fe)	259,940	84 ± 3	85 ± 3
Магний (Mg)	279,553	87 ± 2	89 ± 2
Марганец (Mn)	257,610	85 ± 2	91 ± 3
Молибден (Mo)	281,615	92 ± 3	83 ± 3
Никель (Ni)	221,647	95 ± 4	80 ± 3
Фосфор (P)	213,618	<П.О.	97 ± 4
Свинец (Pb)	220,353	<П.О.	82 ± 4
Кремний (Si)	251,611	88 ± 2	92 ± 3
Олово (Sn)	283,999	96 ± 5	95 ± 4
Титан (Ti)	334,941	92 ± 3	83 ± 4
Ванадий (V)	290,882	85 ± 3	87 ± 2
Цинк (Zn)	213,856	89 ± 2	85 ± 2

5. RF State Standard GOST R 51925–2011. Gasolines. Determination of manganese by atomic absorption spectroscopy. — Moscow: Standartinform, 2012. — 7 p. [in Russian].
6. RF State Standard GOST R EN 237:2004. Liquid petroleum products. Petrol. Determination of low lead concentrations by atomic absorption spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2008. — 7 p. [in Russian].
7. ASTM D 5863–00a(2016). Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D5863.htm> (accessed May 27, 2019).
8. ASTM D 5184–12(2017). Standard Test Methods for Determination of Aluminum and Silicon in Fuel Oils by Ashing, Fusion, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, and Atomic Absorption Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D5184.htm> (accessed May 27, 2019).
9. ASTM D 3605–17. Standard Test Method for Trace Metals in Gas Turbine Fuels by Atomic Absorption and Flame Emission Spectroscopy. <https://www.astm.org/Standards/D3605.htm> (accessed May 27, 2019).
10. ASTM D 4628–16. Standard Test Method for Analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc in Unused Lubricating Oils by Atomic Absorption Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D4628.htm> (accessed May 27, 2019).
11. UOP 952–97. Trace Lead in Gasolines and Naphthas by GF-AAS. <https://www.astm.org/Standards/UOP952.htm> (accessed May 27, 2019).
12. ASTM D 6732–04(2015). Standard Test Method for Determination of Copper in Jet Fuels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/UOP952.htm> (accessed May 27, 2019).
13. UOP 986–08. Arsenic in Heavy Petroleum Fractions using Microwave Digestion and Graphite Furnace-AAS. <https://www.astm.org/Standards/UOP986.htm> (accessed May 27, 2019).
14. ASTM D 4951–14. Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D4951.htm> (accessed May 27, 2019).
15. ASTM D 7111–16. Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). <https://www.astm.org/Standards/D7111.htm> (accessed May 27, 2019).
16. ASTM D 5708–15. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D5708.htm> (accessed May 27, 2019).
17. UOP 549–09. Sodium in Petroleum Distillates by ICP-OES or AAS. <https://www.astm.org/Standards/UOP549.htm> (accessed May 27, 2019).
18. UOP 699–09. Sodium in Liquefied Petroleum Gas by ICP-OES or AAS. <https://www.astm.org/Standards/UOP699.htm> (accessed May 27, 2019).
19. UOP 1005–14. Trace Metals in Organics by ICP-MS. <https://www.astm.org/Standards/UOP1005.htm> (accessed May 27, 2019).
20. UOP 1006–14. Trace Silicon in Petroleum Liquids by ICP-MS. <https://www.astm.org/Standards/UPO1006.htm> (accessed May 27, 2019).
21. **Gutiérrez Sama S., Barrère-Mangote C., Bouyssière B.** Recent trends in element speciation analysis of crude oils and heavy petroleum fractions / *Trends Anal. Chem.* 2018. Vol. 104. P. 69 – 76.
22. **Kroisa M., Kobler Waldisa J., Lindera H.** Investigation of fuel crude by means of ICP-MS and TEM Ines Günther-Leopolda / *Sousan Abolhassani Procedia Chemistry.* 2012. Vol. 7. P. 673 – 678.
23. **Walkner C., Gratzner R., Meisel T., Bokhari S. N. H.** Multi-element analysis of crude oils using ICP-QQQ-MS/ Org. Geochem. 2017. Vol. 103. P. 22 – 30.
24. **Mitić M., Pavlović A., Tošić S., et al.** Optimization of simultaneous determination of metals in commercial pumpkin seed oils using inductively coupled atomic emission spectrometry / *Microchem. J.* 2018. Vol. 141. P. 197 – 203.
25. **Gazulla M., Rodrigo M.** Determination of Phosphorus in Crude Oil and Middle Distillate Petroleum Products by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry / *Anal. Lett.* 2017. Vol. 50. N 15. P. 217 – 221.
26. **Kralj P., Veber M.** Investigation into Nonspectroscopic effects of organic compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Acta Chim. Slov.* 2003. Vol. 50. N 4. P. 633 – 644.
27. **McCurdy E., Potter D.** Techniques for the analysis of organic chemicals by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). 2002. <http://www.youngin.com/application/AN-0809-0095EN.pdf> (accessed May 27, 2019).
28. **Larsen E. H., Stürup S.** Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application to arsenic speciation / *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. N 10. P. 1099 – 1105.
29. **Maryutina T. A., Musina N. S.** Determination of metals in heavy oil residues by inductively coupled plasma atomic emission spectrum / *J. Anal. Chem.* 2012. Vol. 67. N 10. P. 862 – 867.
30. **Poirier L., Nelson J., Leong D., et al.** Application of ICP-MS and ICP-OES on the Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Calcium in Petroleum Crude Oils via Direct Dilution Energy Fuels / *J. Am. Chem. Soc.* 2016. P. 3783 – 3790.
31. **Lienemann C. P., Dreyfus S.** Trace Metal Analysis in Petroleum Products: Sample Introduction Evaluation in ICP-OES and Comparison with an ICP-MS / *Oil Gas Sci. Technol.* 2007. Vol. 62. N 1. P. 69 – 77.
32. **Venkatesh Iyengar G., Subramanian K. S., Woititz J. R. W.** Element Analysis of Biological Samples: Principles and Practices. Vol. II. — NY: CRC Press, 1997. — 272 p.
33. **Nelms S. M., ed.** Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. — Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2005. — 485 p.
34. **Taylor H. E.** Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Practices and Techniques. — Boston: Academic press, 2001. — 306 p.
35. **Boorn A. W., Cresser M. S., Browner R. F.** Evaporation characteristics of organic solvent aerosols used in analytical atomic spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B*, 1990. Vol. 35. N 11 – 12. P. 823 – 832.
36. **Sutton K., Sutton R. M. C., Caruso J. A.** Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for chromatography and capillary electrophoresis / *J. Chromatogr. A.* 1997. Vol. 789. N 1 – 2. P. 85 – 126.
37. **Yen T. F., ed.** Chemical aspects of metals in native petroleum / The role of metals in petroleum. — Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sci. Publ., 1975. P. 1 – 30.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-16-21>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ δ -ГЕКСАДЕКАНСУЛЬТОНА В α -ОЛЕФИНСУЛЬФОНАТАХ НАТРИЯ И ЖИДКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ — МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© **Лилия Ринатовна Мубаракова, Герман Константинович Будников**

Казанский Федеральный университет, Россия, г. Казань, 420008, ул. Кремлевская, 18;
e-mail: mubarakova.1990@mail.ru; Herman.Budnikov@kpfu.ru

*Статья поступила 7 февраля 2019 г. Поступила после доработки 12 марта 2019 г.
Принята к публикации 22 апреля 2019 г.*

Сультонны представляют собой сложные циклические эфиры гидроксисульфокислот, образующиеся в процессе сульфирования α -олефинов газообразным триоксидом серы. Более стабильные сультонны могут присутствовать в конечном продукте — α -олефинсульфонате натрия (АОС-На) — анионном поверхностно-активном веществе. АОС-На широко используют в производстве косметической продукции и товаров бытовой химии, в том числе жидких средств для мытья посуды. Сультонны являются сильными кожными сенсibilizаторами, их содержание в АОС-На, которое необходимо строго контролировать, не должно превышать 5 ppm. Оперативный контроль содержания сультоннов при производстве АОС-На позволяет своевременно вносить корректировки на стадии гидролиза, что приводит к более полному раскрытию сультонного цикла с образованием соответствующих олефинсульфонатов и гидроксиалкансульфонатов. Предложен способ определения δ -гексадекансультонна в жидких моющих средствах (ЖМС) для посуды и α -олефинсульфонатах натрия (АОС-На), полученных на основе α -олефинов фракций $C_{14} - C_{16}$, с применением ГХ/МС, позволяющий сократить время пробоподготовки и получить результаты с сохранением чувствительности с пределом обнаружения 0,2 мг/кг. Изучено влияние на жидкостную экстракцию, основанную на диспергировании экстрагента в фазе спирт/вода, различных слабополярных и неполярных органических растворителей для извлечения сультоннов из АОС-На и ЖМС для посуды. В ходе подбора растворителя установлено, что применение диэтилового эфира обеспечивает наиболее полное извлечение аналита. Полноту извлечения аналита определяли с помощью реакции гидролиза проэкстрагированной смеси. Найдены условия хроматографирования, при которых происходит полное разделение компонентов анализируемых соединений, в том числе образцов ЖМС для посуды, представляющих собой многокомпонентную смесь сложного состава.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; газовая хроматография; хромато-масс-спектрометрия; бытовая химия; сультонны.

DETERMINATION OF δ -HEXADECANSULTONE IN SODIUM α -OLEFINESULPHONATES AND LIQUID DETERGENTS USING GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY (GC/MS)

© **Liliya R. Mubarakova, German K. Budnikov**

Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya st., Kazan, 420008, Russia;
e-mail: mubarakova.1990@mail.ru; Herman.Budnikov@kpfu.ru

Received February 7, 2019. Revised March 12, 2019. Accepted April 22, 2019.

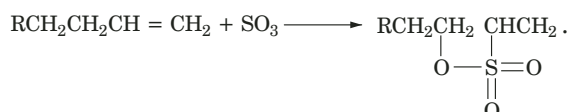
Sultones are cyclic esters of hydroxysulfonic acids, which are formed in the process of sulfonation of α -olefins with sulfur trioxide gas. More stable sultones may be present in the final product — an anionic surfactant — sodium α -olefin sulfonate (AOC-Na). AOC-Na is widely used in the production of household chemicals and cosmetic products, including liquid dishwashing detergents. Sultones are strong skin sensitizers, their level in AOC-Na should be strictly controlled and not exceed 5 ppm. Operational and strict control of the sultone content upon AOC-Na production allows timely adjustment at the stage of hydrolysis, which leads to a more complete disclosure of the sultone cycle with the formation of the corresponding olefin sulfonates and hydroxyalkanesulfonates. We propose a method for determining δ -hexadecansultone in liquid dishwashing detergents and sodium α -olefinsulfonates obtained on the basis of α -olefins of $C_{14} - C_{16}$ fractions using GC/MS, which provides shortening of sample preparation and keeps the

sensitivity with a detection limit of 0.02 mg/kg. The effect of various weakly polar and non-polar organic solvents used for Sultone extraction from AOC-Na and liquid detergent on liquid extraction based on the dispersion of the extractant in an alcohol/water phase is studied. When selecting the solvent we have shown that the use of diethyl ether provided the best extraction of the analyte. Determination of the analyte extraction recovery was performed using the reaction of hydrolysis of the extracted mixture. We specified the operating mode of the device which provided complete separation of the components of the analyzed compounds including the samples of liquid detergent for dishes being a multicomponent mixture of complex composition.

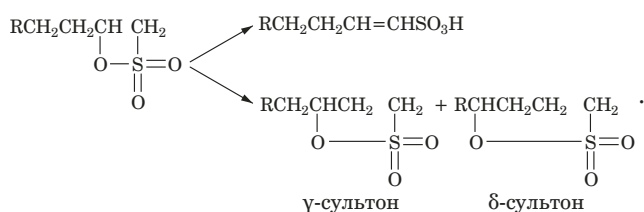
Keywords: surfactants; gas chromatography; GC/MS; mass spectrometry; household chemicals; sultones.

Введение

При производстве жидких моющих средств (ЖМС) для посуды широкое применение как анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) нашли продукты, полученные на основе α -олефинов фракций $C_{14} - C_{16}$. При непрерывном сульфировании α -олефинов газообразным триоксидом серы с последующей нейтрализацией на стадиях гидролиза и отбелики получают α -олефинсульфонат натрия (АОС-Na), обладающий хорошими пенообразующей и моющей способностями даже в холодной воде. Альфа-олефинсульфонаты представляют собой не индивидуальный продукт, а смесь алкенсульфонатов (около 60 – 65 %) и гидроксиалкансульфонатов (около 30 – 40 %) [1]. В процессе сульфирования на первой стадии происходит согласованное циклоприсоединение SO_3 к алкеновой двойной связи, что приводит к образованию промежуточного β -сультона:



Полученный β -сультон стабилизируется элиминированием протона с образованием 1-алкенсульфоновой кислоты либо подвергается перегруппировке до более устойчивого γ -сультона или δ -сультона:



Получаемый продукт — α -олефинсульфоновая кислота — представляет собой эквимольную смесь алкенсульфоновой кислоты и сультонов. На стадии гидролиза происходит превращение сультонов в смесь гидроксиалкансульфоната и алкенсульфоната натрия. Однако более стабильный δ -сультон в некоторых количествах остается в конечном продукте и в последующем переходит в состав моющих средств. Сультоны являются

сильными кожными сенсibilizаторами, их содержание в АОС-Na, которое необходимо строго контролировать, не должно превышать 5 ppm [2]. Ранее считалось, что сенсibilizаторами поверхности кожи человека являются лишь хлорсультоны и ненасыщенные сультоны. Проведенные исследования показали, что и насыщенный δ -сультон действует как электрофил через реакцию S_N2 с кольцевым открытием, атакуя нуклеофилы. Таким образом, в процессе сенсibilизации белок может быть модифицирован путем присоединения сульфоалкильной группы [3].

При производстве АОС-Na оперативный контроль содержания сультонов позволяет своевременно вносить корректировки на стадии гидролиза, что приводит к более полному раскрытию сультонового цикла с образованием соответствующих олефинсульфонатов (атака гидроксидного аниона на атом водорода) и гидроксиалкансульфонатов (атака гидроксидного аниона на атом углерода). При этом на производстве огромную роль играет время, необходимое для проведения анализа, что в свою очередь влияет на производительность предприятия.

Первые исследования по разработке методов определения сультонов в АПАВ датированы 70 – 80-ми годами прошлого столетия. Основное внимание было направлено на определение хлорсультонов и ненасыщенных сультонов, образующихся при отбеливании гипохлоритом в этоксильрованных алкилсульфатах.

В статье [4] описан способ определения насыщенных и ненасыщенных 1,3- и насыщенных 1,4-сультонов в алкилэтоксисульфатах (АЭС) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Однако этот метод требует выделения сультонов из АПАВ ионообменной обработкой и последующего концентрирования с применением тонкослойной хроматографии (ТСХ). Идентификацию сультонов проводят по времени их удерживания согласно справочным данным. Адекватный отклик получают при содержании сультонов 5 мкг, что соответствует 0,1 ppm в 50 г образца АЭС.

Существует метод [5] определения ненасыщенных 1,3-сультонов в АЭС с введением в качестве внутреннего стандарта известного коли-

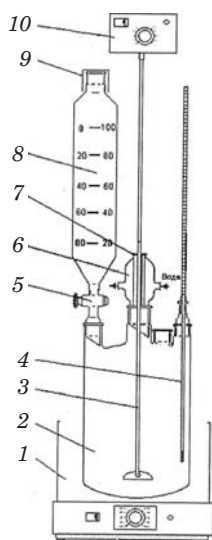


Рис. 1. Устройство (контактор) для сульфирования: 1 — колбонагреватель; 2 — колба для сульфирования; 3 — мешалка; 4 — термометр; 5 — тефлоновый кран; 6 — насадка с водяным охлаждением; 7 — муфта из тефлона; 8 — воронка для подачи олеума; 9 — стеклянный стаканчик; 10 — перемешивающее устройство

Fig. 1. Device (contactor) for sulfonation: 1 — heating mantle; 2 — flask for sulfonation; 3 — mixer; 4 — thermometer; 5 — Teflon tap; 6 — nozzle with water cooling; 7 — Teflon coupling; 8 — funnel for feeding oleum; 9 — glass cup; 10 — mixing device

чества ^{13}C -меченого сультона. Внутренний стандарт сультона синтезирован по методу [6]. Смесь АПАВ экстрагируют петролевым эфиром, полученный экстракт дегидрогалогенируют и концентрируют с помощью двухступенчатой ТСХ. Анализ проводят методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС) с переводом компонентов в триметилсилильные производные. В качестве силилирующего агента используют *N,O*-бис(триметилсилил)трифторацетамид (БСТФА). Недостатком метода является сложная пробоподготовка. Кроме того, при наличии примесей в образцах на хроматограмме наблюдаются посторонние пики с характеристиками разделения, идентичными внутреннему стандарту, что обуславливает необходимость дополнительных операций по разделению.

Метод определения [7] ненасыщенных 1,3-сультонов в АОС-На также требует концентрирования экстракта с помощью ВЭЖХ для последующего анализа методом ГХ/МС с ионизацией по отрицательным ионам или ГХ с пламенно-ионизационным детектором.

Газохроматографический метод определения тетрадекан-1,4-сультона (C_{14} δ -сультон) и комбинации 2-хлортетрадекан-1,3-сультона (C_{14} 2-хлор- γ -сультон) и 1-тетрадецен-1,3-сультона (C_{14} -ненасыщенный γ -сультон) в нейтральных маслах, выделенных из олефинсульфоната, требует предварительного фракционирования с применением колоночной хроматографии на силикагеле [8]. Образцы нейтрального масла разбавляют в гексане и вводят непосредственно в газовый хроматограф. Количественные данные получают путем сравнения с известными количествами соответствующих сультонов.

Вышеперечисленные методы зарубежных авторов затрудняют оперативность контроля на производстве, что связано со сложной пробопод-

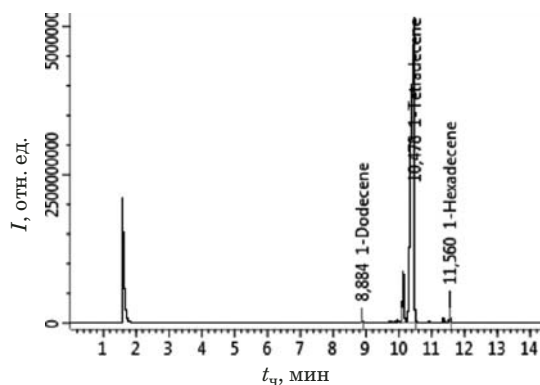


Рис. 2. Хроматограмма образца α -олефинов фракций C_{14} – C_{16} производства компании Shell в диэтиловом эфире

Fig. 2. Chromatogram of α -olefins of C_{14} – C_{16} fractions (the sample of Shell production) in diethyl ether

готовкой и необходимостью использования ряда дорогостоящих хроматографов.

Интерес представляла разработка и опробование метода ГХ/МС для определения δ -гексадекансультонов в жидких моющих средствах для посуды и α -олефинсульфонатах натрия, полученных на основе α -олефинов фракций C_{14} – C_{16} , позволяющего сократить время пробоподготовки и, не теряя чувствительности, получить результаты с пределом обнаружения 0,2 мг/кг.

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование. На установке (рис. 1) воспроизведен технологический процесс сульфирования, в результате которого образуются АОС-На из α -олефинов фракций C_{14} – C_{16} производства компании Shell и олеума по ТУ 6-09-3881 производства «Реахим».

Для идентификации пиков производных соединений, образующихся в процессе сульфирования, провели анализ исходного сырья и реакционной массы на стадии сульфирования до нейтрализации (рис. 2).

Диэтиловый эфир в качестве экстрагента и этиловый спирт (ректификат) в качестве растворителя применяли без дополнительной очистки.

Использовали коммерческие образцы АОС-На с массовой долей активного вещества 37–40 % и образцы, полученные в лабораторных условиях; дегидрирующий агент сульфат натрия (хч) производства «Реахим».

Внутренние стандарты сультонов являются коммерчески недоступными, что обуславливает необходимость их синтеза или выделения из АОС-На для проведения количественных расчетов. Существует ряд способов синтеза и извлечения сультонов с применением ТСХ. Однако для масс-спектрометрического определения в каче-

стве внутреннего стандарта может быть использовано другое вещество, если оно отвечает некоторым требованиям: оно должно быть чистым, не реагировать с растворителем и другими компонентами смеси и отсутствовать первоначально в анализируемом образце. На таком подходе основано широкое применение соединений, меченных изотопами D, ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O и т.д., особенно при анализе объектов окружающей среды [9].

Была изучена возможность использования в качестве внутреннего стандарта бутилацетата. При этом учитывали необходимость отсутствия перекрывания пиков стандарта и эфирорастворимых фракций АОС-На (несульфированные α -олефины и такие побочные продукты, как жирные спирты). Предварительно провели градуировку внутреннего стандарта.

В качестве объектов анализа были выбраны жидкие моющие средства для посуды различных производителей, содержащие в своем составе в качестве АПАВ АОС-На. Образцы были приобретены в розничной торговой сети г. Казани.

Анализ проводили с использованием хромато-масс-спектрометра «Кристалл 5000» (ЗАО «Хроматэк») с масс-спектрометрическим детектором и электронной ионизацией и капиллярной колонки CR-5ms 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм, с внутренним слоем 5 %-фенил-95 %-полисилфениленсилоксан, толщина пленки — 0,25 мкм. Для дистилляции применяли вакуумную установку. Идентификацию пиков проводили с помощью библиотеки масс-спектров NIST'17.

Подготовка образца. 30 г АОС-На (содержание активного вещества — 37 – 40 %) разбавляли смесью 30 мл этанола и 70 мл воды. Сультоны из полученной смеси трехкратно экстрагировали в делительной воронке порциями диэтилового эфира по 50 мл. Полученный экстракт дважды промывали водой (по 20 мл) и дегидратировали безводным сульфатом натрия. Экстракт фильтровали через беззольный фильтр и концентрировали в вакууме при температуре 30 °C до объема 1 мл.

Процедуру подготовки образца АОС-На применяли и к образцам ЖМС для посуды.

ГХ/МС анализ. К концентрату экстракта добавляли 0,1 мкл бутилацетата в качестве внутреннего стандарта. Содержание δ -гексадекансультона в АОС-На рассчитывали по внутреннему стандарту:

$$M = RF \frac{SM_{is}}{S_{is}},$$

где M — количество определяемого соединения в пробе; S — площадь пика определяемого соединения; RF — фактор отклика (response factor); M_{is} — количество введенного внутреннего стандарта; S_{is} — площадь пика внутреннего стандарта.

Режим работы прибора: термостат колонки 40 °C, 3 мин, 20 °C/мин, 250 °C, 0 мин. Температура испарителя — 250 °C; температура источника ионов — 200 °C; температура переходной линии — 250 °C; деление потока — 1:10; расход сбросной — 120 мл/мин, 1 мин, 10 мл/мин; поток газа (гелий) — 1,2 мл/мин; объем вводимой пробы — 1 мкл.

Обсуждение результатов

Определение сультонов в ЖМС для посуды, содержащих в своем составе АОС-На, и самого АПАВ является сложной аналитической задачей. Многокомпонентный состав матрицы затрудняет извлечение аналита. Применение метода ГХ/МС позволяет провести покомпонентный анализ сложной смеси, основываясь на времени удерживания, а также идентифицировать каждый компонент.

В настоящей работе изучено влияние на жидкостную экстракцию, основанную на диспергировании экстрагента в фазе спирт/вода, различных слабополярных и неполярных органических растворителей. В ходе подбора растворителя установлено, что наиболее полно аналит извлекается диэтиловым эфиром. Использование в случае данной анализируемой матрицы гексана и петролейного эфира, широко применяемых для выделения сультонов, не дало положительного результата. В процессе экстрагирования наблюдали сильное возрастание вязкости и отсутствие

Результаты расчета полноты извлечения аналита

Extraction recovery of AOS-Na

Образец АОС-На	Изменение оптической плотности экстракта при 440 нм	Содержание свободной щелочи (NaOH)	Процесс гидролиза
До экстракции	—	0,04 %	Содержание свободной щелочи перед гидролизом после добавления NaOH для поддержания pH — 0,15 %.
После 1-кратной экстракции	0,098	0,04 %	Содержание свободной щелочи после гидролиза — 0,14 %.
После 2-кратной экстракции	0,077	0,04 %	Вступившее в реакцию количество NaOH — 0,01 %
После 3-кратной экстракции	0,007	0,04 %	

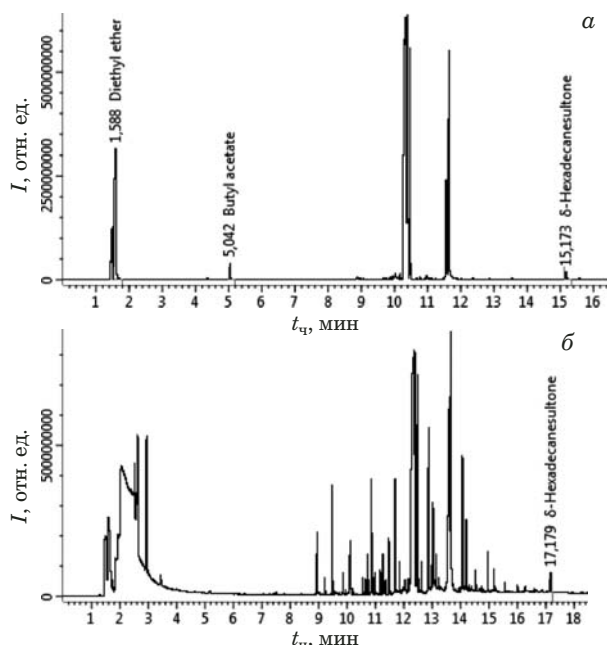


Рис. 3. Хромограммы образцов АОС-На (а) и ЖМС для посуды (б)

Fig. 3. Chromatograms of AOS-Na (a) and liquid dishwashing detergent (b)

разделения фаз. Контроль полноты извлечения аналита проводили с помощью реакции гидролиза проэкстрагированной смеси — превращения сультон в смесь гидроксиалкансульфоната и алкенсульфоната натрия. Предварительно титрованием определяли содержание свободной щелочи (NaOH), затем вносили расчетное количество NaOH для предотвращения отклонения pH во время гидролиза и повторно определяли содержание свободной щелочи. Гидролиз проводили в герметичном сосуде в течение 1 ч при температуре 150 °C при постоянном перемешивании. По содержанию свободной щелочи после гидролиза определяли количество NaOH, вступившее в реакцию, которое соответствует количеству гидролизованного вещества (сультон). Результаты примерного расчета полноты извлечения аналита представлены в таблице.

Сультон в ЖМС для посуды содержится на уровне концентраций порядка мкг/л, поэтому для увеличения чувствительности анализа необходимо их предварительно концентрировать. Во избежание термической деструкции концентрирование необходимо проводить при низких температурах под вакуумом.

При подборе внутреннего стандарта учитывали необходимое условие отсутствия перекрывающихся пиков стандарта и компонентов анализируемой смеси. Фактор отклика рассчитан по формуле и равен 0,95, что удовлетворяет требо-

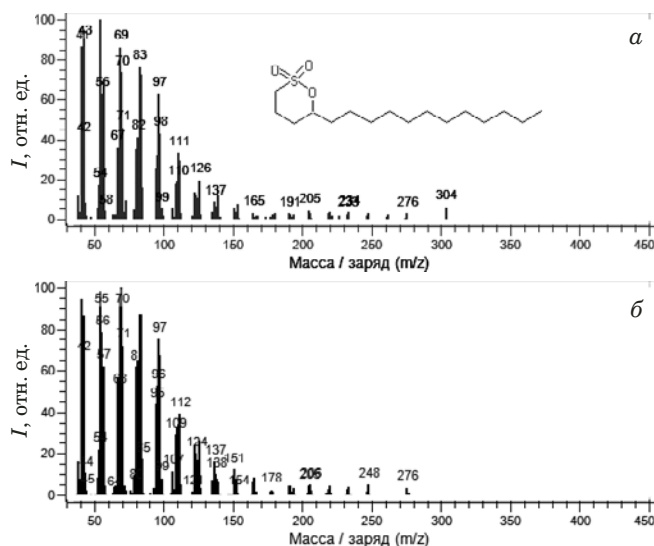


Рис. 4. Библиотечный (а) и полученный (б) масс-спектры δ-гексадекансультонa

Fig. 4. Mass spectra of δ-hexadecanesultone: a — data of Mass Spectrum Library (NIST); b — experimental results

ванию близости фактора отклика к единице для получения достоверных результатов:

$$RF = \frac{S_{is} M_x}{S_x M_{is}},$$

где RF — фактор отклика (response factor); M — количество соединения в стандартном растворе; S — интенсивность сигнала соединения, индекс «is» относится к внутреннему стандарту, а индекс x — к определяемому соединению.

Найдены условия хроматографирования, при которых происходит полное разделение компонентов анализируемых соединений, в том числе образцов ЖМС для посуды, представляющих собой многокомпонентную смесь сложного состава (рис. 3, 4).

Заключение

Таким образом, предложенный способ позволяет сократить время подготовки и получить приемлемые результаты, что, несомненно, является более эффективным подходом для производственных условий. Оперативность контроля дает возможность своевременно вносить корректировки в технологический процесс, что, в свою очередь, позволит выпускать продукцию соответствующего качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мубаракова Л. Р., Будников Г. К. Хроматографические методы в анализе продуктов бытовой химии и косметических средств на содержание ПАВ / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 5 – 13.

2. **Ланге К. Р.** Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. — СПб.: Профессия, 2004. — 240 с.
3. **Lepoittevin J.-P., Basketter D. A., Goossens A., Karlberg A.-T.** Allergic contact dermatitis: the molecular basis. — Berlin: Springer Science and Business Media, 1998. P. 186.
4. **Macmillan W. D., Wright H. V.** Determination of sultones in anionic surfactants / J. Am. Oil Chem. Soc. 1977. Vol. 54. N 4. P. 163 – 166.
5. **Connor D. S., Kowollik H.** Determination of 1-Alkene-1,3-sultones in Alkylethoxy Sulfates / J. Am. Oil Chem. Soc. 1976. Vol. 53. N 5. P. 182 – 185.
6. **Connor D. C., Ritz H. L., Ampulski R. S., et al.** Identification of certain sultones as the sensitizers in an Alkyl Ethoxy Sulfate / J. Lipid Sci. Technol. 1975. Vol. 77. N 1. P. 25 – 29.
7. **Matsutani S., Tsuchikane H., Sugiyama T., Nagai T.** Determination of 1-Alkene-1,3-sultones in Anionic surfactants by gas chromatography — mass spectrometry / J. Jpn. Oil Chem. Soc. 1986. Vol. 35. N 2. P. 80 – 84.
8. **Callahan J., Gildenberg L., Omelczenco N.** Gas chromatographic analysis for long chain sultones in olefin sulfonates / J. Am. Oil Chem. Soc. 1977. Vol. 54. N 9. P. 343 – 346.
9. **Лебедев А. Т.** Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 493 с.
- for the presence of surface active substances / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 5. P. 5 – 13 [in Russian].
2. **Lange K. R.** Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application. — St. Petersburg: Professiya, 2004. — 240 p. [in Russian].
3. **Lepoittevin J.-P., Basketter D. A., Goossens A., Karlberg A.-T.** Allergic contact dermatitis: the molecular basis. — Berlin: Springer Science and Business Media, 1998. P. 186.
4. **Macmillan W. D., Wright H. V.** Determination of sultones in anionic surfactants / J. Am. Oil Chem. Soc. 1977. Vol. 54. N 4. P. 163 – 166.
5. **Connor D. S., Kowollik H.** Determination of 1-Alkene-1,3-sultones in Alkylethoxy Sulfates / J. Am. Oil Chem. Soc. 1976. Vol. 53. N 5. P. 182 – 185.
6. **Connor D. C., Ritz H. L., Ampulski R. S., et al.** Identification of certain sultones as the sensitizers in an Alkyl Ethoxy Sulfate / J. Lipid Sci. Technol. 1975. Vol. 77. N 1. P. 25 – 29.
7. **Matsutani S., Tsuchikane H., Sugiyama T., Nagai T.** Determination of 1-Alkene-1,3-sultones in Anionic surfactants by gas chromatography — mass spectrometry / J. Jpn. Oil Chem. Soc. 1986. Vol. 35. N 2. P. 80 – 84.
8. **Callahan J., Gildenberg L., Omelczenco N.** Gas chromatographic analysis for long chain sultones in olefin sulfonates / J. Am. Oil Chem. Soc. 1977. Vol. 54. N 9. P. 343 – 346.
9. **Lebedev A. T.** Mass spectrometry in organic chemistry. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2003. — 493 p. [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-22-27>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

© **Екатерина Николаевна Аликина,**
Эдуард Владимирович Погорельцев*

Пермский государственный национальный исследовательский университет; Россия, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15;

*e-mail: pogorelcev1995@gmail.com

*Статья поступила 25 декабря 2018 г. Поступила после доработки 30 апреля 2019 г.
Принята к публикации 29 мая 2019 г.*

Исследована возможность определения ароматических аминов методом капиллярного электрофореза с использованием прибора «Капель-105М». Вследствие высокой токсичности ароматические амины относят к группе приоритетных загрязнителей окружающей среды, содержание которых в атмосфере и водах различных типов не должно превышать ПДК. Поэтому актуальной задачей являются совершенствование и оптимизация инструментальных методов определения аминов, что позволяет минимизировать пробоподготовку, уменьшить время анализа, повысить точность определения, а также автоматизировать анализ. Разработан способ разделения и определения ароматических аминов (анилин, бензидин, 2-аминофенол, 1- и 2-нафтиламины, 2,6-диаминопиридин) методом капиллярного электрофореза с использованием прибора «Капель-105М» с УФ-детектором. Установлены оптимальные условия определения ароматических аминов (длина волны, давление, время ввода пробы, напряжение), выявлен наиболее подходящий рабочий электролит. Показано влияние природы и концентрации рабочего электролита на определение аминов. Разработанный способ характеризуется хорошей воспроизводимостью, точностью, селективностью определения, отсутствием мешающего влияния основы пробы сточных вод. Разработанный способ определения ароматических аминов проверен при анализе модельных растворов и реальных образцов сточной воды, правильность подтверждена методом «введено – найдено». При прямом спектрофотометрическом детектировании ($\lambda = 215$ нм) пределы обнаружения составили 0,1 мг/дм³ для 1- и 2-нафтиламинов, 0,5 мг/дм³ — для анилина, 2-аминофенола и бензидина и 1,0 мг/дм³ — для 2,6-диаминопиридина.

Ключевые слова: ароматические амины; капиллярный электрофорез, сточные воды, нафтиламин.

DETERMINATION OF AROMATIC AMINES IN WASTEWATER BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

© **Ekaterina N. Alikina, Eduard V. Pogorelcev***

Perm State University, 15, Bukireva ul., Perm, 614990 Russia; *e-mail: pogorelcev1995@gmail.com

Received December 25, 2018. Revised April 30, 2019. Accepted May 29, 2019.

The possibility of aromatic amine determination using capillary electrophoresis on a “KAPEL-105M” device is studied. Due to their high toxicity, aromatic amines are rated as top-priority environmental pollutants and their content in the atmosphere and water in no way should not exceed MAC. Therefore, improvement and optimization of the instrumental methods of their determination, which can shorten the sample preparation, reduce analysis time, increase accuracy of determination, and also enable automation of analysis becomes an urgent goal of the study. A method for the separation and determination of aromatic amines (aniline, benzidine, 2-aminophenol, 1- and 2-naphthylamines, 2,6-diaminopyridine) by capillary electrophoresis on a “KAPEL-105M” device with a UV detector was developed. We have specified optimal conditions for the determination of aromatic amines (wavelength, pressure, time of sample introduction, voltage) and selected the most suitable electrolyte. The effect of the nature and concentration of the electrolyte on the determination of amines was analyzed. The developed method exhibited good reproducibility, accuracy, selectivity of determination, and the absence of the interfering influence of the basis of the wastewater sample. The developed method for determination of the aromatic amines was tested on model solutions and real samples of waste water, whereas the correctness of the procedure was proved in spike tests. Direct spectrophotometric detection ($\lambda = 215$ nm) revealed the following detection limits: 0.1 mg/dm³ for 1- and 2-naphthylamines, 0.5 mg/dm³ for aniline, 2-aminophenol and benzidine, and 1.0 mg/dm³ — for 2,6-diaminopyridine.

Keywords: aromatic amines; capillary electrophoresis, wastewater, naphthylamine.

Введение

Объекты окружающей среды содержат большое количество органических соединений как антропогенного, так и природного происхождения, многие из которых проявляют высокую канцерогенность и мутагенность, устойчивы к химическому и биологическому разложению и способны накапливаться в живых организмах [1]. Одними из них являются ароматические амины (АА). Вследствие высокой токсичности ароматические амины относят к группе приоритетных загрязнителей окружающей среды, содержание которых в атмосфере и водах различных типов не должно превышать ПДК.

1-Нафтиламин имеет важное значение для синтеза азокрасителей, производства аминао-нафталинсульфокислот, 1-нафтола, некоторых гербицидов и пигментов [1]. Нарушение технологических процессов в текстильной промышленности или в химических производствах, недостаточная очистка сточных вод предприятий приводят к загрязнению этим веществом объектов окружающей среды. Другой источник его поступления — метаболизм пестицидов, используемых в сельском хозяйстве, например нафталама, в результате чего 1-нафтиламин накапливается в почвах, откуда попадает либо в воду природных водоемов, либо в воздушную среду вследствие ветровой эрозии почвы. Кроме того, 1-нафтиламин содержится в выбросах автотранспорта и металлургических производств. 2-Нафтиламин очень токсичен для людей и теплокровных животных и оказывает канцерогенное действие на человека. Бензидин содержится в сточных водах производств красителей, предприятий органического синтеза. 2,6-Диаминопиридин используют в синтезе лекарственных препаратов, а также применяют при различных биохимических исследованиях в медицине и т.д. Анилин содержится в сточных водах производств красителей, лаков и красок, пластмасс, капролактама, бензола, аммиака, предприятий газификации угля, органического синтеза и др. Аминофенолы содержатся в сточных водах предприятий органического синтеза, синтетического каучука, анилинокрасочных и химико-фармацевтических производств.

Таким образом, источников и путей поступления ароматических аминов в окружающую среду — огромное количество. Многие ароматические амины оказывают канцерогенное, мутагенное действие на живые организмы. Поэтому актуальной задачей являются совершенствование и оптимизация инструментальных методов определения этих соединений, что позволяет минимизировать пробоподготовку, уменьшить время анализа, повысить точность определения, а также автоматизировать анализ.

Описаны различные способы определения ароматических аминов: титриметрические [2], спектрофотометрические [3], электрохимические [4], хроматографические [5, 6], электрофоретические [7 – 9]. Титриметрические методы определения являются неселективными, кроме этого, часто требуется использование неводных органических растворителей. Для спектрофотометрического определения необходимо проведение реакции азосочетания. В процессе образования азосоединений ароматический амин может быть использован в качестве диазо- или азосоставляющей и, следовательно, возможны два варианта определения. Следует отметить, что спектрофотометрический метод также является неселективным. Хроматографические методы определения аминов селективны и высокочувствительны: методом газовой хроматографии при правильном выборе колонки, детектора и условий разделения можно определить любые ароматические амины, которые испаряются без разложения или с воспроизводимым разложением. Мешающие определению вещества можно предварительно удалить с помощью жидкостно-жидкостной экстракции, жидкостной хроматографии, тонкослойной хроматографии или какого-либо другого метода. Метод жидкостной хроматографии пригоден для определения термически нестойких, нелетучих и очень полярных ароматических аминов. В последние годы ароматические амины все чаще определяют методами капиллярного зонного электрофореза и электрокинетической мицеллярной хроматографии. В большинстве случаев используют спектрофотометрическое детектирование в УФ-области [7], а также флуоресцентный [8] и амперометрический детекторы [9]. В качестве фоновых электролитов при определении ароматических аминов применяют фосфатный, боратный и ацетатный буферные растворы. Эти методы отличаются селективностью и относительной простотой.

Цель данной работы — разработка экспрессного, достаточно чувствительного и не требующего длительной пробоподготовки способа определения ароматических аминов в сточных водах методом капиллярного электрофореза (КЭ) с использованием прибора «Капель-105М». Метод капиллярного электрофореза относится к простым, экспрессным методам анализа и обладает определенными преимуществами: 1) он более экономичен в плане инструментального оснащения и расходных материалов по сравнению с методом ВЭЖХ; 2) метод более прост и эффективен по сравнению со спектрофотометрическим методом, так как позволяет селективно определять ароматические амины из одной пробы.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Растворы ароматических аминов (1-нафтиламина, 2-нафтиламина, анилина, бензидина, 2-аминофенола (чистота — 98 %), 2,6-диаминопиридина (чистота — 98 %) с концентрацией 1,00 г/дм³ готовили растворением навески в деионизированной воде. Разбавленные растворы индивидуальных компонентов и их смесей готовили последовательным разбавлением в день проведения эксперимента. Растворы хранили в герметичных стеклянных виалах.

Раствор ортофосфорной кислоты H₃PO₄ (чда) с концентрацией 1 моль/дм³ готовили последовательным растворением концентрированного раствора в деионизированной воде. Раствор лимонной кислоты (чда) с концентрацией 1 моль/дм³ готовили растворением точной навески в деионизированной воде. Растворы кислот стандартизировали по стандартному раствору гидроксида натрия.

Фосфатный фоновый электролит с концентрациями 0,010 и 0,005 моль/дм³ готовили методом последовательного разбавления раствора ортофосфорной кислоты. Разбавленный раствор тщательно перемешивали и фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр. Значение pH раствора равно 2,3. Цитратный фоновый электролит с концентрацией 0,010 моль/дм³ готовили методом последовательного разбавления раствора лимонной кислоты. Разбавленный раствор тщательно перемешивали и фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр. Значение pH раствора равно 2,5. Перед использованием фоновые электролиты дегазировали центрифугированием в течение 5 мин при скорости вращения 5000 мин⁻¹.

Оборудование. Для определения ароматических аминов использовали прибор капиллярного электрофореза «Капель-105М» («Люмэкс», Россия) при положительной полярности рабочего напряжения. Разделение ароматических аминов проводили на немодифицированных кварцевых капиллярах с внутренним диаметром 75 мкм (эффективная длина капилляра — 50 см, общая — 60 см). Электрофореграммы регистрировали при помощи программного пакета Эльфоран/Elforun (Россия). Значение pH измеряли с помощью иономера/pH-метра ИПЛ-101 (НПП «СЕМИКО», Россия) с комбинированным стеклянным электродом ЭСК 10601/7. Для взвешивания использовали аналитические весы AF модели AF-R220CE (Shinko Denshi Co., Ltd., Япония).

Выбор начальных условий. Разделение веществ в методе капиллярного электрофореза происходит за счет различий в электрофоретической подвижности, которая зависит от заряда и ионного радиуса. Исследуемые ароматические

амины представляют собой слабые органические основания, в кислой среде они практически полностью существуют в форме катионов. Можно предположить, что отличие в размерах образующихся ионов обеспечит достаточное различие в подвижности ионов. Таким образом, для достижения необходимых параметров разделения можно варьировать состав ведущего электролита.

Ведущий электролит должен удовлетворять нескольким обязательным условиям. Во-первых, он должен быть кислым, так как амины определяют в виде катионов, существующих только в кислых средах. Во-вторых, ведущий электролит не должен содержать вещество, с помощью которого можно обратить направление электроосмотического потока (ЭОП), так как в противном случае ЭОП, направленный к аноду, резко замедлит, а во многих случаях сделает невозможной электромиграцию катионов к детектору. Кроме того, он должен обладать необходимыми для детектирования оптическими свойствами, желательно — иметь значения проводимости и теплопроводности, позволяющие проводить эффективную электромиграцию в условиях высокого значения напряжения. Этим условиям, в частности, удовлетворяют растворы фосфорной или лимонной кислот, которые не поглощают на выбранной длине волны.

Для детектирования веществ использовали УФ-детектор и метод прямого детектирования как более простой и универсальный. Для нахождения оптимальных условий детектирования измеряли оптическую плотность раствора, выходящего из капилляра, в диапазоне длин волн 190 – 250 нм. Для регистрации электрофореграмм длину волны выбирали таким образом, чтобы она соответствовала максимуму или находилась вблизи него, а интенсивность фонового сигнала при этом значении λ была минимальной. Оптимальное значение длины волны оказалось равным 215 нм.

Таким образом, в качестве начальных условий для разделения и определения компонентов смеси были выбраны следующие: фосфатный ведущий электролит (0,010 М раствор H₃PO₄, pH 2,3) длина волны λ = 215 нм, напряжение — +20 кВ (катодный режим), температура — 20 °С, ввод пробы — гидродинамический 600 мбар · с (30 с при давлении 20 мбар). В качестве рабочего капилляра был выбран немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 75 мкм (эффективная длина капилляра — 50 см, общая — 60 см).

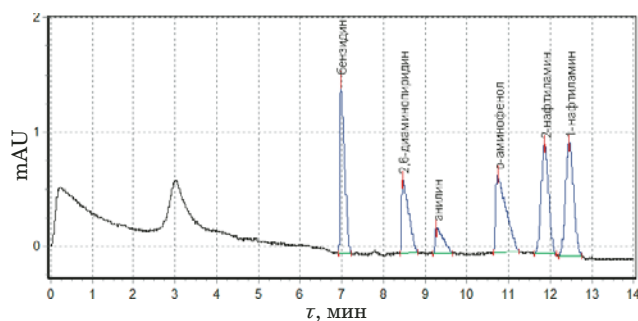


Рис. 1. Электрофореграмма смеси ароматических аминов (концентрации бензидина, 2,6-диаминопиридина, анилина, 2-аминофенола — 5 мг/дм³, 1- и 2-нафтиламина — 0,1 мг/дм³)

Fig. 1. Electrophoregram of the mixture of aromatic amines (concentrations of benzidine, 2,6-diaminopyridine, aniline, and 2-aminophenol — 5 mg/dm³, 1- and 2-naphthylamine — 0.1 mg/dm³)

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена электрофореграмма смеси ароматических аминов, зарегистрированная в указанных оптимальных условиях: видно, что все компоненты смеси полностью разделены. Методом добавок было доказано положение каждого амина на электрофореграмме. В оптимальных условиях базовая линия имеет ровный вид, без заметных «шумов», соседние пики разрешены. Форма пика несимметрична: передний край оказался крутым, а задний — размытым. Это связано с тем, что зона растворенного вещества характеризуется меньшей подвижностью (чем фоновый электролит, используемый при анализе).

В табл. 1 приведены полученные характеристики, свидетельствующие о возможности селективного разделения компонентов смеси.

Оптимизация объема вводимой пробы, концентрации раствора ведущего электролита. Выбранные условия позволили провести селективное разделение компонентов смеси. Для даль-

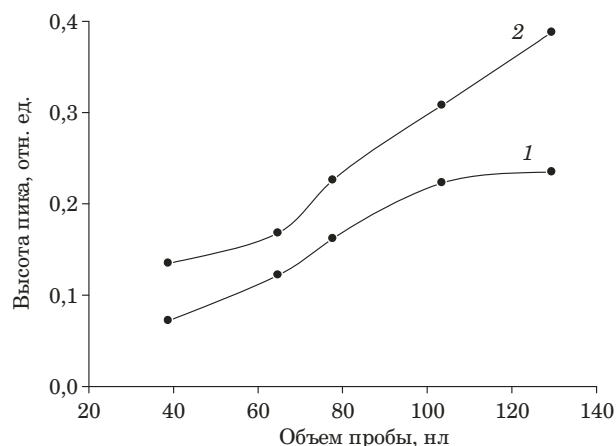


Рис. 2. Зависимость высоты пика от объема пробы для фосфатного фоновго электролита при разных его концентрациях: 1 — 0,005; 2 — 0,010 моль/дм³ H₃PO₄

Fig. 2. Dependence of peak height on the sample volume for different concentrations of phosphate electrolyte: 1 — 0.005; 2 — 0.010 mol/dm³ H₃PO₄

нейшей оптимизации способа определения варьировали состав и концентрацию ведущего электролита и параметры ввода пробы (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что повышение объема вводимой пробы закономерно увеличивает высоту пика на электрофореграмме, а это, в свою очередь, увеличивает чувствительность анализа. Следует также отметить, что повышение концентрации фоновго электролита увеличивает время выхода компонентов смеси, что менее выгодно для электрофоретического определения.

При замене фосфатного фоновго электролита цитратным было обнаружено уменьшение высоты пика при тех же значениях концентрации ФЭ и объема вводимой пробы (рис. 3). Так как на отклик детектора не влияют оптические характеристики ФЭ, возможно, это связано с различием значений pH этих растворов, что, в свою очередь сказывается на диссоциации определяемых веществ. Таким образом, в качестве фоновго электролита выбрали раствор ортофосфорной кисло-

Таблица 1. Характеристики разделения исследуемых соединений ($n = 5$; $P = 95\%$)

Table 1. Characteristics of separation of the studied compounds ($n = 5$; $P = 95\%$)

Соединение	pK_a (pK_{a1}/pK_{a2})	Фоновый электролит			
		Фосфорная кислота (0,0050 моль/дм ³)		Лимонная кислота (0,010 моль/дм ³)	
		Время миграции иона τ_i , мин	Общая подвижность $\mu_{общ,i} \cdot 10^8$, м ² /(В · с)	Время миграции иона τ_i , мин	Общая подвижность $\mu_{общ,i} \cdot 10^8$, м ² /(В · с)
Бензидин	4,97/3,75	6,96 ± 0,09	3,59	6,30 ± 0,12	3,92
2,6-Диаминопиридин	4,78	8,33 ± 0,09	2,96	7,27 ± 0,22	3,36
Анилин	4,72	9,00 ± 0,16	2,70	7,87 ± 0,20	3,14
2-Аминофенол	4,29	10,35 ± 0,16	2,34	8,99 ± 0,26	2,77
2-Нафтиламин	4,14	11,27 ± 0,15	2,10	9,85 ± 0,10	2,52
1-Нафтиламин	3,96	11,64 ± 0,12	2,00	10,32 ± 0,15	2,40

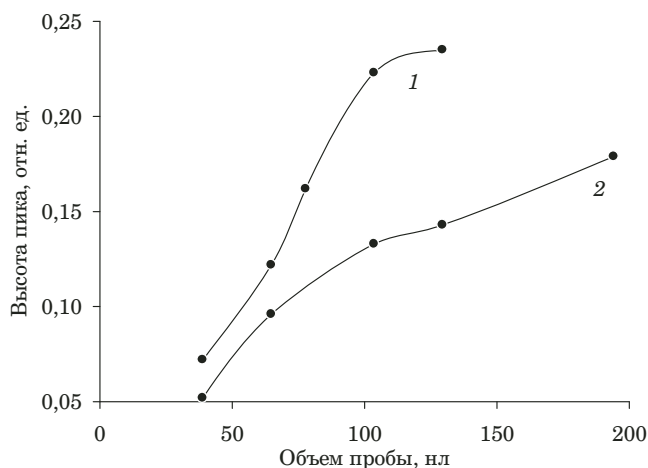


Рис. 3. Зависимость высоты пика от объема пробы для разных фоновых электролитов (0,010 моль/дм³): 1 — фосфатный; 2 — цитратный ФЭ

Fig. 3. Dependence of peak height on the sample volume for different electrolytes (0.010 mol/dm³): 1 — phosphate electrolyte; 2 — citrate electrolyte

ты с концентрацией 0,005 моль/дм³, применение которого обеспечивает ровную базовую линию, наименьшее время выхода компонентов смеси, а также высокие значения коэффициента разделения пиков $R_{n,n+1}$. Цитратный фоновый электролит может быть применен для определения высоких концентраций АА порядка 50 мг/дм³.

Построение градуировочных зависимостей. В выбранных условиях были построены градуировочные графики для определения ароматических аминов. Экспериментальным путем были установлены диапазоны определяемых концентраций, определены метрологические характеристики (табл. 2). Расчеты выполнены в программной среде R (версия 3.5.1), с использованием функции “lm” из пакета “stats” и функции “lod” из пакета “chemCal”.

Изучение мешающего влияния матрицы и проверка правильности разработанного способа. Предложенный способ определения АА был

Таблица 2. Метрологические характеристики разработанного способа электрофоретического определения ароматических аминов

Table 2. Metrological characteristics of the developed procedure for determination of aromatic amines

Аналит	Уравнение градуировочного графика	r^2	Предел обнаружения, мг/дм ³	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	s_r
0,005 моль/дм³ фосфатный ФЭ					
Бензидин	$S = 25,7C$	0,998	1,1	0,500 – 10,0	6,5
2,6-Диаминопиридин	$S = 14,4C$	0,999	0,51	1,00 – 10,0	2,2
Анилин	$S = 7,71C$	0,999	0,99	0,500 – 10,0	4,6
2-Аминофенол	$S = 21,5C$	0,999	1,3	0,500 – 12,0	4,7
2-Нафтиламин	$S = 274C - 12,8$	0,999	0,067	0,100 – 1,00	2,8
1-Нафтиламин	$S = 296C$	0,988	0,11	0,100 – 1,00	6,6
0,010 моль/дм³ цитратный ФЭ					
Бензидин	$S = 10,2C$	0,999	1,1	1,00 – 25,0	2,0
2,6-Диаминопиридин	$S = 4,78C$	0,999	2,4	3,00 – 50,0	2,1
Анилин	$S = 1,85C$	0,999	1,9	6,00 – 50,0	1,6
2-Аминофенол	$S = 5,17C$	0,998	5,6	2,00 – 50,0	5,0
2-Нафтиламин	$S = 46,8C$	0,999	0,56	1,00 – 10,0	2,4
1-Нафтиламин	$S = 57,3C$	0,999	0,090	1,00 – 10,0	0,4

Таблица 3. Результаты проверки правильности разработанного способа методом «введено – найдено» ($n = 3$; $P = 95\%$)

Table 3. Validation of the developed method in the spike tests ($n = 3$; $P = 95\%$)

Аналит	Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	
		Водопроводная вода	Сточная вода
Бензидин	5,00	$5,10 \pm 0,19$	$4,97 \pm 0,23$
2,6-Диаминопиридин	1,00	$1,05 \pm 0,20$	$1,11 \pm 0,25$
Анилин	2,00	$2,12 \pm 0,19$	$1,98 \pm 0,22$
2-Аминофенол	5,06	$5,11 \pm 0,08$	$5,14 \pm 0,10$
2-Нафтиламин	0,200	$0,214 \pm 0,033$	$0,206 \pm 0,045$
1-Нафтиламин	0,420	$0,425 \pm 0,025$	$0,422 \pm 0,028$

опробован при анализе растворов смесей анализируемых веществ в реальных пробах сточной воды (проверка правильности методом «введено – найдено», табл. 3).

В пробах водопроводной и сточной воды были обнаружены ионы NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , а также некоторые органические вещества, например, $\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что на разделение и площади пиков ароматических аминов не влияют неорганические ионы и органические вещества, мешающее влияние основы пробы практически не проявляется при определении компонентов на уровне 2 – 20 мг/дм³. Мешающее влияние оказывают ПАВ (кПАВ — модифицируют поверхность капилляра и обращают ЭОП, аПАВ — мигрируют к аноду, т.е. против ЭОП, замедляя его).

Заключение

Таким образом, был разработан и апробирован на образцах сточной воды экспрессный и простой способ определения ароматических аминов методом капиллярного электрофореза с прямым спектрофотометрическим детектированием. Показано, что предложенный способ может быть применен в широком диапазоне концентраций АА в сточных водах в присутствии как органических веществ, так и неорганических ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: справ. — Л.: Химия, 1982. — 216 с.
2. Денеш И. Титрование в неводных средах. Пер. с англ. под ред. И. П. Белецкой. — М.: Мир, 1971. — 412 с.
3. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. — М.: Книга по требованию, 2012. — 342 с.
4. Назаров В. А., Андрончик К. А., Егоров В. В. Комплексообразование катионов аминов с краун-эфирами в мембранах ионселективных электродов и его влияние на потенциометрическую селективность / Вестн. БГУ. Сер. 2. 2013. № 2. С. 12 – 18.

5. Müller L., Fattore E., Benfenati E. Determination of aromatic amines by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry in water samples / J. Chromatogr. A. 1997. Vol. 791. P. 221 – 230.
6. Зуй Н. К. Методы определения ароматических аминов в окружающей среде / Геология, география и глобальная энергия. 2011. Т. 41. № 2. С. 190 – 198.
7. Каменцев М. Я., Москвин Л. Н., Малинина Ю. и др. Определение алкиламинов в водных средах методом капиллярного электрофореза / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 9. С. 951 – 955.
8. Yan Sun, Liyun Liang, Xiaoyin Zhao, et al. Determination of aromatic amines in water samples by capillary electrophoresis with amperometric detection / Water Res. 2009. N 43. P. 41 – 46.
9. Asthana A., Bosea D., Durgbanshia A., et al. Determination of aromatic amines in water samples by capillary electrophoresis with electrochemical and fluorescence detection / J. Chromatogr. A. 2000. N 895. P. 197 – 203.

REFERENCES

1. Grushko Ya. M. Toxic organic compounds in industrial wastewater: a handbook. — Leningrad: Khimiya, 1982. — 216 p. [in Russian].
2. Gyenes I. Titration in non-aqueous media. — Budapest: Akademiai Kiado, 1967. — 461 p.
3. Korenman I. M. Photometric analysis. Methods for determination of organic compounds. — Moscow: Kniga po trebovaniyu, 2012. — 342 p. [in Russian].
4. Nazarov V. A., Andronchik K. A., Yegorov V. V. Complexation of amines cations with crown ethers in membranes of ion selective electrodes and its influence on the potentiometric selectivity / Vestnik BGU. Ser. 2. 2013. N 2. P. 12 – 18 [in Russian].
5. Müller L., Fattore E., Benfenati E. Determination of aromatic amines by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry in water samples / J. Chromatogr. A. 1997. Vol. 791. P. 221 – 230.
6. Zuy N. K. Methods for determination of aromatic amines in the environment / Geol. Geogr. Global. Energiya. 2011. Vol. 41. N 2. P. 190 – 198 [in Russian].
7. Kamentsev M. Ya., Moskvina L. N., Malinina Yu., et al. Determination of alkylamines in aqueous media by capillary electrophoresis / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 9. P. 912 – 916.
8. Yan Sun, Liyun Liang, Xiaoyin Zhao, et al. Determination of aromatic amines in water samples by capillary electrophoresis with amperometric detection / Water Res. 2009. N 43. P. 41 – 46.
9. Asthana A., Bosea D., Durgbanshia A., et al. Determination of aromatic amines in water samples by capillary electrophoresis with electrochemical and fluorescence detection / J. Chromatogr. A. 2000. N 895. P. 197 – 203.

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-28-35>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЕВО-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ В-1461 И В-1469

© Алексей Алексеевич Скупов^{1*}, Алексей Владимирович Щербаков²,
Светлана Викторовна Сбитнева¹, Ева Александровна Лукина¹

¹ ВИАМ, Москва, Россия; *e-mail: weld_lab@viam.ru

² Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия.

*Статья поступила 30 июля 2018 г. Поступила после доработки 22 февраля 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Известно, что применение присадочного материала, легированного редкоземельными металлами (РЗМ), повышает механические свойства сварных соединений высокопрочных алюминиево-литиевых сплавов по сравнению с использованием серийного присадочного материала. Представлены результаты исследования влияния состава легированных присадочных материалов марок Св1209 и Св1221 и режима термообработки на механические свойства и структуру сварных соединений высокопрочных алюминиево-литиевых сплавов В-1461 и В-1469. Показано, что присадочные материалы, легированные РЗМ, в сочетании с полной термической обработкой (закалка + искусственное старение), проведенной после сварки, обеспечивают рост прочностных характеристик сварного соединения до уровня прочности основного материала при достаточно высоких показателях пластичности и ударной вязкости. Металлографические исследования сварных соединений после термической обработки показали, что благодаря легированию присадочного материала РЗМ для центра сварного шва характерна мелкозернистая структура. Выделения упрочняющих фаз в сварных соединениях исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что в околошовной зоне сплава В-1469 присутствуют выделения $Al_3(Sc, Zr)$ округлой формы и мелкодисперсная δ' -фаза, выделившаяся в процессе охлаждения сварного соединения. Вместе с тем искусственное старение после сварки приводит к выделению медесодержащих Ω' - и θ' -фаз. Для сплава В-1461 после закалки и искусственного старения сварного соединения в зоне термического влияния зафиксировано увеличение размеров выделений упрочняющих T_1' -, S' -, θ' -фаз и плотности их распределения в объеме зерна. Таким образом, подогрев при сварке ведет к неравномерному выделению фаз, а дополнительное искусственное старение усугубляет неравномерность распада посредством частичного растворения одних фаз и укрупнения других.

Ключевые слова: присадочные материалы; сварка; алюминий-литиевые сплавы; редкоземельные металлы; термообработка.

STUDY OF THE HEAT TREATMENT EFFECT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES WELDED JOINTS OF ALUMINUM-LITHIUM ALLOYS V-1461 AND V-1469

© Aleksey A. Skupov^{1*}, Aleksey V. Scherbakov², Svetlana V. Sbitneva¹, Eva A. Lukina¹

¹ All-Russian scientific research institute of aviation materials, Moscow, Russia; *e-mail: weld_lab@viam.ru

² National Research University "MPEI", Moscow, Russia.

Received July 30, 2018. Revised February 22, 2019. Accepted February 25, 2019.

The use of rare earth elements for alloying of aluminum alloys is a promising direction nowadays — filler materials doped with rare earth metals (REM) improve the mechanical properties of welded joints of high-strength aluminum-lithium alloys compared to serial filler material. The results of studying the effect of the composition of alloyed filler materials Sv1209 and Sv1221 and heat treatment mode on the mechanical properties and structure of welded joints of high-strength aluminum-lithium alloys B-1461 and B-1469 are presented. It is shown that the use of filler materials alloyed with rare earth metals in combination with full heat treatment (quenching and artificial aging) carried out after welding provide an increase in the strength characteristics of the welded joint to the level of strength of the base material with sufficiently high ductility and toughness. Metallographic study of welded joints after heat treatment revealed a fine-grained structure in the center of welds attributed to alloying of the filler with REM. Transmission electron microscopy is used to study precipitated hardening phases in welded joints. The round-shaped phase $Al_3(Sc, Zr)$ and a fine δ' -phase precipitated upon cooling of the welded joint are present in weld adjacent zone of V-1469 alloy. At the same time, artificial aging after welding results in formation of copper-containing Ω' - and θ' -phases. Quenching and artificial aging of the welded joint resulted in an increase in the size of precipitated hardening Ti_2 -, S' -, θ' -phases and density of their distribution in the grain volume in the heat-affected zone of V-1461 alloy. Thus, heating upon welding leads to uneven phase precipitation, whereas additional artificial aging aggravates the non-uniformity of decomposition through partial dissolution of some phases and coarsening of the other.

Keywords: filler materials; welding; aluminum-lithium alloys; rare-earth metals; heat treatment.

Введение

Применение редкоземельных металлов (РЗМ) в металлургическом производстве основано на том, что при их взаимодействии с кислородом, серой, азотом, водородом происходит очистка расплава за счет образования прочных тугоплавких соединений. РЗМ обладают также модифицирующим действием, позволяя уменьшать размер зерна, при введении их незначительных количеств [1 – 5].

Исследования сварных соединений высокопрочных алюминий-литиевых сплавов, выполненных с применением серийных присадочных материалов, показали, что для них характерно значительное снижение прочностных характеристик (до 50 %) по сравнению со свариваемыми сплавами, обусловленное действием термического цикла сварки [6 – 8]. Применение присадочных материалов, легированных РЗМ, и термической обработки (ТО), напротив, повышает прочность сварных соединений (до 0,76 и выше от прочности сплавов) [9 – 12].

Цель работы — исследование влияния ТО на структуру и механические свойства сварных соединений высокопрочных алюминий-литиевых сплавов B-1461 и B-1469, выполненных аргоно-

дуговой сваркой с присадочными материалами марок Св1209 и Св1221, легированными РЗМ.

Материалы и методы

Исследовали листовые полуфабрикаты сплавов B-1461 и B-1469 [13, 14] толщиной 2,5 и 1,8 мм соответственно в состоянии после полной (закалка + искусственное старение) термической обработки. Автоматическую аргонодуговую сварку (ААрДС) осуществляли на установке Fronius. В качестве присадочного материала использовали алюминийевые проволоки марок Св1209 и Св1221 [15]. Составы сплавов и присадочных материалов приведены в табл. 1.

Микроструктуру сварных соединений исследовали на инвертированном оптическом микроскопе Leica DM IRM с программно-аппаратным комплексом обработки изображения Image Expert Pro3x. Электронно-микроскопический анализ выделений упрочняющих фаз проводили с помощью просвечивающих электронных микроскопов JEM200CX и Tescan G2 F20 при ускоряющем напряжении 160 и 200 кВ. Локальный химический состав фазовых составляющих определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с применением энергодисперсионного спектрометра X-Max80T. Образцы для электронной

Таблица 1. Химические составы сплавов B-1461, B-1469 и присадочных материалов Св1209, Св1221 (% масс.)

Table 1. Chemical composition of alloys V-1461, V-1469 and filler material Sv1209, Sv1221 (% wt.)

Материал	Al	Cu	Mn	Mg	Li	Sc	Ti	Zr	Hf	Nd	Dy	Zn	Ag
B-1461	Осн.	2,5 – 3,5	0,01 – 0,6	0,01 – 0,6	1,5 – 1,95	0,01 – 0,15	—	0,05 – 0,15	—	—	—	0,2 – 0,8	—
B-1469	Осн.	3,2 – 4,5	0,003 – 0,5	0,01 – 0,5	1,0 – 1,7	0,02 – 0,28	—	0,04 – 0,20	—	—	—	—	0,15 – 1,5
Св1209	Осн.	5,5 – 6,5	0,2 – 0,3	—	—	0,2 – 0,5	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2	0,1 – 0,4	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2	0,05 – 0,15	0,6 – 1
Св1221	Осн.	9 – 11	0,2 – 0,3	—	—	0,2 – 0,5	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2	0,1 – 0,4	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2	0,05 – 0,15	0,6 – 1

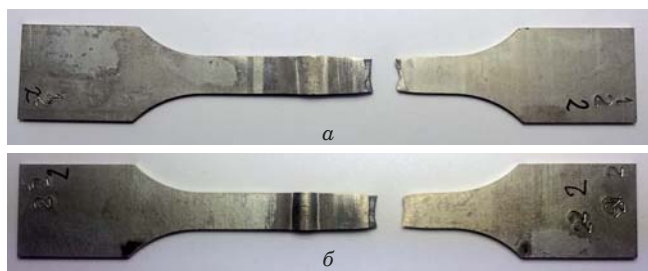


Рис. 1. Образцы сварных соединений сплава В-1469 с присадками Св1209 (а) и Св1221 (б) после испытаний на кратковременную прочность при растяжении

Fig. 1. Welded joints of alloy V-1469 with filler material Sv1209 (a) and Sv1221 (b) after testing for short-term tensile strength

микроскопии вырезали на электроэрозионном станке с последующим механическим утонением до 100 мкм и струйной электрополировкой в кислотно-спиртовом электролите, охлажденном до минус 38 °С на установке TENUPOL-5. Термическую обработку осуществляли по двум схемам: 1) закалка + искусственное старение; 2) искусственное старение.

Результаты и их обсуждение

Механические характеристики сварных соединений определяли по стандартным методикам [16]. Сварные соединения испытывали на кратковременную прочность при растяжении (σ_B), ударную вязкость с U-образным надрезом (КCU) и статический изгиб (α). Результаты приведены в табл. 2.

Видно, что искусственное старение после сварки не приводит к повышению механических свойств. Полная же термическая обработка обеспечивает рост прочностных характеристик сварного соединения до уровня прочности основного

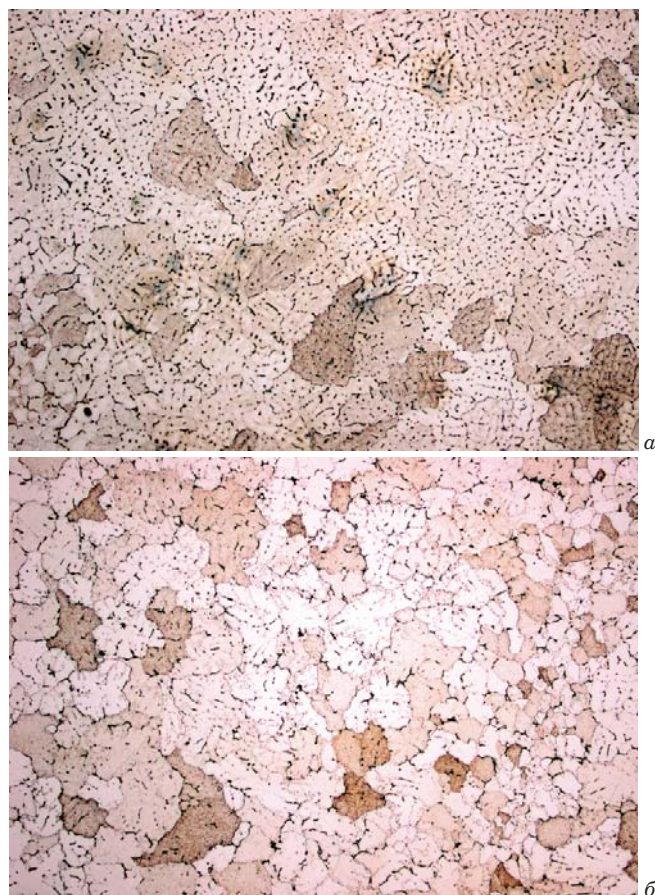


Рис. 2. Микроструктура центра сварного шва сплавов В-1469 после закалки и искусственного старения (а) и В-1461 после искусственного старения (б) (присадка — Св1209, $\times 200$)

Fig. 2. Microstructure of the weld center of alloys V-1469 after hardening and artificial aging (a) and V-1461 after artificial aging (b) ($\times 200$, filler material Sv1209)

материала при незначительном снижении пластичности и ударной вязкости (по сравнению с соединениями без ТО).

Таблица 2. Механические характеристики сварных соединений сплавов В-1461 и В-1469

Table 2. Mechanical properties of welded joints of alloys V-1461, V-1469

Сплав	Присадка	Вид ТО после сварки	$\sigma_{в.св.}$, МПа	ККУ, кДж/м ²	α , град.
В-1461	Св1209	Без ТО	420	190	65
		Искусственное старение	415	200	70
		Закалка + искусственное старение	535	195	60
	Св1221	Без ТО	415	160	50
		Искусственное старение	430	160	50
		Закалка + искусственное старение	520	130	50
В-1469	Св1209	Без ТО	410	195	95
		Искусственное старение	430	180	70
		Закалка + искусственное старение	495	145	60
	Св1221	Без ТО	415	170	85
		Искусственное старение	425	160	60
		Закалка + искусственное старение	500	105	55

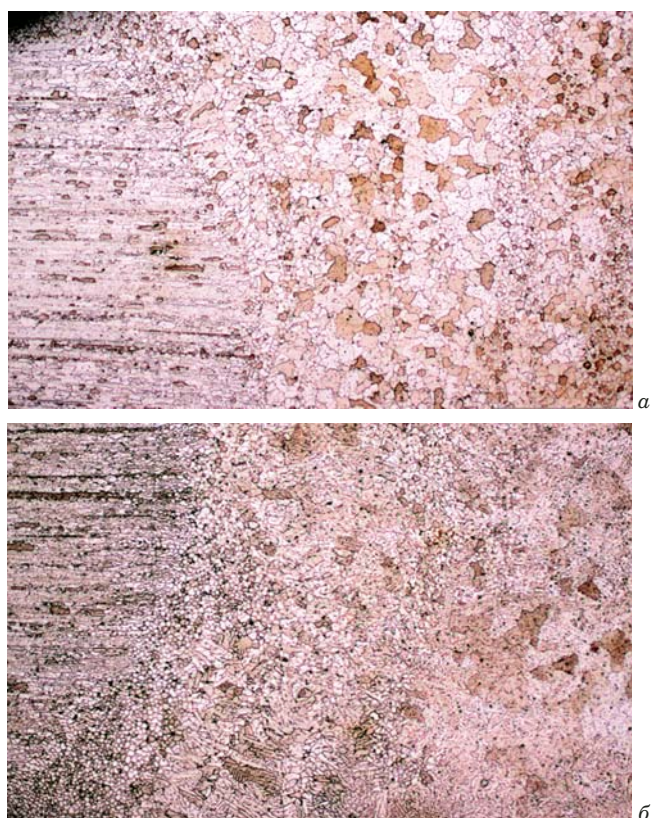


Рис. 3. Микроструктура переходной зоны сварного соединения сплавов В-1469 после искусственного старения (а) и В-1461 после закалки и искусственного старения (б) (присадка — Св1209, $\times 50$)

Fig. 3. Microstructure of the transition zone of welded joint of alloys V-1469 after artificial aging (a) and V-1461 after hardening and artificial aging (b) ($\times 50$, filler material Sv1209)

Отметим, что разрушение сварных соединений сплава В-1469 с обеими присадками после закалки и искусственного старения происходит на расстоянии 10 – 15 мм от линии сплавления (рис. 1). Отсюда можно заключить, что уменьшение прочности вызвано разупрочнением полуфабриката после повторной ТО [17] и не связано с действием сварочного термического цикла.

Результаты металлографических исследований соединений после ТО свидетельствуют, что благодаря легированию присадочного материала РЗМ для центра сварного шва характерна мелкозернистая структура (рис. 2).

Вместе с тем переходная зона сварных соединений имеет равноосную структуру и ободок мелкого рекристаллизованного зерна (рис. 3). В зоне сплавления происходит оплавление границ зерен, что сопровождается их заметным утолщением. Граничные участки (одно-два зерна от линии сплавления) обогащаются медью, а основной объем зерна — обедняется.

Выделения упрочняющих фаз исследовали методами просвечивающей электронной микро-

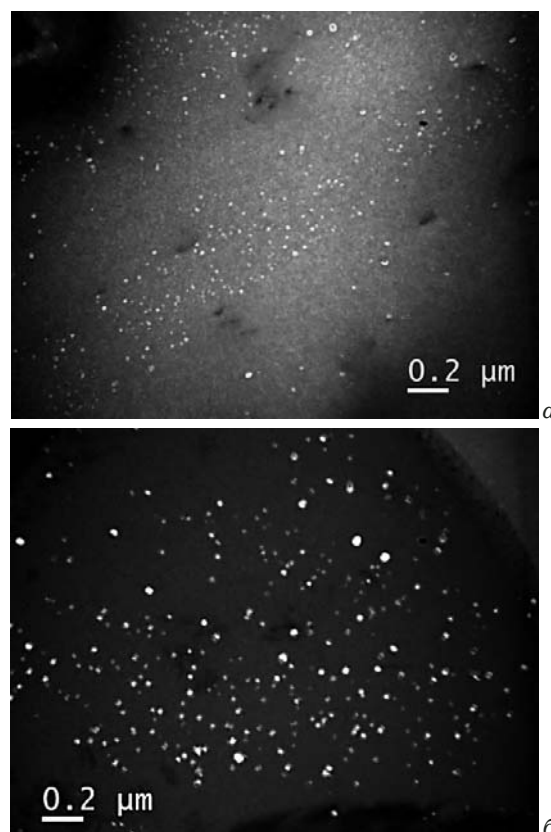


Рис. 4. Выделения в зоне термического влияния сварного соединения сплава В-1469 без ТО после сварки (а) и после искусственного старения (б) (присадка — Св1209)

Fig. 4. Isolation in the zone of thermal influence of the welded joint of alloy V-1469 without heat treatment after welding (a) and after artificial aging (b) (filler material Sv1209)

скопии. Образцы вырезали из центральной зоны шва и области термического влияния в непосредственной близости от линии сплавления.

Установили, что околошовная зона сварных соединений из сплава В-1469 имеет частично рекристаллизованную структуру, типичную для листов сплава [18]. В состоянии «после сварки» в структуре сплава присутствуют выделения $Al_3(Sc, Zr)$ округлой формы и мелкодисперсная δ' -фаза, выделившаяся в процессе охлаждения сварного соединения. После искусственного старения сплава В-1469 выделений мелкодисперсной δ' -фазы в структуре не наблюдали (рис. 4).

Однако искусственное старение после сварки ведет к появлению медесодержащих Ω' - и θ' -фаз, характер и интенсивность выделения которых взаимосвязаны. При этом частицы упрочняющей Ω' -фазы, представляющие собой пластины, выделяются преимущественно гетерогенно на дислокациях, образующих субграницы, не затрагивая объем субзерен. Частицы θ' -фазы выделяются неравномерно, но преимущественно гомогенно, местами образуя скопления повышенной плотности вблизи субграниц (рис. 5).

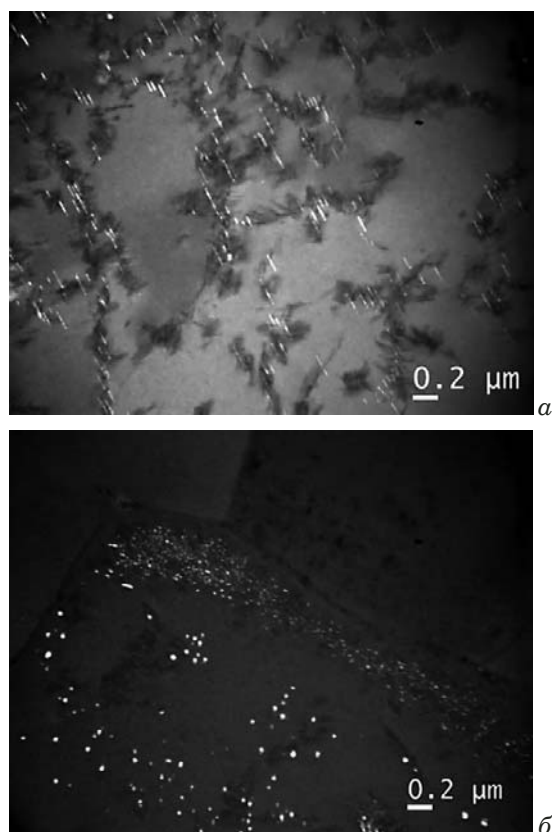


Рис. 5. Выделения упрочняющих Ω' - (а) и θ' -фаз (б) в зоне термического влияния сварного соединения сплава В-1469 после искусственного старения (присадка — Св1209)

Fig. 5. Isolation of strengthening phases Ω' - (a) and θ' - (b) in the zone of thermal influence of welded joint of alloy V-1469 after artificial aging (filler material Sv1209)

Структура центральной зоны шва (рис. 6) сварных соединений представляет собой участки, разделенные прослойками фазы на основе Cu. Здесь также присутствуют округлые включения, имеющие в своем составе Mg и Cu в меньшем, чем в прослойках, количестве. Оба типа включений содержат небольшое количество Dy. Кроме того, в состав прослоек входят Nd и Sc. Таким образом, РЗМ в литой структуре шва наблюдаются в составе соединений, содержащих Cu и Mg. В твердом растворе выраженных флуктуаций по составу не фиксировали.

После закалки и искусственного старения в структуре шва образуются крупные рекристаллизованные зерна, на которых выделения-прослойки формируют структуру, подобную структуре незакаленного материала (рис. 7). Прослойки содержат Cu, Mg и Sc, а отдельные округлые частицы — Dy и Nd. В объеме рекристаллизованных зерен наблюдается выделение частиц стержнеобразной формы (θ' -фаза), в состав которых входят преимущественно Cu и Sc. Такие частицы распределены неравномерно, их плотность увеличивается вблизи границ.

Структура околошовной зоны преимущественно нерекристаллизованная с выраженной разноразмерностью. При сварке зона нагревается, что активизирует процессы растворения мелких, роста и коагуляции крупных фаз.

После сварки происходит дисперсный распад с образованием θ' - и δ' -фаз (рис. 8). При этом границы и субграницы не декорированы выделе-

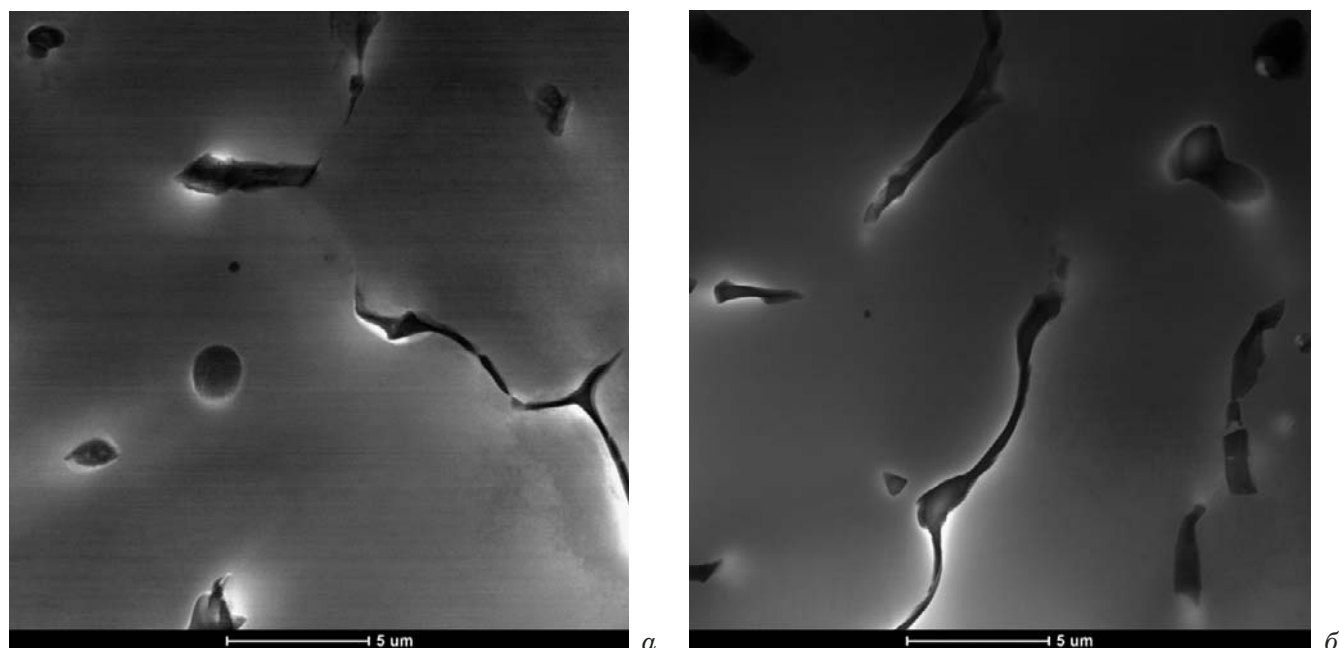


Рис. 6. Структура центральной зоны шва сварного соединения сплава В-1461 с присадками Св1221 (а) и Св1209 (б) без ТО после сварки

Fig. 6. Central zone microstructure of weld joint of alloy V-1461 without heat treatment after welding: a, b — filler material Sv1221 and Sv1209

ниями крупных фаз, не наблюдается интенсивного выделения T_1' -фазы [19, 20].

Дополнительное старение после сварки приводит к укрупнению δ' -фазы и наиболее полному распаду пересыщенного твердого раствора с образованием θ' -фазы (рис. 9), а оставшееся пересыщение по меди — к неравномерному выделению T_1' -фазы. Распад пересыщенного твердого раствора (при большой плотности θ' -фазы) носит не интенсивный и преимущественно гетерогенный (по субграницам) характер. Присутствуют отдельные дислокации, декорированные S' -фазой, и наблюдается выделение стержней дисперсной S' -фазы в объеме зерна.

После закалки и искусственного старения в зоне термического влияния размеры выделений упрочняющих T_1' -, S' - и θ' -фаз и плотность их распределения в объеме зерна увеличиваются. Подогрев при сварке приводит к неравномерному выделению фаз, а дополнительное искусственное старение усугубляет неравномерность распада посредством частичного растворения одних фаз и укрупнения других.

Заключение

Применение присадочных материалов, легированных РЗМ, для сварки высокопрочных алю-

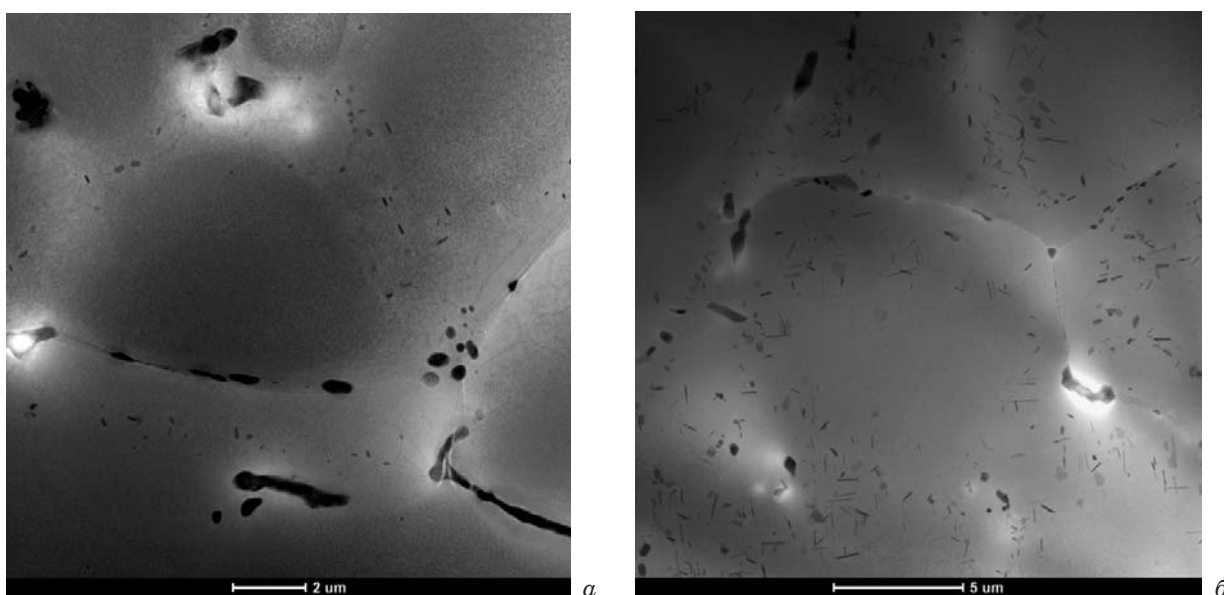


Рис. 7. Структура зоны шва сварного соединения сплава В-1469 с присадками Св1221 (а) и Св1209 (б) после закалки и искусственного старения

Fig. 7. Microstructure of the welded joint zone of alloy V-1461 after quenching and artificial aging; *a, b* — filler material Sv1221 and Sv1209

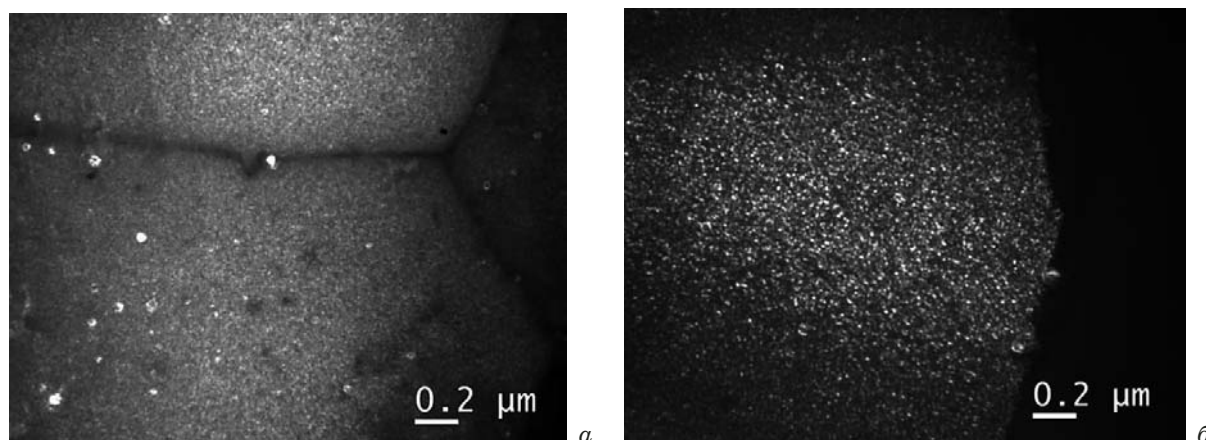


Рис. 8. Выделения δ' -фазы в зоне термического влияния сварного соединения сплава В-1461 без ТО после сварки (а) и после искусственного старения (б) (присадка — Св1209)

Fig. 8. Isolation of phase δ' in the zone of thermal influence of the welded joint of ally V-1461 without heat treatment after welding (*a*) and after artificial aging (*b*) (filler material Sv1209)

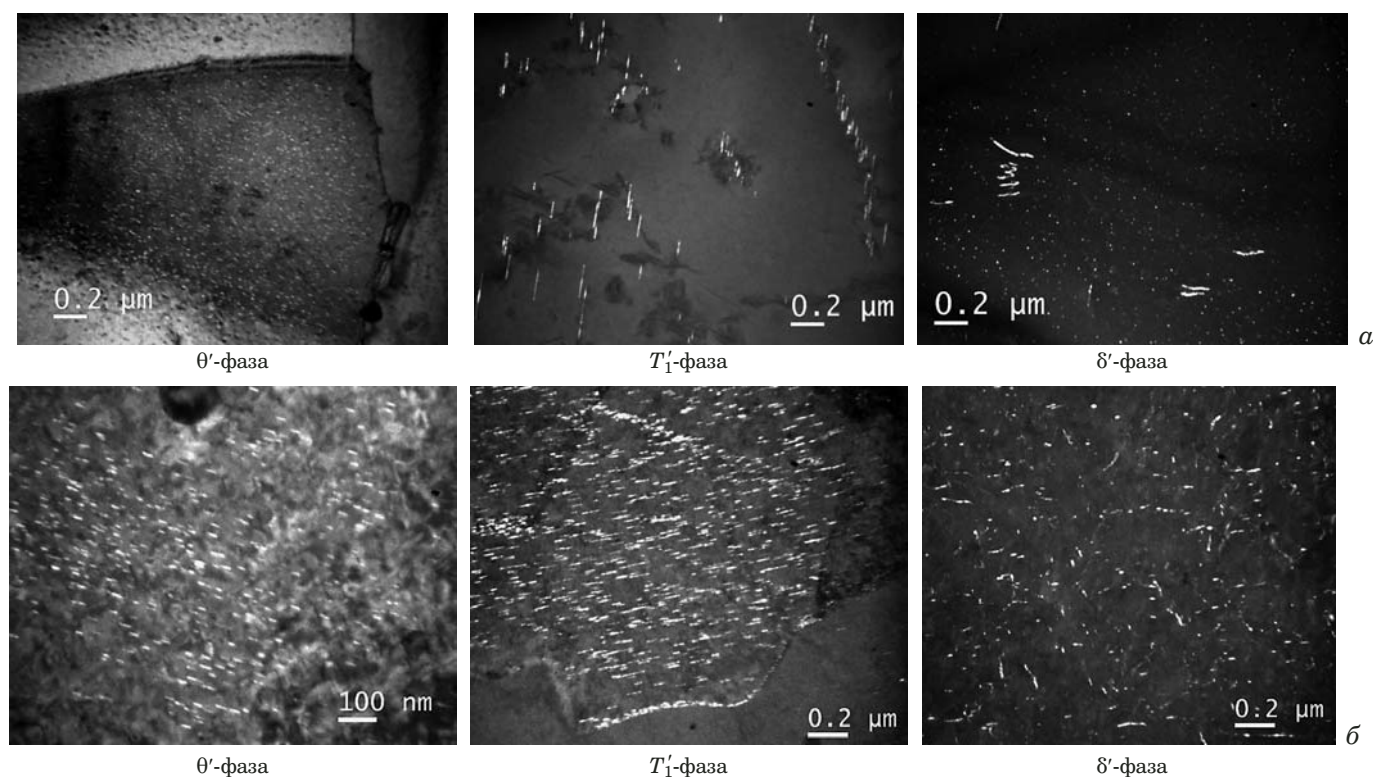


Рис. 9. Выделения θ' -, T_1' - и δ' -фаз в зоне термического влияния сварного соединения сплава В-1461 после искусственного старения (а) и после закалки и старения (б) (присадка — Св1209)

Fig. 9. Isolation of phases θ' , T_1' , and δ' (a) in the zone of thermal influence of welded joint of alloy В-1461 after artificial aging and quenching and aging (b) (filler material Sv1209)

миниево-литиевых сплавов В-1461 и В-1469 в сочетании с полной термической обработкой обеспечивает повышение прочностных характеристик сварного соединения до уровня прочности основного материала при достаточно высоких показателях пластичности и ударной вязкости. Рост прочности достигается за счет выделения в материале соединения упрочняющих δ' -, T_1' -, θ' -, Ω' -фаз. Термообработку (закалка + искусственное старение) сварных соединений следует осуществлять по стандартным режимам, рекомендованным для данных сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Вершков А. В. Редкие металлы и редкоземельные элементы — материалы современных и будущих высоких технологий / *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № S2. С. 3 – 10.
2. Скупов А. А., Иода Е. Н., Пантелеев М. Д. Новые присадочные материалы для сварки высокопрочных алюминий-литиевых сплавов / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-тех. журн.* 2016. № 9. Ст. 04. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 30.05.2018).
3. Филатов Ю. А. Работы ВИАМ по деформируемым алюминиевым сплавам системы Al – Mg – Sc. История создания, структура, опыт применения, проблемы и перспективы / *Технология легких сплавов*. 2017. № 3. С. 7 – 25.
4. Скупов А. А., Пантелеев М. Д., Иода Е. Н., Мовенко Д. А. Эффективность применения редкоземельных металлов для легирования присадочных материалов / *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 3. С. 14 – 19.
5. Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б. Редкоземельные металлы. — М.: Металлургия, 1987. — 232 с.
6. Грушко О. Е., Овсянников Б. В., Овчинников В. В. Алюминиево-литиевые сплавы: металлургия, сварка, металловедение. — М.: Наука, 2014. — 296 с.
7. Махин И. Д., Николаев В. В., Петровичев П. С. Исследование свариваемости сплавов В-1469 и 01570С с использованием электронно-лучевой сварки применительно к конструкции перспективного пилотируемого корабля / *Космическая техника и технология*. 2014. № 4(7). С. 68 – 75.
8. Рязанцев В. И. Сварные конструкции из алюминиевых сплавов с литием / *Авиационная промышленность*. 2005. № 2. С. 32 – 41.
9. Лукин В. И., Скупов А. А., Иода Е. Н. и др. Разработка присадочных материалов для сварки высокопрочных алюминий-литиевых сплавов / *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2017. № 7. С. 24 – 30.
10. Каблов Е. Н., Лукин В. И., Антипов В. В. и др. Эффективность применения присадочных материалов при лазерной сварке высокопрочных алюминий-литиевых сплавов / *Сварочное производство*. 2016. № 10. С. 17 – 21.
11. Лукин В. И., Иода Е. Н., Пантелеев М. Д. и др. Влияние термической обработки на характеристики сварных соединений высокопрочных алюминий-литиевых сплавов / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-тех. журн.* 2015. № 4. Ст. 06. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.05.2018).
12. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 7 – 17.
13. Пат. 2163940 РФ, МПК С22 С21/12. Сплав на основе алюминия и изделие, выполненное из него / Фридляндер И. Н., Каблов Е. Н., Колобнев Н. И., Хохлатова Л. Б., Самохвалов С. В., Воробьев А. А., Петраковский С. А.; заявитель и патентооб-

- ладатель Всероссийский НИИ авиационных материалов. — № 99117392/02; заявл. 09.08.1999; опублик. 10.03.2001.
14. Пат. 2237098 РФ, МПК C22 C21/14. Сплав на основе алюминия и изделие, выполненное из него / Фридляндер И. Н., Каблов Е. Н., Грушко О. Е., Боровских С. Н., Иванова Л. А.; заявитель и патентообладатель Всероссийский НИИ авиационных материалов. — № 2003123027/02; заявл. 24.07.2003; опублик. 27.09.2004. Бюл. № 6.
 15. Пат. 2604084 РФ, МПК B23 K35/28. Присадочный сплав на основе алюминия, легированный редкоземельными металлами / Каблов Е. Н., Лукин В. И., Иода Е. Н., Свиридов А. В., Пантелеев М. Д., Скупов А. А.; заявитель и патентообладатель Всероссийский НИИ авиационных материалов. — № 2015137405/02; заявл. 02.09.2015; опублик. 10.12.2016. Бюл. № 34.
 16. ГОСТ 6996–66. Сварные соединения. Методы определения механических свойств. — М.: Стандартинформ, 2005. — 44 с.
 17. Аннин Б. Д., Фомин В. М., Карпов Е. В. и др. Комплексное исследование лазерной сварки высокопрочного сплава В-1469 / Авиационные материалы и технологии. 2016. № 3. С. 9 – 16.
 18. Алексеев А. А., Лукина Е. А., Ключкова Ю. Ю. Кристаллическая структура сверхтонких пластинчатых выделений / Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. № 6. С. 527 – 533.
 19. Лукина Е. А., Алексеев А. А., Хохлатова Л. Б. и др. Закономерности формирования основных упрочняющих фаз в сплавах В-1424 системы Al – Mg – Li – Zn и В-1461 системы Al – Cu – Li – Zn – Mg / Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. № 9(699). С. 12 – 17.
 20. Каблов Е. Н., Лукина Е. А., Сбитнева С. В. и др. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов / Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 7 – 17.
 7. Makhin I. D., Nikolaev V. V., Petrovichev P. S. Study of weldability of alloys V-1469 and 01570C using electron-beam welding as applied to the advanced manned spacecraft structure / Kosm. Tekhn. Tekhnol. 2014. N 4(7). P. 68 – 75 [in Russian].
 8. Ryazantsev V. I. Welded constructions of aluminium-lithium alloys / Aviats. Promyshl. 2005. N 2. P. 32 – 41 [in Russian].
 9. Lukin V. I., Skupov A. A., Ioda E. N., et al. Development of filler materials to weld high-strength aluminium-lithium alloys / Vse Mater. Entsikloped. Sprav. N 7. P. 24 – 30 [in Russian].
 10. Kablov E. N., Lukin V. I., Antipov V. V., et al. Efficiency of using filler materials in laser welding of high-strength aluminium-lithium alloys / Svar. Proizv. 2016. N 10. P. 17 – 21 [in Russian].
 11. Lukin V. I., Ioda E. N., Panteleev M. D., et al. Heat treatment influence on characteristics of welding joints of high-strength aluminium-lithium alloys / Tr. VIAM. Elektron. Nauch.-Tekh. Zh. 2015. N 4. Article 06. <http://www.viam-works.ru> (accessed 30.05.2018) [in Russian].
 12. Kablov E. N. The strategic direction of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030 / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 7 – 17 [in Russian].
 13. RF Pat. 2163940. MPK C22 C21/12. Aluminium-based alloy and product made from the same / Fridlyander I. N., Kablov E. N., Kolobnev N. I., Khokhlatova L. B., Samokhvalov S. V., Vorob'ev A. A., Petrakovskii S. A.; applicant and owner All-Russian scientific research institute of aviation materials. — N 99117392; appl. 09.08.1999; publ. 10.03.2001 [in Russian].
 14. RF Pat. 2237098. MPK C22 C21/14. Aluminium-based alloy and product made from the same / Fridlyander I. N., Kablov E. N., Grushko O. E., Borovskikh S. N., Ivanova L. A.; applicant and owner All-Russian scientific research institute of aviation materials. — N 20030123027; appl. 24.07.2003; publ. 27.09.2004. Byull. N 6 [in Russian].
 15. RF Pat. 2604084. MPK B23 K35/28. Aluminium-based filler material, alloyed with rare-earth metals / Kablov E. N., Lukin V. I., Ioda E. N., Sviridov A. V., Panteleev M. D., Skupov A. A.; applicant and owner All-Russian scientific research institute of aviation materials. — N 2015137405; appl. 02.09.2015; publ. 10.12.2016. Byull. N 34.
 16. State Standard GOST 6996–66. Welded joints. Methods for determining mechanical properties. — Moscow: Standartinform, 2005. — 44 p. [in Russian].
 17. Annin B. D., Fomin V. M., Karpov E. V., et al. Complex research of laser welding of high-strength alloy V-1469 / Aviats. Mater. Tekhnol. 2016. N 3. P. 9 – 16 [in Russian].
 18. Alekseev A. A., Lukina E. A., Klochkova Yu. Yu. Crystal structure of ultrathin lamellar precipitates / Fiz. Met. Metalloved. 2013. Vol. 114. N 6. P. 527 – 533 [in Russian].
 19. Lukina E. A., Alekseev A. A., Khokhlatova L. B., et al. Regular features of formation of main hardening phases in alloys V-1424 of the Al – Mg – Li – Zn system and V-1461 of the Al – Cu – Li – Zn – Mg system / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2013. N 9(699). P. 12 – 17 [in Russian].
 20. Kablov E. N., Lukina E. A., Sbitneva S. V., et al. Formation of metastable phases during solid solution decomposition in the process of artificial ageing of aluminium alloys / Tekhnol. Legk. Splavov. 2016. N 3. P. 7 – 17 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-36-40>

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЯ СТАЛЕМЕДНОЙ ПРОВОЛОКИ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ «НАМОРАЖИВАНИЯ»

© Владимир Иванович Кадошников¹, Екатерина Владимировна Куликова¹, Марина Викторовна Андросенко¹, Роман Рафаэлевич Дема¹, Сергей Павлович Нефедьев¹, Олег Рафикович Латыпов^{1*}, Екатерина Федоровна Романенко²

¹ Магнитогорский государственный технический университет имени Г. И. Носова; Россия, 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина 38; *e-mail: latolegraf@list.ru

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»; Россия, 119049, Москва, Ленинский пр. 4.

*Статья поступила 9 ноября 2018 г. Поступила после доработки 18 апреля 2019 г.
Принята к публикации 23 апреля 2019 г.*

Представлены результаты исследования структуры покрытий, полученных методом «намораживания» с предварительной подготовкой поверхности, включающей нанесение подслоя способом плакирования гибким инструментом (ПГИ) (вращающейся цилиндрической металлической щеткой). Влияние технологических параметров на качество формируемого покрытия исследовали, анализируя структуру границы раздела системы сталь — медь и микротвердости медного слоя и стального сердечника. Упругонапряженные состояния в приповерхностном слое сердечника и в медном покрытии оценивали методом рентгеновской тензометрии способом наклонной съемки. Влияние подслоя из таких материалов, как медь, латунь, олово, оловяносвинцовый сплав, на сцепление основного медного покрытия с сердечником после «намораживания» исследовали с помощью адгезиметра. Также провели фрактографический анализ разрушенных поверхностей покрытий. Приведены данные по распределению металлов в приграничных зонах соединения сталь — медь. Структуру зон на наличие интерметаллидов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Camscan и рентгеноспектрального микроанализатора Link exL. Разработанная методика нанесения покрытия методом «намораживания» с предварительным нанесением подслоя способом ПГИ относительно проста и малоэнергоемка. Она позволяет исключить экологически вредные и затратные гальванические операции.

Ключевые слова: биметалл; сталемедная проволока; нанесение покрытия; плакирование; поверхность.

STUDY OF THE STRUCTURE OF COATING OF THE COPPER-CLAD STEEL WIRE OBTAINED BY “FREEZING-OUT” METHOD

© Vladimir I. Kadoshnikov¹, Ekaterina V. Kulikova¹, Marina V. Androsenko¹, Roman R. Dema¹, Sergei P. Nefedev¹, Oleg R. Latupov^{1*}, Ekaterina F. Romanenko²

¹ Nosov State Technical University; pr. Lenina 38, Magnitogorsk, 455000, Russia; *e-mail: latolegraf@list.ru

² National University of Science and Technology “MISIS”, Leninsky pr. 4, Moscow, 119049, Russia

Received November 9, 2018. Revised April 18, 2019. Accepted April 23, 2019.

The results of studying the structure of the coating obtained by “freezing-out” method with a preliminary surface preparation including application of the underlayer or precoat by cladding with a flexible tool (CFT) are presented. The CFT procedure consists in coating with a rotating cylindrical metal brush. The developed technology of coating using “freezing-out” with the preliminary application of the precoat makes it possible to exclude harmful and labor-consuming galvanic operations. The effect of technological parameters on the quality of CFT-formed coating, i.e., the structure of the interface between the steel-copper system and data of durometric measurements of the microhardness of the copper layer and the steel core were analyzed. Elastic-stress states in the surface layer of the core and in the copper coating were determined using X-ray tensometry by the method of oblique survey. The effect of the underlayer of various materials (copper, brass, tin, tin-lead alloy) on the adhesion of the main copper coating to the core after “freezing-out” copper was studied using an adhesimeter. A fractographic analysis of the destroyed coating surfaces was also carried out. The distribution of metals in the border zones of the steel-copper compound is determined. Camscan scanning electron microscope and X-ray microanalyzer Link exL are used to examine the zone structure for the presence of intermetallic compounds. The developed “freezing-out” pro-

cedure with a preliminary application of the undercoat by CFT method is environmentally friendly, easy to use and low-power-consuming technology.

Keywords: bimetal; steel-copper wire; coating; cladding; surface.

Введение

Биметаллическая сталемедная проволока широко применяется во многих отраслях промышленности [1]. Ее производят металлургическим способом, методами оборачивания стального сердечника медной лентой с последующей прокаткой в роликовых калибрах, гальванического осаждения и др. Один из существенных недостатков формируемого при этом покрытия на проволоке — сравнительно невысокая прочность сцепления медного слоя с поверхностью.

Цель работы — исследование структуры покрытия сталемедной проволоки, полученного методом «намораживания», с учетом нанесения тонкого подслоя способом плакирования гибким инструментом (ПГИ).

Методика и оборудование

Исследовали покрытия биметаллической проволоки, произведенной путем пропускания сердечника через расплав меди. Суть метода заключается в следующем. При кратковременном контакте сердечника с расплавом меди на поверхности первого образуется медный слой, который при остывании кристаллизуется. Поэтому такой способ условно назвали методом «намораживания» [2, 3].

Схема линии производства биметаллической проволоки (рис. 1) включает участки (стадии производства): 1) размотка; 2) подготовка поверхности сердечника под покрытие; 3) нанесение покрытия; 4) смотка сердечника с покрытием.

Один из основных факторов, влияющих на силу сцепления покрытия с сердечником, — качество подготовки поверхности сердечника [4–6]. В нашем случае поверхность готовили путем обработки вращающимися металлическими щетками (метод ПГИ) с одновременным формированием на ней тонкого слоя предварительного покрытия (подслоя). Нанесение подслоя необходимо для улучшения процесса соединения медной оболочки с сердечником при изготовлении биметаллической проволоки методом «намораживания». Принципиальная схема подготовки поверхности сердечника приведена на рис. 2 [7–12]. Метод ПГИ относится к термомеханическим способам модификации поверхности на финишной стадии обработки изделия.

Результаты и их обсуждение

Исследование медного подслоя, нанесенного способом ПГИ. На поверхность сердечника (про-

волоки) из стали марки 70 наносили покрытие (подслой) металлической щеткой. В качестве материала покрытия применяли медь марки М1.

Структура сформированного покрытия приведена на рис. 3. Видно, что по всей длине сердечника формируется равное по толщине предварительное покрытие толщиной 10–15 мкм. Металлографическим анализом внутренние границы в структуре предварительного покрытия не выявили.

Микротвердости сердечника и подслоя определяли дюрометрическим методом.

Микротвердость подслоя в зависимости от режима обработки составила 140–270 HV_{200} . При его нанесении на «мягких» режимах обработки

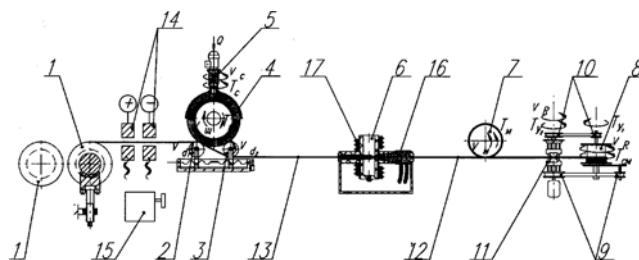
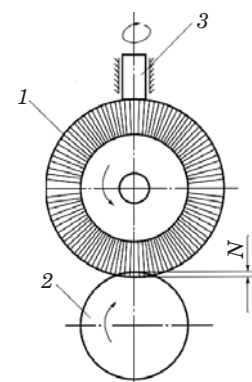


Рис. 1. Схема линии производства биметаллической проволоки: 1 — размотчик; 2, 3 — барабан; 4 — металлическая щетка; 5 — подача слитка для нанесения подслоя методом ПГИ; 6 — устройство для нанесения покрытия методом «намораживания»; 7 — сматыватель проволоки; 8 — моталка; 9, 10 — ременная передача; 11 — укладчик проволоки; 12 — биметаллическая проволока; 13 — сердечник биметаллической проволоки; 14 — стыкосварочная машина; 15 — наждак; 16 — кристаллизатор; 17 — индуктор

Fig. 1. Scheme of the bimetallic wire production line: 1 — decoiler; 2, 3 — spool; 4 — metal brush; 5 — ingot delivery for CFT-precoating; 6 — device for coating by the “freezing-out” method; 7 — winder; 8 — wire reel; 9, 10 — belt drive; 11 — wire stacker; 12 — bimetallic wire; 13 — bimetallic wire core; 14 — butt welding machine; 15 — emery; 16 — mold; 17 — inductor

Рис. 2. Схема обработки изделия методом ПГИ: 1 — вращающаяся металлическая щетка; 2 — обрабатываемое изделие; 3 — брусок из материала покрытия; N — натяг (степень сближения осей щетки и обрабатываемого изделия)

Fig. 2. The process of coating the workpiece using CFT: 1 — rotating metal brush; 2 — workpiece; 3 — a bar of coating material; N — tension (closeness of the brush and workpiece axes)



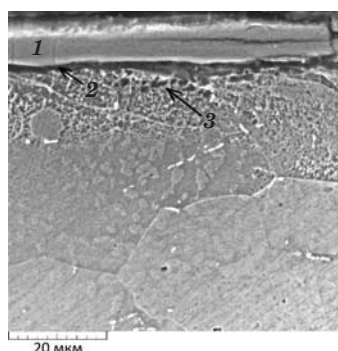


Рис. 3. Структура медного покрытия на поперечном микрошлифе сердечника: 1 — медное покрытие (предварительный слой); 2 — промежуточная зона; 3 — упрочненный слой (наклеп)

Fig. 3. The structure of the copper coating on the transverse microsection of the core: 1 — copper coating (precoat); 2 — intermediate zone; 3 — hardened layer (strain hardening)

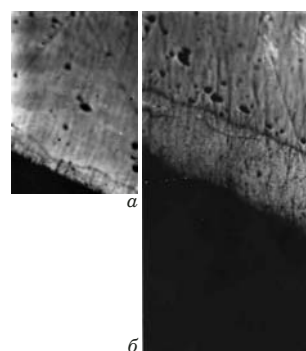


Рис. 5. Структура слоя медного покрытия, нанесенного на сердечник методом ПГИ при «мягких» (а) и «жестких» (б) режимах обработки

Fig. 5. The structure of the copper coating layer deposited on the core using CFT method: a — “soft” coating mode; b — “hard” treating mode

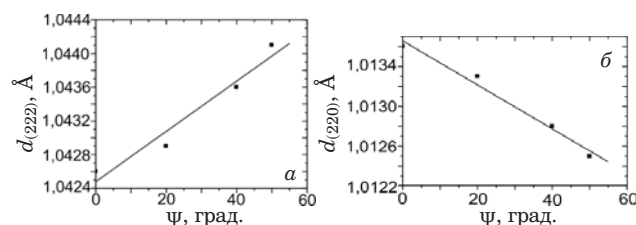


Рис. 4. Зависимость межплоскостных расстояний d_{222} плакированного медного покрытия (а) и d_{220} стальной подложки (б) от угла наклона съемки

Fig. 4. Dependence of the interplanar distances d_{222} of the clad copper coating (a) and d_{220} steel substrate (b) on the inclination angle of shooting

(натяг $N = 0,5 - 0,8$ мм) покрытие формировалось на деформированной поверхности сердечника без образования промежуточной зоны. Напротив, обработка на более «жестких» режимах ($N = 1,8 - 2,0$ мм) приводила к ее появлению. При этом поверхностный слой металла-основы (сердечника), находящийся непосредственно под покрытием, оказывался заметно наклепан (среднее значение микротвердости — $310 HV_{200}$). Это объясняется тем, что поверхностный слой сердечника подвергался интенсивному ударно-фрикционному воздействию металлического ворса щетки.

Напряжения σ_ϕ в сформированном плакированном слое определяли методом рентгеновской тензометрии с использованием способа наклонной съемки [13]. Окончательно σ_ϕ рассчитывали по формуле:

$$\sigma_\phi = \frac{E}{1 + \mu} \frac{d_\psi - d_0}{d_0},$$

где E — модуль упругости (для меди и железа — 122 и 220 ГПа соответственно); μ — коэффициент Пуассона (принимали равным 0,3); ϕ — угол

наклона; d_ψ — межплоскостное расстояние для дифракционных линий (222) (плакированная медь) и (220) (стальная подложка), снятых под углами $\psi = 20, 40$ и 50° (при $\psi = 0^\circ - d_0$).

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости межплоскостных расстояний, определенных по линиям (222) для плакированной меди и (220) для стальной подложки, от угла ψ при наклонной съемке.

Видно, что при увеличении ψ межплоскостные расстояния меняются различным образом. Это свидетельствует о различии упругонапряженных состояний подложки и плакированного медного покрытия. Результаты расчетов показывают, что в плакированном слое меди сформированы растягивающие, а в поверхностном слое стальной подложки — сжимающие остаточные напряжения. Их значения составляют 225 и -280 МПа соответственно. Это подтверждает возникновение эффекта «наклепа» поверхностного слоя сердечника при обработке его ворсом щетки на «жестких» режимах.

Металлографический анализ структуры соединения проводили на оптическом металлографическом микроскопе Epityp-2 и структурном анализаторе «ЭПИКВАНТ». На поперечных шлифах (рис. 5) видно, что в обоих случаях формируются прочные и бездефектные покрытия. При этом «мягкие» режимы обработки по сравнению с «жесткими» приводят к формированию более толстого покрытия.

Влияние подслоя из различных материалов на сцепление с сердечником. При получении биметаллических соединений стремятся к тому, чтобы проявился эффект «смачивания» поверхности стального сердечника. Для этого обеспечивают такие условия, при которых атомы расплавленной меди вступают в непосредственный контакт с поверхностными атомами твердой стальной основы. Однако при пропуске сер-

дечника через медный расплав их сцепление оказывается недостаточным, что объясняется образованием в соединении хрупких интерметаллидов [14].

В качестве материала подслоя при исследовании его влияния на сцепление медной оболочки с сердечником при «намораживании» меди использовали медь, латунь, олово и оловяносвинцовый сплав. В качестве сердечника — стальные прутки диаметром 15 и длиной 50 мм из стали марки 70. Материал расплава — медь марки М1. Медь плавил в индукторе в графитовых стаканах. Температуру жидкой меди измеряли с помощью термопары (состав: платина – платина/родий 10 %). Пруток, на поверхность которого предварительно наносили подслоем способом ПГИ, покрывали основным слоем меди в канале шамотного кирпича (рис. 6).

Качество сцепления сформированного слоя с основой оценивали, определяя адгезионную прочность. Испытания проводили при помощи адгезиметра отрывного типа PosiTest AT. Установили, что наибольшей силой сцепления медного подслоя со стальной основой сердечника обладают образцы с оловянным и латунным покрытиями.

Фрактографические исследования разрушенных после разрыва поверхностей покрытия показали, что у образцов, обработанных щеткой, сцепление находится на уровне шероховатости поверхности. В случае медного, латунного и оловяносвинцового покрытий фиксировали наличие очагов сцепления меди с основой на атомарном уровне. У образцов с оловянным покрытием сцепление меди с основой на атомарном уровне наблюдали по всей поверхности сердечника.

На рис. 7 представлены структуры поверхности разрыва и границы раздела сталь – медь образца, полученного методом «намораживания».

Распределение металлов в зоне взаимодействия расплавленной меди со стальной основой исследовали на растровом сканирующем элек-

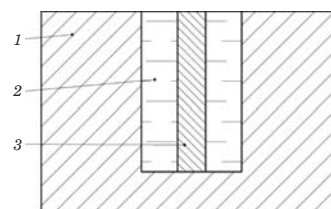


Рис. 6. Схема нанесения основного слоя меди: 1 — шамотный кирпич; 2 — расплав меди; 3 — прут (сердечник)

Fig. 6. Scheme of depositing the main copper layer: 1 — fireclay bricks; 2 — copper melt; 3 — rod (core)

тронном микроскопе Camscan и рентгеноспектральном микроанализаторе Link exL. Анализ микроструктуры на границе медь — стальная подложка показал отсутствие зоны интерметаллических соединений, что свидетельствует о правильно подобранном режиме нанесения покрытия.

На рис. 8 приведены спектрограммы, снятые на расстоянии 3 мкм в обе стороны от границы раздела медь — сталь. С помощью количественного рентгеноспектрального анализа выявили, что содержание меди в материале сердечника составляет не более 1, а железа в медном покрытии — не более 2 %, что свидетельствует об образовании диффузионной зоны. При этом на расстоянии более 50 мкм от границы раздела содержание железа в медной оболочке снижается до нуля.

Закключение

Проведенные исследования медного покрытия, полученного методом ПГИ, показали, что микротвердость формируемого подслоя составляет 140 – 270 HV_{200} . При этом при «жестких» режимах обработки ($N = 1,8 - 2,0$ мм) образуется промежуточная зона, а приповерхностный слой сердечника подвергается наклепу. Твердость наклепанного слоя в среднем — 310 HV_{200} . Выявле-

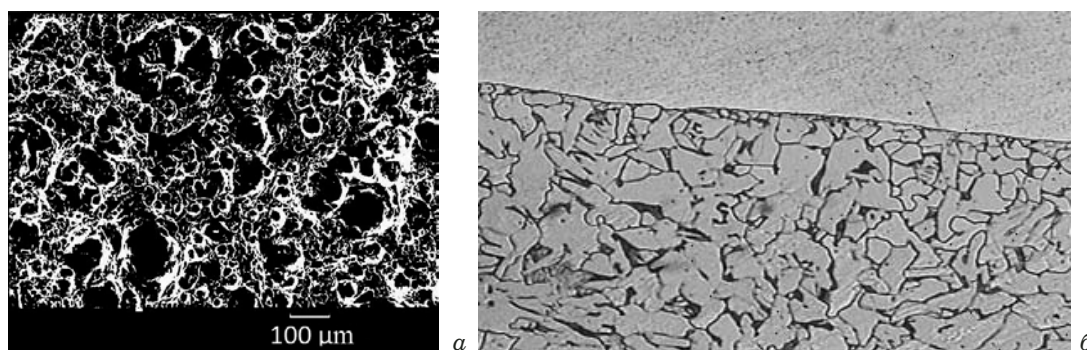


Рис. 7. Структуры поверхности разрыва (а) и границы раздела сталь – медь (б) образца, полученного методом «намораживания»

Fig. 7. Structures of the rupture surface (а) and steel — copper interface (b) (both obtained by the “freezing-out” method)

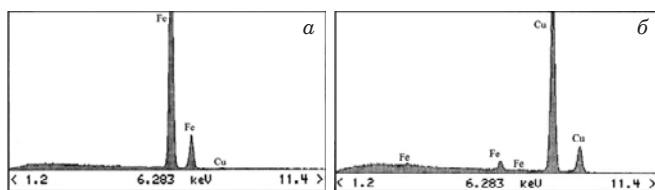


Рис. 8. Спектрограммы распределений меди в железе (а) и железа в меди (б) на расстоянии 3 мкм в обе стороны от границы раздела

Fig. 8. Spectrograms of the distribution of copper in iron (a) and iron in copper (b) at a distance of 3 μm to both sides of the interface

но различие в упругонапряженных состояниях приповерхностного слоя сердечника и медного подслоя (сжимающие остаточные напряжения в сердечнике и растягивающие в подслое). Значения напряжений — -280 и 225 МПа соответственно.

При исследовании влияния подслоя на сцепление основного покрытия, полученного методом «наморачивания», со стальным сердечником установили, что наибольшей силой сцепления обладают образцы с оловянным подслоем. Анализ разрушенных поверхностей контакта в таких образцах показал, что разрыв, который можно характеризовать как пластичный излом, проходит по медной оболочке.

Полученные данные по распределению металлов в приграничных зонах соединения медь — сталь свидетельствуют об отсутствии интерметаллидов в соединении. Поэтому обработка поверхности сердечника способом ПГИ достаточно эффективна перед нанесением основного покрытия методом «наморачивания».

ЛИТЕРАТУРА

- Потапов И. Н., Лебедев В. Н., Кобелев А. Г. и др. Слоистые металлические композиции. — М.: Металлургия, 1986. — 217 с.
- Кадошников В. И. Модель формирования покрытия на поверхности стальной при взаимодействии с расплавом меди / Черные металлы. 2006. № 12. С. 10 – 13.
- Кадошников В. И., Вдовин К. Н., Куликова Е. В. Модель образования корочки покрытия на поверхности сердечника при прохождении его через расплав / Вестник МГТУ. 2004. № 4(8). С. 10 – 14.
- Ямпольский А. М. Меднение и никелирование. — Л.: Машиностроение, 1977. — 57 с.
- Кардонина Н. Г., Россина А. С., Юровских А. С. Защитные покрытия. — Екатеринбург: Изд-во урал. ун-та, 2014.
- Кадошников В. И., Вдовин К. Н., Кадошникова И. Д. и др. Подготовка поверхности металлических изделий перед нанесением покрытий / Процессы и оборудование металлургического производства. 2002. С. 56 – 65.
- Кадошников В. И., Вдовин К. Н., Куликова Е. В. и др. Проектирование нового способа изготовления сталемедной композиции. — Магнитогорск: МГТУ, 2006. — 107 с.
- Кадошников В. И., Вдовин К. Н., Куликова Е. В. и др. Проектирование устройства для подготовки поверхности сердечника механическим способом / Вестник МГТУ. 2006. № 1(13). С. 19 – 22.
- Belevskii L. S., Kadoshnikov V. I., Ismagilov R. R., et al. Improving the performance of metallic components by frictional plating / Steel in Translation. 2011. Vol. 41. N 2. P. 175 – 178.
- Белевский Л. С. Пластическое деформирование поверхностного слоя и формирование покрытия при нанесении гибким инструментом. — Магнитогорск: Лицей РАН, 1996. — 231 с.
- Белевский Л. С., Исмагилов Р. Р., Кадошников В. И. и др. Улучшение служебных характеристик металлических изделий способом фрикционного плакирования / Станочный парк. 2011. № 11. С. 30 – 32.
- Басинюк В. Л., Леванцевич М. А., Максимченко Н. Н. и др. Улучшение триботехнических свойств и снижение шума зубчатых передач плакированием функциональных покрытий на рабочий профиль сопрягаемых зубьев / Трение и износ. 2013. Т. 34. № 6. С. 575 – 582.
- Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. — Киев: Наук. думка, 1983. — 408 с.
- Багрянский К. В., Добротина З. А., Хренов К. К. Теория сварочных процессов. — Киев: Вища школа, 1976. — 424 с.

REFERENCES

- Potapov I. N., Lebedev V. N., Koblelev A. G., et al. Laminated metal compositions. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 217 p. [in Russian].
- Kadoshnikov V. I. Model of the formation of the coating on the surface of the steel in the interaction with the molten copper / Chern. Metally. 2006. N 6. P. 10 – 13 [in Russian].
- Kadoshnikov V. I., Vdovin K. N., Kulikova E. V. Model of the formation of a coating crust on the surface of the core as it passes through the melt / Vestnik MGTU. 2004. N 4(8). P. 10 – 14.
- Yampolsky A. M. Copper plating and nickel plating. — Leningrad: Mashinostroenie, 1977. — 57 p. [in Russian].
- Kardonina N. G., Rossina A. S., Yurovskikh A. S. Protective coatings. — Yekaterinburg: Izd. Ural. Univ., 2014 [in Russian].
- Kadoshnikov V. I., Vdovin K. N., Kadoshnikova I. D., et al. Surface preparation of metal products before coating / Proiz. Oborud. Metallurg. Proizv. 2002. P. 56 – 65 [in Russian].
- Kadoshnikov V. I., Vdovin K. N., Kulikova E. V., et al. Designing a new method for the manufacture of steel-copper composition. — Magnitogorsk: MGTU, 2006. — 107 p. [in Russian].
- Kadoshnikov V. I., Vdovin K. N., Kulikova E. V., et al. Designing a device for preparing the surface of the core mechanically / Vestnik MGTU. 2006. N 1(13). P. 19 – 22 [in Russian].
- Belevskii L. S., Kadoshnikov V. I., Ismagilov R. R., et al. Improving the performance of metallic components by frictional plating / Steel in Translation. 2011. Vol. 41. N 2. P. 175 – 178.
- Belevskii L. S. Plastic deformation of the surface layer and the formation of the coating when applied with a flexible tool. — Magnitogorsk: Litsei RAN, 1996. — 231 p. [in Russian].
- Belevskii L. S., Ismagilov R. R., Kadoshnikov V. I., et al. Improving the performance characteristics of metal products by friction cladding / Stanoch. Park. 2011. N 11. P. 30 – 32 [in Russian].
- Basinyuk V. L., Levantsevich M. A., Maksimchenko N. N., et al. Improving tribological properties and reducing noise by cladding functional coatings on the working profile of mating gear teeth / Trenie Iznos. 2013. Vol. 34. N 6. P. 575 – 582 [in Russian].
- Krivoглаz M. A. Diffraction of X-rays and neutrons in non-ideal crystals. — Kiev: Nauk. Dumka, 1983. — 408 p. [in Russian].
- Bagryansky K. V., Dobrotina Z. A., Khrenov K. K. Theory of welding processes. — Kiev: Vishcha shkola, 1976. — 424 p. [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-41-49>**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЙ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА СМЯТИЕ**

© Ярославла Владимировна Сулимина^{1*}, Николай Олегович Яковлев¹,
Владимир Сергеевич Ерасов¹, Алексей Юрьевич Ампилогов²,
Андрей Николаевич Поляков², Виталий Васильевич Автаев¹,
Евгений Игоревич Смагин², Олег Игоревич Щиглик²

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов; Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17, *e-mail: ya4@list.ru

² ПАО «Корпорация «Иркут»; Россия, 125315, Москва, Ленинградский проспект, д. 68.

*Статья поступила 24 апреля 2018 г. Поступила после доработки 25 июня 2018 г.
Принята к публикации 20 сентября 2018 г.*

Рассмотрены особенности проведения испытаний на смятие металлических материалов с применением различных способов измерения деформации овализации отверстия и их влияние на величины «модуля упругости при смятии» и напряжений смятия. Данные методики испытаний на смятие описаны в ASTM, различных стандартах организаций (СТО), государственный стандарт на испытание на смятие металлических материалов в настоящее время отсутствует. Проведен анализ дополнительных деформаций, возникающих при определении степени овализации отверстия при смятии. Установлено, что для каждой методики характерен свой набор источников дополнительных деформаций, связанных с конструкцией приспособлений, местами и способом крепления датчика деформации. Вносимые дополнительные деформации могут быть как растягивающими, так и сжимающими. Показано, что влияние на величину «модуля упругости при смятии» дополнительных деформаций не превышает 14 % в зависимости от методики. Различие между методиками при определении прочностных характеристик с учетом разброса не выявлено. При этом с увеличением пластической деформации разброс снижается и при деформации овализации отверстия ~4 % коэффициент вариации для всех методик составляет не более 1 %. Рассмотрены достоинства и недостатки методик испытаний на смятие, влияющие на воспроизводимость результатов. Рассмотрено влияние геометрии образцов на характеристики смятия. На примере конструкционных материалов марок 1163Т, ВТ6ч и 30ХГСА показано, что увеличение расстояния положения отверстия от торца образца, как и повышение остаточной овализации отверстия до 6 % приводят к росту прочностных характеристик при смятии.

Ключевые слова: смятие; приспособление для испытания на смятие; овализация отверстия; диаграмма смятия; металлические материалы.

THE MODERN METHODS OF PIN-TYPE BEARING TEST OF METALLIC MATERIALS

© Yaroslava V. Sulimina^{1*}, Nikolay O. Yakovlev¹, Vladimir S. Erasov¹,
Aleksey Yu. Ampilogov², Andrey N. Polyakov², Vitaly V. Avtaev¹,
Evgeniy I. Smagin², Oleg I. Shchiglik²

¹ All-russian scientific research institute of aviation materials, ul. Radio, d. 17, Moscow, 105005, Russia; e-mail: ya4@list.ru

² Irkut Corporation JSC, 68, Leningradskiy prosp., d. 68, Moscow, 125315, Russia.

Received April 24, 2018. Revised June 25, 2018. Accepted September 20, 2018.

The special features of various bearing deformation measurements for pin-type bearing tests of metallic materials are considered along with their impact on the magnitude of the “bearing elastic modulus” and bearing stress. These bearing test methods are present in ASTM and various institutional standards, though no state standard (GOST, GOST R) is currently available for bearing test method of metallic materials. Analysis of additional deformations which arise in determining the degree of hole bearing deformation is carried out. A set of sources of additional deformations is shown to be characteristic for each test

procedure and is attributed to the design features of the device, the site and a way of mounting the extensometer. Additional deformations can be both tensile and compressive. It is shown that the impact of additional deformations on the “bearing elastic modulus” is limited to 14% for different procedures. No difference between the methods is revealed with regard to determination of the strength characteristics. At the same time the dispersion decreases with increase in plastic deformation and for bearing deformation about 4% the variation coefficient for all methods is no more than 1%. Advantages and shortcomings of the bearing test methods which affect the reproducibility of the results are considered. The effect of the specimen geometry on the bearing characteristics is considered. It is shown that increase both in the distance from the edge of the bearing specimen to the center of the hole for 1163T, VT6ch, 30KhGSA alloys and residual bearing deformation up to 6%, increase bearing strength characteristics.

Keywords: pin-type bearing; pin-type bearing test fixture; bearing deformation; bearing diagram; metallic materials.

Введение

При конструировании летательных аппаратов выбирают такие способы соединения деталей в конструкции, как заклепочные, болтовые, клеевые [1 – 2] и др. Причем заклепочные и болтовые соединения по-прежнему остаются основными и применяются в современных самолетах SSJ-100, Ил-114, MC-21 и др.

Причиной разрушения заклепочных и болтовых соединений, помимо деформации или среза несущего стержня, может быть смятие листовых элементов и, как следствие, разрыв листов в сечении, ослабленном отверстием. Для оценки работоспособности болтового или заклепочного соединения в конструкции летательного аппарата проводят квалификационные испытания с определением расчетных значений характеристик статической прочности при смятии [3 – 7] современных конструкционных материалов [8 – 11].

Основными характеристиками, определяемыми при испытании на смятие, являются: $\sigma_{см}^x$ — напряжение смятия, соответствующее величине остаточной овализации отверстия x (%), МПа (обычно $\sigma_{см}^x$ определяют для степени остаточной деформации x , равной в 2, 4, 6 %); $\sigma_{в}^{см}$ — предел прочности при смятии, соответствующий максимальному напряжению, которое выдерживает материал до разрушения, МПа; при необходимости определяют $E_{см}$ — тангенс угла наклона диаграммы смятия на линейном участке («модуль упругости при смятии» [3]), ГПа, и $\sigma_e^{см}$ —

напряжение смятия, соответствующее концу упругого (elastic) участка кривой деформирования, МПа.

Причем последнюю величину находят как предел пропорциональности при смятии или, что более удобно в инженерной практике, как напряжение смятия, соответствующее малой величине остаточной овализации отверстия, например 0,1 %.

Для получения характеристик смятия в настоящее время существует несколько методик [12 – 14], сущность которых сводится к единой принципиальной схеме: образец — пластину с одним или двумя отверстиями (рис. 1) — нагружают через сминающий стержень, который представляет собой высокопрочную цилиндрическую шпильку. Разница диаметров отверстия образца и сминающего стержня регламентируется в зависимости от методики (обычно не более 0,025 мм).

При испытании регистрируют нагрузку и величину овализации отверстия образца сминающим стержнем. Образец нагружают до достижения требуемого значения деформации смятия или до разрушения и записывают диаграмму деформирования напряжение смятия — деформация смятия (рис. 2).

Напряжения при смятии рассчитывают по формуле

$$\sigma^{см} = P^{см}/(da),$$

где $P^{см}$ — нагрузка при испытании на смятие, Н; d — диаметр сминающего стержня, мм; a — толщина образца, мм.

Сильное влияние на величины характеристик смятия оказывают такие геометрические параметры, как толщина и ширина образца, диаметр отверстия, его расположение, характеризующееся отношением расстояния от центра сминаемого отверстия до торца образца к диаметру сминаемого отверстия — l/D . Обычно для получения характеристик смятия применяют образцы с отношением l/D , равным 1,5 или 2.

В данной статье рассмотрены особенности проведения испытаний на смятие металлических

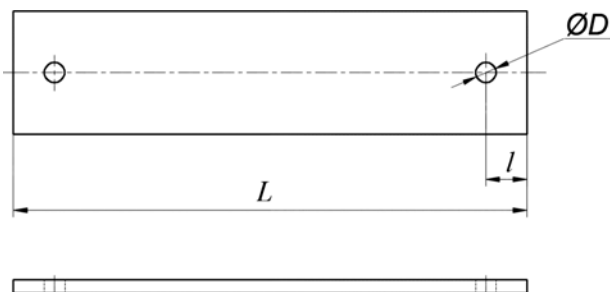


Рис. 1. Образец для испытания на смятие

Fig. 1. Bearing test specimen

материалов с применением различных методик измерения деформации овализации отверстия. Проведен анализ дополнительных деформаций, возникающих при определении степени овализации отверстия. Рассмотрено влияние отношения l/D на прочностные характеристики при смятии образцов из материалов марок 1163Т, ВТ6ч и 30ХГСА.

Объекты и методы исследования

Применяемые в настоящее время методики испытаний на смятие имеют отличия, связанные с конструкцией приспособлений, местами и способом крепления датчика деформации для измерения величины овализации отверстия. Данные методики описаны в ASTM, различных стандартах организаций (СТО), однако государственный стандарт на испытание на смятие металлических материалов в настоящее время отсутствует. На рис. 3 представлены наиболее распространенные методики (А, В, В, Г и Д) проведения испытаний на смятие с указанием схем приспособления с местами установки датчиков деформации (а), а также образцов и точек (линий), относительно которых измеряется деформация (б).

Данные методики, включая конструкцию приспособлений для испытаний, описаны в разных источниках:

А — в патенте [13], стандарте организации (СТО) ФГУП «ВИАМ» СТО 1-595-30-502-2015; В — в СТО ФГУП «ВИАМ» СТО 1-595-30-502-2015; В — в СТО ПАО «Корпорация «Иркут» 1211-0000-0000-106-00ТМ, СТО ФГУП «ВИАМ» СТО 1-595-30-502-2015; Г — в патенте [14], СТО ФГУП «ВИАМ» СТО 1-595-30-502-2015; Д — в ASTM E 238-17.

В каждой из этих методик овализацию отверстия устанавливают косвенно — путем определения перемещения в направлении приложения нагрузки между условной точкой на образце и линией контакта сминающего стержня и образца (по образующей сминающего стержня, расположенной наиболее близко к торцу образца в направлении приложения нагрузки). Точка на поверхности образца может находиться ниже или выше отверстия в зависимости от способа определения деформации.

Так, в методике А образец устанавливают между нагружающими рамами с помощью сминающего стержня. В каждой раме выполнено отверстие для установки упора на верхний край образца. Упор закрепляют прижимными винтами как можно ближе к боковым краям образца, чтобы избежать «паразитных» деформаций [12]. Датчик раскрытия устанавливают между сминающим стержнем и упором.

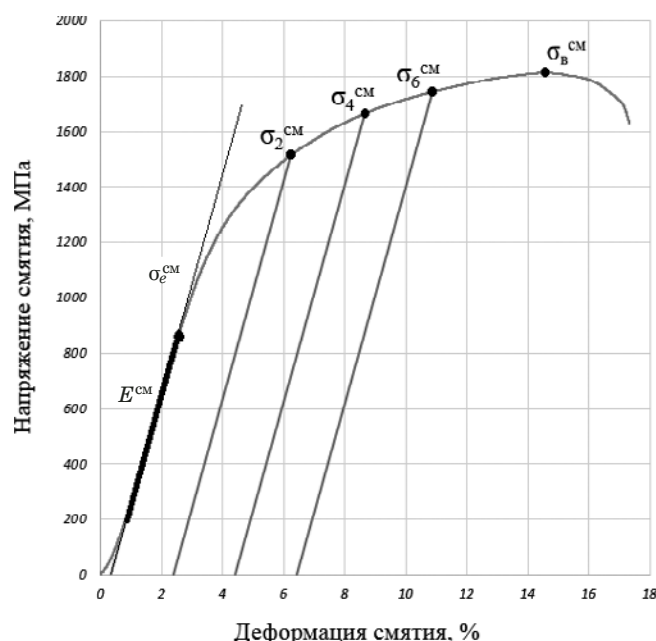


Рис. 2. Диаграмма деформирования напряжение смятия – деформация смятия

Fig. 2. Bearing stress – strain diagram

По методике В образец устанавливают в приспособление типа «вилка», закрепленное в верхнем захвате, через сминающий стержень. Верхний нож датчика деформации размещают под сминающим стержнем на вилку, нижний нож — на образец.

В соответствии с методикой В на торце образца (как можно ближе к его боковой кромке) предварительно выполняют резьбовое отверстие и крепят специальную скобу с помощью винта. Образец через сминающий стержень устанавливают в вилку, закрепленную в верхнем захвате, датчик раскрытия — между сминающим стержнем и скобой.

Согласно методике Г образец размещают между нагружающими рамами с помощью сминающего стержня. В нагружающих рамах выполнены сквозные пазы для установки и перемещения ножей, которые внедряются в образец под нижним краем отверстия. Датчик раскрытия закрепляют между сминающим стержнем и прижимом.

В соответствии с методикой Д датчик деформации измеряет перемещение щупа относительно его направляющей, закрепленной винтами на образце. Щуп представляет собой стержень с лезвием на конце, которое опирается на сминающий стержень. Ножи датчика деформации устанавливают на щуп и направляющую.

Из рис. 3 видно, что деформацию овализации отверстия в методиках А, В и Д измеряют между схожими «точками»: областью в углу образца близки его верхнего торца и линией контакта сминающего стержня и образца.

Для сравнения методик *А*, *Б*, *В*, *Г* были проведены испытания на смятие образцов из алюминиевого сплава марки 1163Т (плита 12 мм) толщиной 4 мм, шириной 36 мм, с диаметром сминаемого отверстия 6 мм и отношением l/D , равным 1,5. При испытаниях записывали диаграмму смятия в координатах напряжение смятия —

деформация смятия, по которой определяли «модуль упругости при смятии» $E_{см}$ и напряжения смятия $\sigma_{0,1}^{см}, \sigma_{0,2}^{см}, \sigma_2^{см}, \sigma_4^{см}, \sigma_6^{см}$.

Влияние геометрии образцов на характеристики смятия исследовали при испытаниях по методике *Б* образцов из алюминиевого сплава марки 1163Т (плита 80 мм), титанового сплава

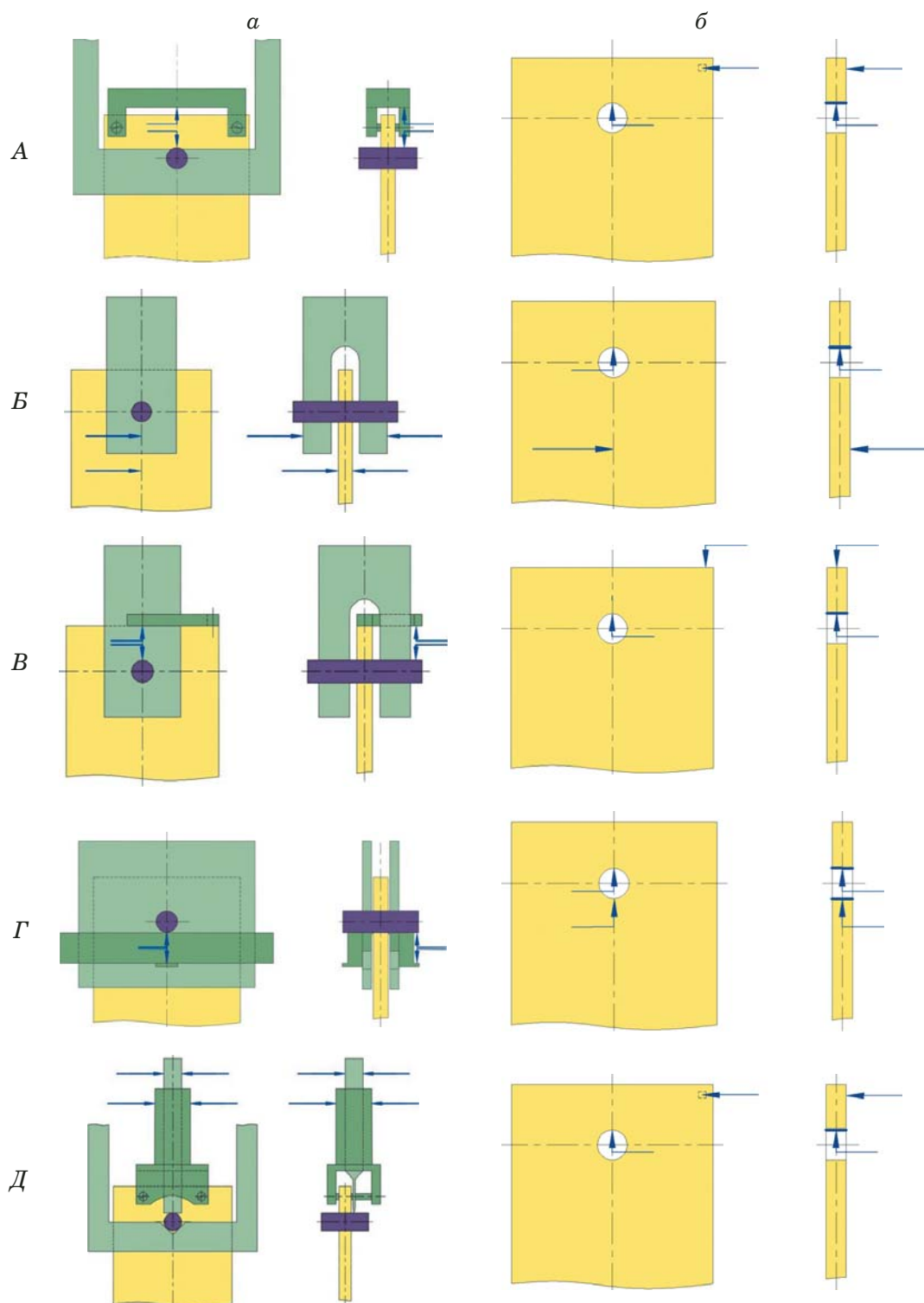


Рис. 3. Схемы методики проведения испытаний на смятие

Fig. 3. The scheme of pin-type bearing test

марки ВТ6ч (плита 45 мм) и стали марки 30ХГСА (лист 8 мм). Толщина образцов составляла 5 мм, ширина — 40 мм, диаметр отверстия — 10 мм, отношение l/D — 1,6 и 2. По полученным диаграммам смятия определяли напряжения $\sigma_2^{см}$, $\sigma_4^{см}$, $\sigma_6^{см}$.

Все испытания проводили со скоростью деформирования 1 мм/мин на универсальной электромеханической испытательной машине Zwick/Roell Z250 с номинальной нагрузкой 250 кН. Для контроля деформации по методикам А, В, Г применяли датчик раскрытия с базой 12 мм и классом точности В-2 по ASTM E 83. По методике В для измерения деформации на образце и вилку устанавливали ножи макродатчика деформации с классом точности 0,5 по EN ISO 9513. База замера деформации при определении овализации отверстия составляла 30 мм.

Результаты и их обсуждение

Как уже было сказано, вышерассматриваемые методики испытаний на смятие отличаются по конструкции приспособлений, местам и способам крепления датчика деформации для измерения величины овализации отверстия. Эти особенности приводят к тому, что в каждой методике в измеряемую деформацию помимо истинной величины овализации отверстия входят дополнительные деформации, связанные с деформированием сминающего стержня; части оснастки между сминающим стержнем и местом установки датчика деформации на оснастке; части образца между сминающим стержнем и местом крепления элемента оснастки на образце; части образца между сминающим стержнем и местом установки одного из ножей датчика деформации на образце; элемента оснастки (упор, скоба), на кото-

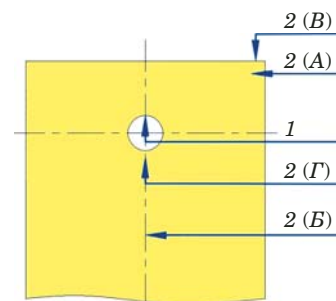


Рис. 4. Схема измерения деформации на образце по методикам А, В, В, Г

Fig. 4. The scheme of measuring specimen deformation by methods А, В, С, and D

рый устанавливают один из ножей датчика деформации.

Для каждой методики характерен свой набор источников дополнительных деформаций и их знак. Вносимые дополнительные деформации могут быть как растягивающими, так и сжимающими. В табл. 1 приведены источники дополнительных деформаций для каждой из методик с качественной оценкой вносимого вклада («+» и «-» — дополнительные растягивающие и сжимающие деформации), а также знаки деформаций, измеряемых при проведении испытаний («+» и «-» — деформации растяжения и сжатия).

На рис. 4 схематично показаны точки на образце, между которыми измеряют деформации. Для всех методик один из ножей датчика деформации устанавливают на сминающий стержень (точка 1). Вторая точка может лежать выше, как для методик А (точка 2А) и В (точка 2В), или ниже, как для методик В (точка 2В) и Г (точка 2Г). При этом деформацию измеряют строго вдоль оси приложения нагрузки, для чего в методиках А и В используют специальные упор и ско-

Таблица 1. Дополнительные (к деформации овализации отверстия) деформации, возникающие при испытании на смятие

Table 1. Additional deformations which arise at bearing test

Элементы силовой цепочки	Дополнительные растягивающие (+) или сжимающие (-) деформации для методик			
	А	В	В	Г
Сминающий стержень	-	+	-	+
Часть образца между сминающим стержнем и местом крепления элемента оснастки	-	Нет элемента	-	Нет элемента
Часть образца между сминающим стержнем и местом установки датчика деформации	Нет элемента	+	Нет элемента	Нет элемента
Часть оснастки между сминающим стержнем и местом установки датчика деформации	Нет элемента	-	Нет элемента	Нет элемента
Элемент оснастки (упор, скоба), на который устанавливают датчик деформации	+	Нет элемента	+	-
Знак измеряемой при испытании деформации овализации отверстия	-	+	-	+

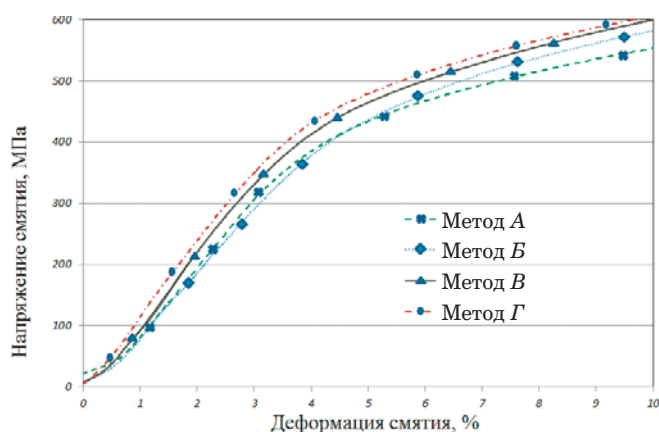


Рис. 5. Усредненные диаграммы деформирования образцов из сплава марки 1163Т при смятии по методикам А, Б, В, Г

Fig. 5. The averaged deformation diagrams of the specimen (alloy 1163T) obtained by methods A, B, C, and D

бу соответственно, которые переносят точку установки второго ножа датчика деформации на середину ширины образца. Следует отметить методу Г, в которой датчик деформации считывает перемещение нижнего края отверстия в образце (точка 2Г) относительно образующей сминающего стержня, расположенной наиболее близко к торцу образца в направлении приложения нагрузки. Данная методика позволяет измерять деформацию овализации отверстия непосредственно по его диаметрально противоположным образующим и содержит наименьшее количество источников дополнительных деформаций.

Следует также отметить, что величины вкладов от перечисленных в табл. 1 источников дополнительных деформаций будут зависеть от:

физико-механических характеристик испытываемого материала;

физико-механических характеристик материалов, из которых изготовлено приспособление и сминающий стержень;

геометрических параметров приспособления для смятия (толщин вилок, полок скоб и т.д.);

геометрических параметров образцов.

На рис. 5 приведены диаграммы смятия образцов из сплава марки 1163Т, полученные при

испытаниях по методикам А, Б, В, Г. Их сопоставление (табл. 2) показывает, что дополнительные деформации, связанные с конструкцией приспособлений, местами и способом крепления датчика деформации оказывают влияние на величину «модуля упругости при смятии», которое не превышает 14 % в зависимости от методики испытания. Следует также учитывать довольно большой разброс экспериментальных данных, который составляет до ~10 % в зависимости от методики. Оценка и выбор методики с точки зрения наиболее точного определения «модуля упругости при смятии» требует количественного анализа вклада дополнительных деформаций, что представляется довольно сложной инженерной задачей, решение которой является актуальной.

В то же время различия между методиками при определении прочностных характеристик с учетом разброса экспериментальных данных не выявлено. При этом с увеличением пластической деформации разброс снижается и при деформации овализации отверстия ~4 % коэффициент вариации для всех методик составляет не более 1 %.

Немаловажным фактором для воспроизводимости результатов является простота методики, регламент действий по установке образца в оснастку и установке датчика деформации.

Так, применяемый в методиках А, В и Г сминающий стержень имеет пропилен для установки датчика раскрытия, положение которого сложно ориентировать относительно аналогичного пропила оснастки. Таким образом, при каждом новом испытании датчик раскрытия находится в новом положении и измеряет деформацию на другой базе, что может сказаться, прежде всего, на результатах определения «модуля упругости при смятии».

Достоинство методики Б состоит в простой установке образца в приспособление и возможном автоматизированном креплении датчика деформации, что снижает вклад человеческого фактора в результаты испытаний, а также время, затраченное на одно испытание.

Недостатком методики В можно считать трудоемкий процесс подготовки образца к испыта-

Таблица 2. Результаты испытаний на смятие по методикам А, Б, В, Г образцов сплава марки 1163Т, плита 12 мм (средние значения и их среднеквадратичные отклонения)

Table 2. The bearing test results of the alloy 1163T, plate 12 mm (mean values and standard deviations) for procedures A, B, C, and D

Методика	E^{cm} , ГПа	$\sigma_{0,1}^{cm}$, МПа	$\sigma_{0,2}^{cm}$, МПа	σ_1^{cm} , МПа	σ_2^{cm} , МПа	σ_4^{cm} , МПа	σ_6^{cm} , МПа
А	11,0 ± 0,8	359 ± 7	380 ± 10	466 ± 8	515 ± 4	577 ± 3	620 ± 3
Б	10,4 ± 0,3	372 ± 16	391 ± 12	471 ± 6	518 ± 4	577 ± 5	618 ± 4
В	11,6 ± 0,9	364 ± 19	386 ± 18	468 ± 10	515 ± 7	577 ± 1	620 ± 4
Г	11,7 ± 0,9	369 ± 17	393 ± 9	475 ± 4	520 ± 5	580 ± 6	621 ± 6

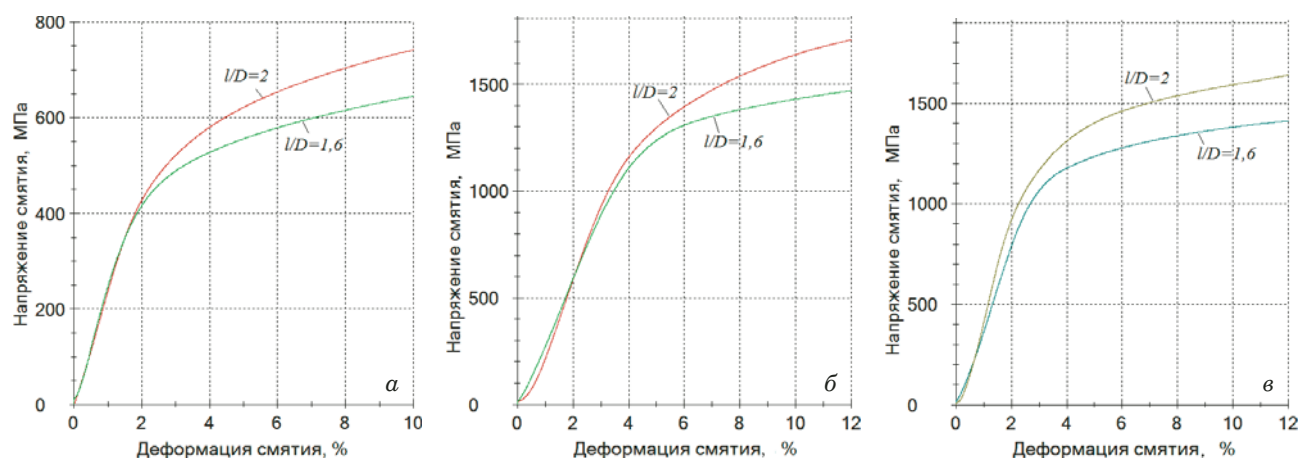


Рис. 6. Диаграммы деформирования при смятии образцов с отношением l/D , равным 1,6 и 2, алюминиевого сплава марки 1163Т, плита 80 мм (а); титанового сплава марки ВТ6ч, плита 45 мм (б) и стали марки 30ХГСА, лист 8 мм (в)

Fig. 6. The bearing deformation diagram of the specimens with l/D ratio equal to 1.6 and 2: aluminum alloy 1163T plate 80 mm (a); titanium alloy VT6ch plate 45 mm (b); steel 30KhGSA sheet 8 mm (c)

нию (изготовление отверстия в образце и крепление скобы). Данная методика не подходит для испытаний тонких образцов из-за невозможности изготовления в них торцевого отверстия.

Недостаток методики Γ — трудоемкая установка образца в приспособление, значительно увеличивающая время испытания. Отсутствие требований по величине момента затяжки болтов нагружающих рам и прижимов ножей приводит к тому, что при сильной затяжке болтов трение между образцом и приспособлением начинает оказывать влияние на результаты испытания. При слабой же затяжке болтов, соединяющих прижимы ножей, может произойти неплотное зацепление ножей, что приведет к получению некорректных данных по перемещению. При их сильной затяжке ножи могут деформироваться или притупиться.

Немаловажным фактором при испытании на смятие является геометрия образца, прежде всего, его толщина и отношение l/D , характеризующее расположение центра сминаемого отверстия к его диаметру. Геометрия образца зачастую определяет выбор методики испытания, а также сама по себе оказывает значительное влияние на величины определяемых характеристик.

Для примера в табл. 3 приведены характеристики смятия, полученные на образцах с отношением l/D , равным 1,6 и 2, для алюминиевого сплава марки 1163Т (плита 80 мм), титанового сплава марки ВТ6ч (плита 45 мм) и стали марки 30ХГСА (лист 8 мм) по методике B , а на рис. 6 — диаграммы деформирования.

Сравнение полученных результатов показывает, что все характеристики смятия, полученные на образцах с отношением l/D , равным 2, выше, чем полученные на образцах с отношением

l/D , равным 1,6. Так, напряжения смятия $\sigma_2^{\text{см}}$, $\sigma_4^{\text{см}}$, $\sigma_6^{\text{см}}$ для алюминиевого сплава марки 1163Т увеличились на 10, 12, 13 % соответственно, для титанового сплава марки ВТ6ч — на 11, 16, 19 % соответственно, для стали марки 30ХГСА — на 12, 13, 14 % соответственно. При этом, как видно из рис. 7, характер прироста напряжений, связанный с изменением расположения отверстия, для образцов титанового сплава носит более интенсивный характер, чем для алюминиевого сплава и стали.

Заключение

Существующие методики испытаний на смятие металлических материалов отличаются способами измерения деформации овализации отверстия, связанными с конструкцией приспособления, местом и способом крепления датчика деформации. Рассмотренные методики описаны в различных стандартах организаций (СТО), государственный стандарт на проведение испытаний

Таблица 3. Результаты испытаний на смятие образцов с отношением l/D , равным 1,6 и 2 (средние значения и их среднеквадратичные отклонения)

Table 3. The bearing test results of the specimens with the ratio l/D equal to 1.6 and 2 (mean values and standard deviations)

Марка материала (полуфабрикат)	l/D	$\sigma_2^{\text{см}}$, МПа	$\sigma_4^{\text{см}}$, МПа	$\sigma_6^{\text{см}}$, МПа
1163Т (плита 80 мм)	1,6	540 ± 11	595 ± 11	635 ± 13
	2	595 ± 8	670 ± 11	720 ± 12
ВТ6ч (плита 45 мм)	1,6	1325 ± 15	1400 ± 14	1445 ± 13
	2	1470 ± 31	1625 ± 28	1715 ± 22
30ХГСА (лист Б-8)	1,6	1225 ± 20	1310 ± 17	1360 ± 18
	2	1370 ± 36	1480 ± 37	1545 ± 37

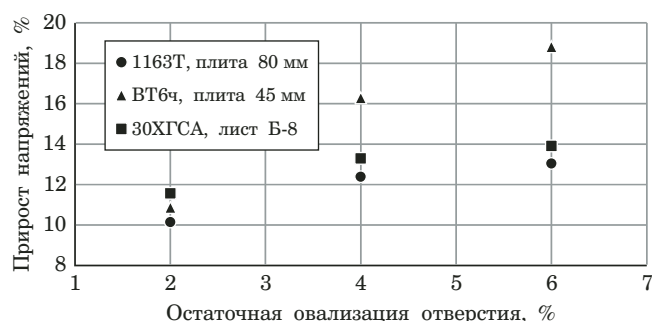


Рис. 7. Прирост напряжений при увеличении отношения l/D с 1,6 до 2

Fig. 7. An increase in the stress value with increase in l/D ratio from 1.6 to 2

металлических материалов на смятие отсутствуют. Для унификации подхода к проведению испытаний разработка такого стандарта представляется целесообразной.

Различие между рассмотренными методиками при определении прочностных характеристик с учетом их разброса не выявлено. При этом с увеличением пластической деформации разброс снижается и при деформации овализации отверстия $\sim 4\%$ коэффициент вариации для всех методик составляет не более 1% . В то же время разница при определении «модуля упругости при смятии» составляет до 14% , что можно объяснить значительным разбросом экспериментальных данных, сложностью определения квазилинейного участка на диаграмме деформирования, влиянием дополнительных деформаций, связанных с особенностями измерения деформации овализации отверстия. Оценка влияния этих факторов на величину «модуля упругости при смятии» является весьма актуальной задачей для выбора методики и повышения точности ее определения.

В настоящее время выбор методики испытания определяется характеристиками исследуемых материалов и параметрами образцов, прежде всего, толщиной. При этом для определения силовых характеристик смятия при заданной остаточной овализации отверстия предпочтительной является методика Б, как наименее трудоемкая и максимально исключающая человеческий фактор в процессе испытаний.

Показано, что для различных материалов (сплавы марок 1163Т, ВТ6ч, 30ХГСА) увеличение расстояния положения отверстия от торца образца приводит к росту значений прочностных характеристик.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.2: Квалификация и исследования материалов. («Стратегические направления развития материалов

и технологий их переработки на период до 2030 года») [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники / Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520 – 530.
2. Яковлев Н. О., Ерасов В. С., Петрова А. П. Сравнение нормативных баз различных стран по испытанию клеевых соединений материалов / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 7. С. 2 – 8.
3. Коновалов В. В. Методология аттестации конструкционных металлических материалов планера самолета / Труды ЦАГИ. 2013. Вып. 2725. С. 214.
4. Ерасов В. С., Гриневич А. В., Сеник В. Я., Коновалов В. В., Трунин Ю. П., Нестеренко Г. И. Расчетные значения характеристик прочности авиационных материалов / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2. С. 14 – 16.
5. Луценко А. Н., Славин А. В., Ерасов В. С., Хвацкий К. К. Прочностные испытания и исследования авиационных материалов / Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 527 – 546. doi: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-527-546.
6. Димитриенко Ю. И., Губарева Е. А., Сборщиков С. В., Ерасов В. С., Яковлев Н. О. Численное моделирование и экспериментальное исследование деформирования упруго-пластических пластин при смятии / Математическое моделирование и численные методы. 2015. № 1(5). С. 67 – 82.
7. Ерасов В. С., Яковлев Н. О., Автаев В. В. Современное состояние лаборатории имени профессора С. И. Кишкиной / Авиационные материалы и технологии. 2014. № S4. С. 136 – 139. doi: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-136-139.
8. Тарасов Ю. М., Антипов В. В. Новые материалы ВИАМ — для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2(23). С. 5 – 6.
9. Антипов В. В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники / Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 186 – 194. doi: 10.18577/2071-9140-2017-s4-186-194.
10. Каблов Е. Н. Материалы нового поколения / Защита и безопасность. 2014. № 4. С. 28 – 29.
11. Антипов В. В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов / Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 157 – 167.
12. Ерасов В. С., Нужный Г. А. Определение характеристик смятия при механических испытаниях / Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. Ежемесячное приложение к журналу «Все материалы. Энциклопедический справочник». 2012. № 1. С. 14 – 21.
13. Пат. 102801 РФ. Устройство для испытания прочностных свойств конструкционных материалов / Ерасов В. С., Байрамуков Р. Р., Яковлев Н. О., Нужный Г. А.; заявитель и патентообладатель Минпромторг России; № 2010142213/28; заявл. 15.10.2010; опубл. 10.03.2011. Бюл. № 7.
14. Пат. 2618489 РФ. Устройство для испытаний конструкционных материалов на смятие и способ испытаний на смятие / Каблов Е. Н., Лавров А. В., Ерасов В. С., Орешко Е. Н.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ»; № 2016114303; заявл. 13.04.2016; опубл. 03.05.2017. Бюл. № 13.
15. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3 – 33. doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

REFERENCES

1. **Kablov E. N.** The materials and chemical technologies for the aircraft engineering / Herald of the Russian Academy of Sciences 2012. Vol. 82. N 3. P. 158 – 167.
2. **Yakovlev N. O., Erasov V. S., Petrova A. P.** Comparison of the different countries regulatory bases on testing of materials glue connections / Vse Mater. Éntsikloped. Sprav. 2014. N 7. P. 2 – 8 [in Russian].
3. **Konovalov V. V.** Certification methodology of airframe constructional metal materials airframe / Trudy TsAGI. 2013. Issue 2725. P. 214 [in Russian].
4. **Erasov V. S., Grinevich A. V., Senik V. Ya., Konovalov V. V., Trunin Yu. P., Nesterenko G. I.** The calculated values of aviation materials strength characteristics / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N 2. P. 14 – 16 [in Russian].
5. **Lutsenko A. N., Slavin A. V., Erasov B. S., Khvatskiy K. K.** Strength tests and researches of aviation materials / Aviats. Mater. Tekhnol. 2017. N S. P. 527 – 546. doi: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-527-546 [in Russian].
6. **Dimitrienko Yu. I., Gubareva E. A., Sborshchikov S. V., Erasov V. S., Yakovlev N. O.** Numerical modeling and experimental research of bearing deformation elastic-plastic plates / Matem. Model. Chisl. Met. 2015. N 1(5). P. 67 – 82 [in Russian].
7. **Erasov V. S., Yakovlev N. O., Avtaev V. V.** Modern state of laboratory named after professor S. I. Kishkina / Aviats. Mater. Tekhnol. 2014. N S4. P. 136 – 139. doi: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-136-139.
8. **Tarasov Yu. M., Antipov V. V.** The VIAM new materials — for JSC “OAK” the perspective aviation equipment / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N 2(23). P. 5 – 6 [in Russian].
9. **Antipov V. V.** Prospects for development of aluminum, magnesium and titanium alloys for aerospace engineering / Aviats. Mater. Tekhnol. 2017. N S. P. 186 – 194. doi: 10.18577/2071-9140-2017-s4-186-194.
10. **Kablov E. N.** A Materials of new generation / Zashch. Bezopasn. 2014. N 4. P. 28 – 29 [in Russian].
11. **Antipov V. V.** The development strategy of titanium, magnesium, beryllium and aluminum alloys / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 157 – 167 [in Russian].
12. **Erasov V. S., Nyzhniy G. A.** Determination of the pin-type bearing characteristics at mechanical tests / Comments to standards specifications certificates. Monthly supplement to Vse Mater. Éntsikloped. Sprav. 2012. N 1. P. 14 – 21 [in Russian].
13. RF Pat. 102801. Device for testing of constructional materials / Erasov V. S., Bairamukov R. R., Yakovlev N. O., Nuzhniy G. A.; Minpromtorg: N 2010142213/28; appl. 15.10.2010; publ. 10.03.2011. Byull. N 7 [in Russian].
14. RF Pat. 2618489. Device for testing construction materials for crushing, and test method of crushing / Kablov E. N., Lавров A. V., Erasov V. S., Oreshko E. I.; FGUP “VIAM”: N 2016114303; appl. 13.04.2016; publ. 03.05.2017. Byull. N 13 [in Russian].
15. **Kablov E. N.** FSUE “VIAM” SRC RF innovative development for the implementation “The development strategic directions of materials and processing technologies for the period up to 2030” / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 1(34). P. 3 – 33. doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-50-55>

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СОВРЕМЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© Григорий Ильич Нестеренко¹, Александр Васильевич Кулемин^{1*},
Антон Сынбокович Ким¹, Валентин Николаевич Басов¹,
Борис Григорьевич Нестеренко²

¹ Центральный аэрогидродинамический институт им. Н. Е. Жуковского, Россия, 140180, г. Жуковский, Московская обл., ул. Жуковского д. 1; e-mail: *aleksandr.kulemin@tsagi.ru

² Национальный исследовательский центр «Институт имени Н. Е. Жуковского», Россия, 125319, Москва, ул. Викторенко, д. 7.

*Статья поступила 4 октября 2018 г. Поступила после доработки 24 января 2019 г.
Принята к публикации 22 марта 2019 г.*

Представлены результаты экспериментальных исследований статической прочности, усталости и трещиностойкости современных улучшенных алюминиевых сплавов, разработанных во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов: 1163АТВ, 1163РДТВ, 1441РТ1, 1163Т, 1163Т7, 1161Т, В95очТ2, В96-ЗпчТ12, 1973Т2; и на фирме ALCOA (США): 2524-Т3, 6013-Т6 HDT, 2324-Т39, С433-Т351, 7055-Т7751. Данные материалы применяются в конструкциях современных эксплуатируемых и проектируемых самолетов. Прочностные характеристики материалов определяли путем испытания стандартных образцов на электрогидравлических машинах фирм MTS (США), Instron (Англия), Schenk (ФРГ). Образцы вырезали из полуфабрикатов, изготовленных по серийным технологиям. Механические свойства материалов при растяжении (σ_b , $\sigma_{0.2}$, δ), характеристики усталости, скорости роста трещин усталости (СРТУ), кривые сопротивления распространению трещин при статическом нагружении (R -кривые), условно критические (K_c^y) коэффициенты интенсивности напряжения находили по отечественным стандартам. Для обеспечения сочетания высоких весовой эффективности, ресурса и характеристик эксплуатационной живучести конструкций самолетов алюминиевые сплавы должны обладать следующим комплексом необходимых свойств: большим сопротивлением переменным нагрузкам, малой скоростью развития усталостных трещин, требуемой остаточной прочностью, хорошей коррозионной стойкостью. Полученные результаты экспериментальных исследований дают возможность сравнить прочностные свойства исследуемых материалов в целях их оптимального применения для конкретной зоны конструкции. Это позволит повысить ресурс и безопасность проектируемых самолетов.

Ключевые слова: авиационные сплавы; предел прочности; условный предел текучести; усталость; скорость роста трещин усталости; R -кривая.

COMPARISON OF THE CHARACTERISTICS OF MODERN ALUMINUM ALLOYS

© Grigoriy I. Nesterenko¹, Aleksandr V. Kulemin^{1*}, Anton S. Kim¹,
Valentin N. Basov¹, Boris G. Nesterenko²

¹ N. E. Zhukovsky Central Aerohydrodynamic Institute, ul. Zhukovskogo, 1, Zhukovskiy, Moscovskysya obl., 140180, Russia; e-mail: aleksandr.kulemin@tsagi.ru

² National Research Center "Zhukovsky Institute", ul. Viktorenko, 7, Moscow, 125319, Russia.

Received October 4, 2018. Revised January 24, 2019. Accepted March 22, 2019.

The results of experimental studies of the static strength, fatigue and crack resistance of modern improved aluminum alloys 1163ATV, 1163RDTV, 1441RT1, 1163T, 1163T7, 1161T, V95ochT2, B96-3pchT12, 1973T2 developed at the All-Russian Scientific Research Institute for Aviation Materials (VIAM, Russia); and 2524-T3, 6013-T6 HDT, 2324-T39, C433-T351, 7055-T7751 developed at ALCOA (USA) are presented. Those materials are used in the construction of modern operated and designed aircraft. The experimental data were obtained in testing standard specimens on electro-hydraulic machines MTS (USA), Instron (Great Britain) and Schenk (FRG). The tested specimens were cut from semi-products manufactured according to serial technologies. The mechanical properties of materials under tension (σ_b , $\sigma_{0.2}$, δ), fatigue characteristics, fatigue crack growth rate, stress crack propagation curves under static loading (R -curves), conditionally critical (K_c^y) stress intensity factors are determined according to domestic standards. To ensure high weight efficiency combined with a high resource and high performance characteristics of the aircraft structures, aluminum alloys must have the following set of necessary characteris-

tics: high resistance to variable loads, low rate of fatigue cracks growth, required residual strength, and good corrosion resistance. The obtained results of experimental studies clearly demonstrate the advantages and disadvantages of the strength properties of the materials under study. The results of experimental studies provide the possibility to compare the strength properties of the materials under study to optimize their use for the specific zone of the structure and thus increase the life and safety of the aircraft design.

Keywords: aviation alloys; ultimate strength; conditional yield strength; fatigue; growth rate of fatigue cracks; *R*-curve.

Введение

Несмотря на растущее использование композитных материалов, авиационные металлические сплавы остаются основным конструкционным материалом транспортных самолетов. Планер самолета [1] примерно на 70 % состоит из алюминиевых сплавов.

Как в России, так и за рубежом существуют свои каталоги алюминиевых материалов, которые традиционно применяются при изготовлении определенных конструктивных элементов летательных аппаратов [2 – 5]. Благодаря использованию более совершенных процессов изготовления и термомеханической обработки алюминиевых сплавов их прочностные характеристики улучшаются. В работе [6] представлен обзор по эволюции свойств алюминиевых сплавов, применяемых в зарубежном авиастроении. В настоящее время отмечается перспективность алюминий-литиевых сплавов [7].

Планер самолета можно условно разделить на несколько основных конструктивных элементов, нагрузки на которые предъявляют определенные требования к материалам, применяемым при их изготовлении. Так, например, верхняя поверхность крыла самолета при эксплуатации испытывает в основном сжимающие нагрузки, поэтому материал верхних панелей крыла должен обладать повышенными механическими свойствами, приемлемыми усталостной прочностью и вязкостью разрушения. Нижняя поверхность крыла и обшивка фюзеляжа в большей степени подвержены усталостным повреждениям, и для их изготовления используют материалы с повышенными усталостной прочностью, вязкостью разрушения и циклической трещиностойкостью при приемлемых механических свойствах. Кроме того, обшивку фюзеляжа ниже пола выбирают с учетом коррозионной стойкости. Для этого разработаны коррозионно-стойкие свариваемые сплавы 1441PT1 и 6013-T6 HDT: алюминий-литиевый сплав 1441PT1 — на основе системы Al – Cu – Mg – Li; сплав 6013-T6 HDT — на основе системы Al – Mg – Si – Cu. Листы из алюминий-литиевого сплава 1441PT1 имеют плотность примерно на 7 % меньше, чем другие сплавы [1]. Помимо значительного преимущества в весе, алюминий-литиевые сплавы обладают более вы-

сокими прочностью, жесткостью, удельными и эксплуатационными характеристиками. Они позволяют использовать более эффективные конструкторские решения, такие как лазерная сварка, сварка трением с перемешиванием, автоматическая аргодуговая сварка с использованием новых присадочных материалов [8].

Материалы и методы исследования

Исследовали следующие материалы, разработанные в России (ВИАМ) и США (ALCOA):

улучшенные сплавы для обшивки фюзеляжа — 2524-T3 (ALCOA), 1163ATB и 1163PDTB (ВИАМ);

коррозионно-стойкие сплавы для обшивки фюзеляжа — 6013-T6 HDT (ALCOA), 1441PT1 (ВИАМ);

сплавы повышенной трещиностойкости для нижней поверхности крыла — 2324-T39, C433-T351 (ALCOA), 1163T, 1163T7, 1161T (ВИАМ);

сплавы повышенной статической прочности для верхней поверхности крыла — 7055-T7751 (ALCOA), B950чT2, B96-3пчT12, 1973T2 (ВИАМ).

Испытания проводили в соответствии со стандартами: на растяжение — ГОСТ 1497-84 и ОСТ 190011-70; на усталость — ГОСТ 25.502-79; на СРТУ — ОСТ 192127-90; на статическую трещиностойкость при плоском напряженном состоянии — ОСТ 192122-88 и ОСТ 190356-84.

Результаты испытаний

В таблице представлены прочностные характеристики некоторых алюминиевых сплавов, испытанных в ЦАГИ. Здесь использованы следующие обозначения: N_{133} — среднее значение долговечности образцов типа «полоса с отверстием» (ПО) при максимальных напряжениях брутто $\sigma_{\text{брутто}}^{\text{max}} = 133$ МПа и асимметрии цикла $R = 0$; m — показатель степени в уравнении кривой усталости $\sigma^m N = 10^C$ (образцов ПО), на базе наработки до разрушения $N \approx 2 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^5$; $(da/dN)_{31}$ — среднее значение скорости роста трещин в плоском образце с центральной трещиной при размахе коэффициента интенсивности на-

Свойства алюминиевых сплавов

Properties of aluminum alloys

Самолет	Материал	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Fe, %	Si, %	N_{133} , цикл	m	$(da/dN)_{31}$, мм/цикл	n	K_{σ}^y , МПа $\cdot$ м $^{1/2}$
Верхняя поверхность крыла											
V777, A380	7055-T7751 (плита)	620	595	7	0,13	0,12	300 000	5,9	3,1	2,8	90
	B96ц-3пчТ12 (плита)	635	595	10	0,12	0,03	320 000	7,4	4,1	2,8	70
Ил-96-300	B95очТ2 (плита)	540	460	10	0,12	0,07	170 000	4,7	2,4	2,9	160
Ан-124	1973Т2 (плита)	531	484	14	0,15	0,1	110 000	4,5	2,6	—	111
Нижняя поверхность крыла											
Ту-204	1163Т (плита)	460	340	20	0,07	0,04	205 000	4,8	2,6	3,9	158
Ил-96-300	1163Т7 (плита)	500	390	14	0,12	0,06	200 000	5,0	2,6	3,2	163
Ан-124	1161Т (прес. панель)	474	324	16	0,10	0,03	220 000	5,3	1,4	—	155
A380	2324-Т39 (плита)	500	460	12	0,08	0,04	275 000	5,9	2,5	—	148
A340	C433-Т351 (плита)	456	320	15	—	—	260 000	5,3	1,1	—	—
Фюзеляж											
Ил-96-300	1163АТВ (лист)	442	315	24	0,12	0,05	90 000	4,0	1,8	4,7	156
Ту-204	1163РДТВ (лист)	456	350	23	0,14	0,03	115 000	4,0	1,7	3,8	171
A380	2524-Т3 (лист)	450	363	20	0,07	0,03	95 000	3,4	1,8	3,5	181
	1441РТ1 (лист)	443	364	13	0,05	0,03	100 000	4,34	3	5,4	115
	6013-Т6 НДТ (лист)	365	333	—	—	—	85 000	3,6	1,9	2,7	175

пряжений $\Delta K = 31 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; n — показатель степени в уравнении Пэриса $da/dN = C(\Delta K)^n$.

Для перечисленных сплавов (см. таблицу) приведено процентное содержание примесей железа (Fe) и кремния (Si). Снижение данных примесей в алюминиевых сплавах позволяет увеличить усталостную прочность, улучшить характеристики вязкости разрушения и циклической трещиностойкости, повысить коррозионную

устойчивость, обеспечить приемлемый уровень механических свойств.

Механические свойства материалов при растяжении. Испытания проводили при нормальной температуре на плоских образцах размером $30 \times 310 \text{ мм}$ на электрогидравлической испытательной машине Instron-10. В таблице представлены средние значения механических свойств (σ_B , $\sigma_{0,2}$ и δ) испытанных материалов, полученные по итогам испытаний не менее пяти образцов.

Усталость. Исследования проводили на плоских образцах в виде полосы шириной 36 мм с центральным отверстием диаметром 6 мм (коэффициент концентрации напряжений $K_t = 3,1$). Образцы испытывали на электрогидравлических машинах фирм Instron, MTS и Schenk. Частота нагружения — $3 - 5 \text{ Гц}$, коэффициент асимметрии $R = 0$, диапазон максимальных напряжений по сечению брутто (без учета ослабления сечения наличием отверстия) $\sigma_{\text{брутто}}^{\text{max}} = 80 - 220 \text{ МПа}$. Результаты испытаний на усталость также представлены в таблице (на каждом уровне нагружения испытывали не менее пяти образцов).

Скорость и длительность роста усталостных трещин. Исследования проводили на плоских образцах с центральной трещиной. Ширина образцов: обшивки нижней поверхности крыла и фюзеляжа — 200 мм ; обшивки верхней поверхности крыла — 100 мм . Начальный надрез созда-

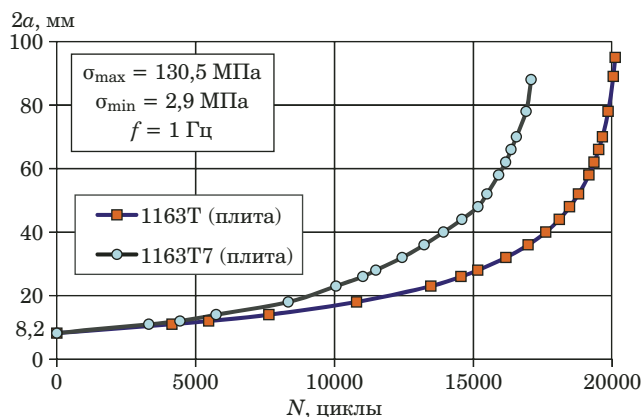


Рис. 1. Зависимости длин усталостных трещин от числа циклов нагружения в образцах материалов обшивки нижней поверхности крыла

Fig. 1. Dependences of the fatigue crack lengths on the number of loading cycles in the specimens of material used for bottom surface of the wing skin

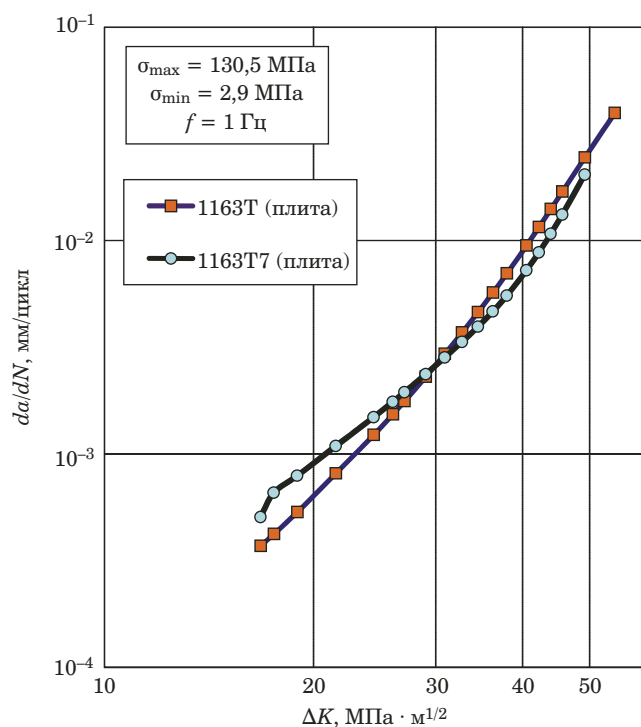


Рис. 2. Зависимости скорости роста усталостных трещин da/dN от размаха коэффициента интенсивности напряжений ΔK

Fig. 2. Dependence of the fatigue crack growth rate da/dN on the amplitude of the stress intensity factor ΔK

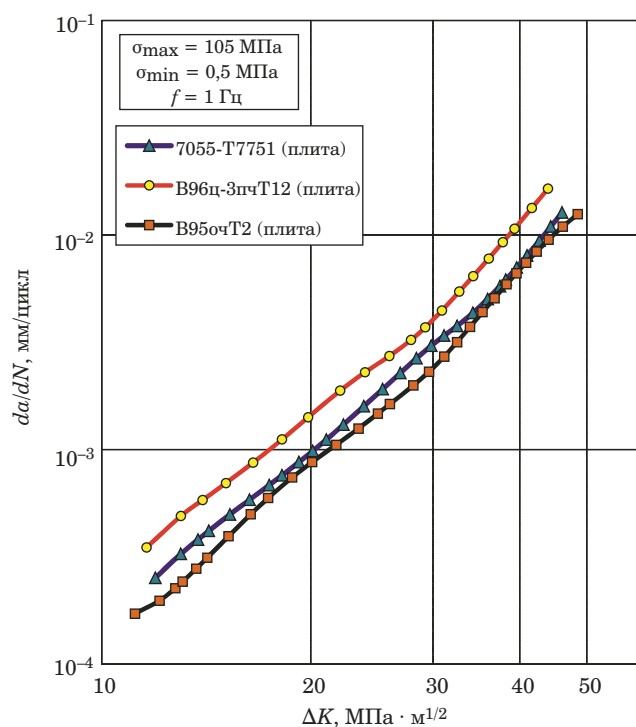


Рис. 4. Зависимости скорости роста усталостных трещин da/dN от размаха коэффициента интенсивности напряжений ΔK

Fig. 4. Dependence of the fatigue crack growth rate da/dN on the amplitude of the stress intensity factor ΔK

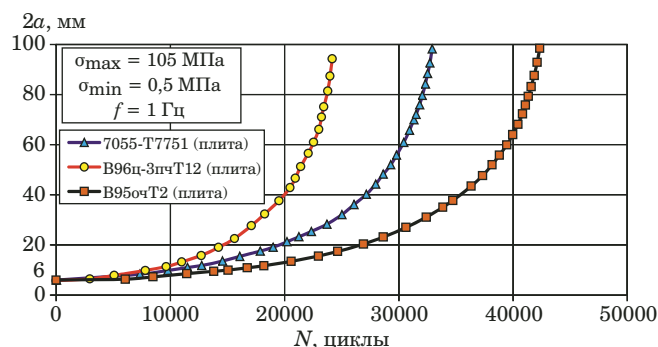


Рис. 3. Зависимости длин усталостных трещин от числа циклов нагружения в образцах материалов обшивки верхней поверхности крыла

Fig. 3. Dependences of the fatigue crack lengths on the number of loading cycles in the specimens of material used for upper surface of the wing skin

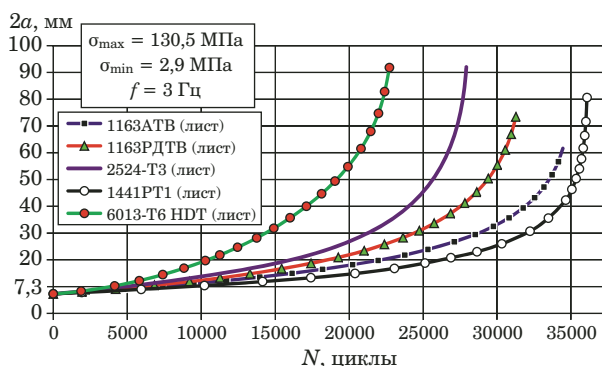


Рис. 5. Зависимости длин усталостных трещин от числа циклов нагружения в образцах материалов обшивки фюзеляжа

Fig. 5. Dependences of the fatigue crack lengths on the number of loading cycles in the specimens of fuselage skin

вали электроэрозионным методом. Образцы испытывали на электрогидравлических машинах фирм Instron и MTS при асимметрии цикла, близкой к нулю ($R \approx 0$), при максимальных напряжениях $\sigma_{\max} = 105 - 130$ МПа и частоте нагружения $f = 1 - 3$ Гц. Полученные данные — усредненные испытаний не менее пяти образцов для каждого материала — приведены в таблице и на рис. 1 – 6.

Статическая трещиностойкость. Для исследования использовали плоские образцы с центральной трещиной. Ширина образцов (W) из материалов обшивки фюзеляжа — 1200 мм, из материалов обшивки крыла (верхней и нижней) — 837 мм. Длина начальной трещины $2a_0 = 0,33W$. Испытания проводили на электрогидравлической машине фирмы MTS. При испытании устраняли выпучивание (потерю устойчивости) образцов.

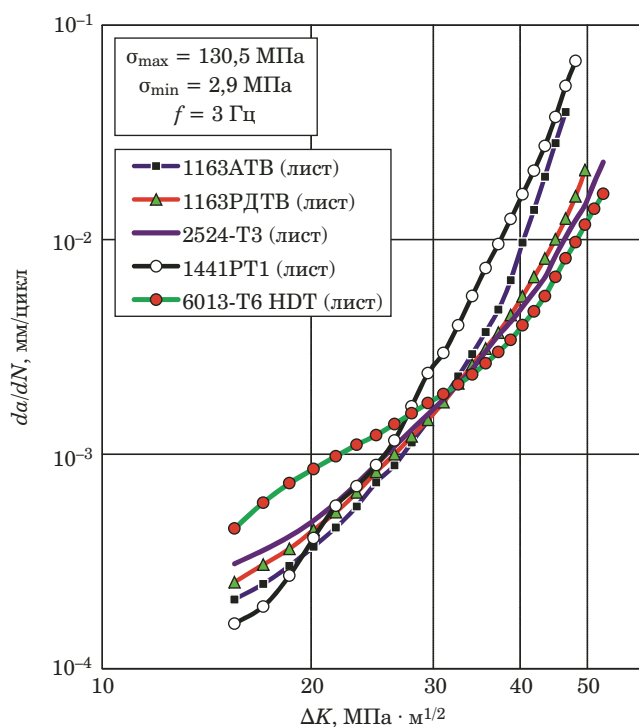


Рис. 6. Зависимости скорости роста усталостных трещин da/dN от размаха коэффициента интенсивности напряжений ΔK

Fig. 6. Dependence of the fatigue crack growth rate da/dN on the amplitude of the stress intensity factor ΔK

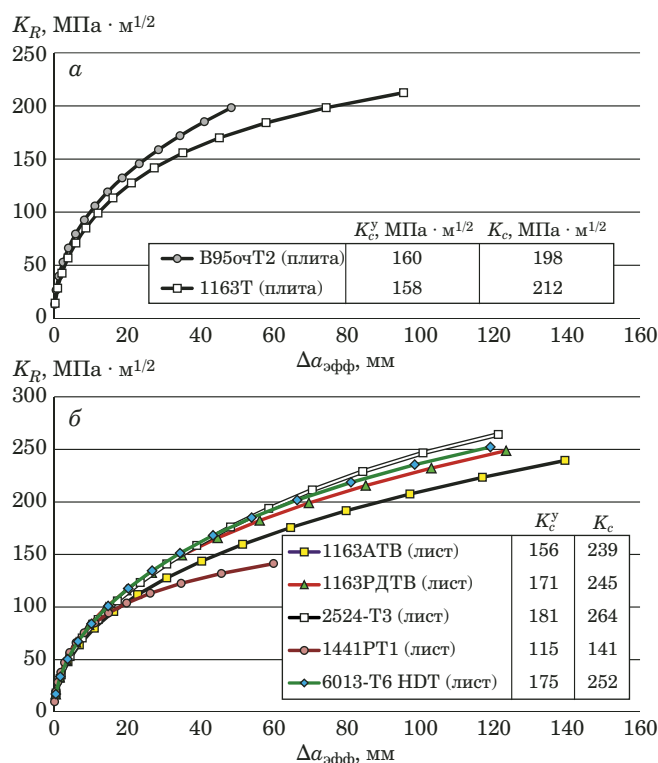


Рис. 7. R -кривые материалов обшивки верхней (В95очТ2, плита) и нижней (1163Т, плита) поверхностей крыла (а), а также обшивки фюзеляжа (б)

Fig. 7. R -curves of skin materials of the upper (V95ochT2, plate) and lower (1163T, plate) wing surfaces (a), and fuselage skin materials (b)

Результаты испытаний на статическую трещиностойкость (усредненные данные испытаний не менее пяти образцов для каждого материала) в виде критических коэффициентов интенсивности напряжений K_c^y и K_c представлены в таблице и в виде R -кривых — на рис. 7.

Выводы

Значения прочности и предела текучести сплавов 7055-Т7751 и В96ц-ЗпчТ12, содержащих добавки циркония, значительно выше соответствующих характеристик рассмотренных алюминиевых сплавов, применяемых для изготовления верхних поверхностей крыла (см. таблицу).

Согласно полученным результатам испытаний на усталость образцов рассматриваемых материалов из листов обшивки фюзеляжа при напряжении $\sigma_{\max}^{\text{брутто}} = 133$ МПа, лучшие показатели имеют сплавы 1163РДТВ и 1441РТ1.

Результаты испытаний на скорость роста трещин в листах обшивки фюзеляжа (см. рис. 6) показали, что в области низких значений $\Delta K \leq 31$ МПа · м^{1/2} преимущество имеет сплав 1441РТ1 (лист), в области высоких значений $\Delta K \geq 31$ МПа · м^{1/2} — сплав 2524-Т3 (лист).

Испытания образцов на статическую трещиностойкость выявили лучшие показатели сплава 2524-Т3 ($K_c^y = 181$ МПа · м^{1/2}).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридляндер И. Н. Алюминиевые сплавы в летательных аппаратах в периоды 1970 – 2000 и 2001 – 2015 гг. / Технология легких сплавов. 2002. № 4. С. 12 – 17.
2. Nesterenko B. G., Nesterenko G. I. Analysis of requirements on fatigue and damage tolerance for civil transport airplanes / Proc. of the 26th Symposium of the International Committee on Aeronautical Fatigue (ICAF), 1 – 3 June 2011, Montreal, Canada. P. 39 – 59.
3. Басов В. Н., Нестеренко Б. Г., Нестеренко Г. И. Разрушение высокопрочных алюминиевых сплавов / В сб.: Полет (90 лет ЦАГИ). — Машиностроение, 2008. С. 87 – 92.
4. Нестеренко Б. Г. Трещиностойкость материалов обшивки конструкции гражданских самолетов / Научный вестник МГТУ ГА. 2010. № 153. С. 7 – 14.
5. Басов В. Н., Нестеренко Г. И. Прочность и усталость материалов обшивки конструкций гражданских самолетов / Научный вестник МГТУ ГА. 2010. № 153. С. 15 – 23.
6. Rambabu P., Prasad N. E., Kutumbarao V. V., Wanhill R. J. H. Aluminium Alloys for Aerospace Applications / Aerospace Materials and Material Technologies. Vol. 1 // Prasad N., Wanhill R., eds. — Springerhink, 2017. P. 29 – 52.
7. Giummarra C., Thomas B., Rioja R. J. New Aluminum Lithium Alloys for Aerospace Applications / Proc. of the 3rd International Conference on Light Metals Technology. September 24 – 26, 2007, Saint-Saveur, Quebec, Canada.
8. Антипов В. В. Металлические материалы нового поколения для планера перспективных изделий авиационно-космической техники / Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 4. С. 2 – 10.

REFERENCES

1. Fridlyander I. N. Aluminum alloys in aircraft in the periods 1970 – 2000 and 2001 – 2015 / Tekhnol. Leg. Splavov. 2002. N 4. P. 12 – 17 [in Russian].
2. Nesterenko B. G., Nesterenko G. I. Analysis of requirements on fatigue and damage tolerance for civil transport airplanes / Proc. of the 26th Symposium of the International Committee on Aeronautical Fatigue (ICAF), 1 – 3 June 2011, Montreal, Canada. P. 39 – 59.
3. Basov V. N., Nesterenko B. G., Nesterenko G. I. Destruction of high-strength aluminum alloys / Polet. — Moscow: Mashinostroeniye, 2008. P. 87 – 92 [in Russian].
4. Nesterenko B. G. Crack resistance of cladding materials for the construction of civil aircraft / Nauch. Vestn. MGTU GA. 2010. N 153. P. 7 – 14 [in Russian].
5. Basov V. N., Nesterenko G. I. Strength and fatigue of cladding materials for civil aircraft structures / Nauch. Vestn. MGTU GA. 2010. N 153. P. 15 – 23 [in Russian].
6. Rambabu P., Prasad N. E., Kutumbarao V. V., Wanhill R. J. H. Aluminium Alloys for Aerospace Applications / Aerospace Materials and Material Technologies. Vol. 1 // Prasad N., Wanhill R., eds. — Springerhink, 2017. P. 29 – 52.
7. Giummarra C., Thomas B., Rioja R. J. New Aluminum Lithium Alloys for Aerospace Applications / Proc. of the 3rd International Conference on Light Metals Technology. September 24 – 26, 2007, Saint-Saveur, Quebec, Canada.
8. Antipov V. V. Metal materials of the new generation for the airframe of promising products of aerospace equipment / Nov. Materialoved. Nauka Tekhn. 2013. N 4. P. 2 – 10 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-55-63>

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ ПОД НАГРУЗКОЙ НА ВЕЛИЧИНЫ ДЕФОРМАЦИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

© **Иван Николаевич Андронов**, Ирина Владимировна Чурилина, Сергей Владимирович Крючков, Николай Павлович Богданов*

Ухтинский государственный технический университет, Россия, 169300, Республика Коми, Ухта, ул. Первомайская, 13; e-mail: *bnp55@mail.ru

Статья поступила 1 августа 2018 г. Поступила после доработки 27 сентября 2018 г. Принята к публикации 30 января 2019 г.

Выполнено экспериментальное исследование влияния предварительного термомеханического воздействия (ТМВ) путем термоциклирования под нагрузкой на величины деформаций, обусловленных эффектом памяти формы (ЭПФ). Исследования осуществляли при двух режимах ТМВ: термоциклировании под постоянными нагрузками, величины которых последовательно увеличивали до уровня максимального значения; термоциклировании под постоянными нагрузками, величины которых последовательно уменьшали от уровня максимального значения до нуля. Исследовали гладкие цилиндрические образцы длиной и диаметром рабочей части 33 и 4 мм, выполненные из сплава ТН-1 с характеристическими температурами мартенситных переходов: $M_n = 326$ К, $M_s = 298$ К, $A_n = 365$ К, $A_s = 395$ К. Опыты осуществляли в режиме термоциклирования через интервалы мартенситных переходов при постоянной величине крутящего момента. Показано, что при первом режиме термомеханического воздействия термоциклирование приводит к монотонному росту деформаций, обусловленных ЭПФ, последующее термоциклирование при той же нагрузке при втором режиме — к заметному увеличению деформации, обусловленной ЭПФ. Предложена логистическая модель явлений мартенситной неупругости в материалах с эффектом памяти формы, основанная на уравнении Ферхюльста, позволяющая достаточно точно описывать деформирование материала на этапах термоциклирования. Разработан расчетно-экспериментальный метод для учета влияния предварительного термомеханического воздействия на деформации, обусловленные ЭПФ.

Ключевые слова: эффект памяти формы; деформация, обусловленная эффектом памяти формы; материалы с памятью формы; интервалы мартенситных переходов; термомеханическое воздействие; коэффициент термомеханического воздействия.

THE EFFECT OF PRELIMINARY THERMAL CYCLING UNDER LOAD ON THE MAGNITUDE OF THE DEFORMATIONS DRIVEN BY THE SHAPE MEMORY EFFECT

© **Ivan N. Andronov**, Irina V. Churilina, Sergei V. Kryuchkov, Nikolai P. Bogdanov*

Ukhta State Technical University, Pervomayskaya ul., 13, Ukhta, Komi Respublika, 169300, Russia; *e-mail: bnp55@mail.ru

Received August 1, 2018. Revised September 27, 2018. Accepted January 30, 2019.

Results of the experimental study of the effect of preliminary thermomechanical impact (TMI) via thermal cycling under load on the deformations attributed to the shape memory effect (SME) are presented. Two modes of TMA were studied: i) thermal cycling under constant loads, the values of which were sequentially increased to the level of the maximum value; and ii) thermal cycling under constant loads, the values of which are successively reduced from the level of the maximum value to zero. Smooth cylindrical samples with a length and diameter of the working part 33 and 4 mm, respectively, made of TN-1 alloy with characteristic martensitic transition temperatures were used. The experiments were carried out in the mode of thermal cycling through the intervals of martensitic transitions at a constant value of torque. It is shown that thermocycling in conditions of mode (i) leads to a monotonic growth of the SME induced deformations, whereas subsequent thermocycling at the same load in conditions of mode (ii) leads to a noticeable increase in the SME induced deformations. A logistic model of the phenomena of martensite inelasticity observed in the materials with shape memory effect is proposed on the base of the Verhulst logistic equation which provides a fairly accurate description of the material deformation during all the stages of thermal cycling. A computational-experimental method has been developed to take into account the effect of a preliminary thermomechanical impact on SME induced deformations.

Keywords: shape memory effect; deformation induced by shape memory effect; intervals of martensite transitions; thermomechanical impact; thermomechanical impact coefficient.

Введение

Хорошо известно, что материалы с памятью формы (СПФ) способны демонстрировать эффекты обратимого формоизменения при термоциклировании через интервалы мартенситных превращений в условии действия механических напряжений [1]. При этом на этапе нагревания, как правило, имеет место эффект памяти формы (ЭПФ), реализуемый в направлении, противоположном действующей нагрузке, а на этапе охлаждения наблюдается накопление деформации в сторону действующей силы (пластичность прямого превращения). Известен ряд работ, выполненных, как физическими методами [2 – 6], так и методами экспериментальной механики [7 – 9], в которых показано, что предварительное деформирование, в том числе предварительное термо-механическое воздействие (ТМВ) путем термоциклирования материала через интервалы мартенситных переходов в нагруженном состоянии [8, 9], способно существенно повысить величину обратимой деформации, реализуемой в процессе теплосмен через интервалы мартенситных переходов под нагрузкой.

Цель данной работы — создание расчетно-экспериментального метода количественного описания влияния предварительного термоциклирования под нагрузкой на величины деформаций, обусловленных ЭПФ.

Материалы и методика эксперимента

Исследовали сплав ТН-1 (53,5 – 56,5 % масс. Ni, 43,2 – 46,5 % масс. Ti), имеющий следующие характеристические температуры мартенситных переходов, К: $M_n = 326$; $M_s = 298$; $A_n = 365$, $A_s = 395$. Гладкие цилиндрические образцы длиной 33 мм и диаметром рабочей части 4 мм, изготовленные в состоянии поставки, перед исследованием подвергали низкотемпературному отжигу

при 823 К в течение одного часа. Далее на специально сконструированной установке [10] образцы в мартенситном состоянии при температуре $T = T_{min}$ сообщали постоянный момент сил M . Затем осуществляли два полных термоцикла в интервале температур $T_{min} \leq T \leq T_{max}$ со скоростью изменения температуры $|\dot{T}| = 0,08$ К/с. Скорость нагревания и охлаждения образца задавали компьютером и регулировали программой управления датчика на основе тарированной хромель-копелевой термопары. При данной скорости нагревания датчик фиксирует температуру с точностью до 2 К. Компьютерная программа контролирует также измерение угла поворота поперечного сечения образца φ и определяет относительный угол закручивания по формуле $\theta = \varphi/l$. При этом точность измерения угла φ составляла 0,009 рад, а крутящего момента — 0,01 Н · м.

Результат рассматривали как среднее значение, полученное по данным измерений для трех образцов, изготовленных из одного прутка при относительной погрешности, не превышающей 0,1 %. При оценке погрешности учитывали случайные ошибки как многократных (подчиняющихся распределению Гаусса), так и однократных (подчиняющихся равномерному распределению) измерений. Для определения суммарной ошибки результата использовали закон сложения независимых величин (ошибок), который справедлив и для сложения доверительных интервалов. Поэтому доверительный интервал измеряемой в серии опытов величины x запишется следующим образом: $\Delta\tilde{x} = \sqrt{\Delta\tilde{x}_{сл}^2 + \Delta\tilde{x}_{он}^2}$, где $\Delta\tilde{x}_{сл}$ — доверительный интервал, соответствующий случайной ошибке многократных измерений; $\Delta\tilde{x}_{он}$ — доверительный интервал, соответствующий ошибке однократных измерений. Для доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ и при трехкратном измерении коэффициент Стьюдента выбирали равным 4,3.

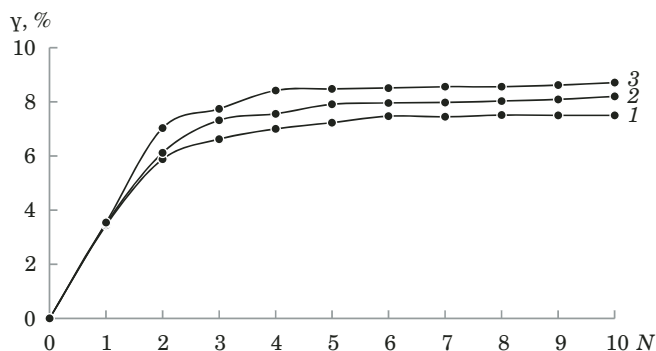


Рис. 1. Зависимость эффекта памяти формы от числа термоциклов для напряжений 100 (1), 200 (2), 300 МПа (3)

Fig. 1. Dependence of shape memory effect on the number of thermal cycles for stresses of 100 (1), 200 (2), 300 MPa (3)

Кроме интегральных характеристик M и φ , в работе использовали расчетные оценки величин сдвиговых деформаций и касательных напряжений, определяемых в приближении идеального пластического тела [1, 11] и отнесенных к внешнему волокну рабочей части образца.

При этом в основе расчетной оценки использовали следующие предположения:

1) выполняется гипотеза плоских сечений: поперечное сечение бруса — плоское и перпендикулярное продольной оси — остается таким же и после деформации;

2) радиус, проведенный из центра поперечного сечения бруса, после деформации остается прямой линией (не искривляется);

3) расстояние между поперечными сечениями, диаметры поперечных сечений после деформации не меняются, а ось бруса не искривляется.

Сдвиговую деформацию во внешнем волокне находили как $\gamma = (d\theta/2) \cdot 100\%$, где d — диаметр рабочей части образца; погрешность измерения деформации сдвига не превышала 0,05 %.

Касательные напряжения в приближении идеально пластического тела при кручении сплошных цилиндрических образцов согласно [1] определяли по формуле $\tau = 12M/\pi d^3$, где M — крутящий момент; d — диаметр рабочей части образца.

Осуществляли два режима термоциклирования. При последовательном росте крутящего момента M , Н·м, и касательных напряжений τ , МПа, (0,84 и 50; 1,68 и 100; 2,51 и 150; 3,36 и 200; 4,20 и 250; 5,04 и 300) был реализован процесс предварительного термомеханического воздействия (ТМВ). Далее после указанной выше процедуры ТМВ термоциклирование осуществляли в режиме убывания крутящего момента M , Н·м, и напряжений σ , МПа, в следующей последовательности: 4,20 и 250; 3,36 и 200; 2,51 и 150; 1,68 и 100; 0,84 и 50; 0,00 и 0. Особенность данных экспериментальных исследований — термо-

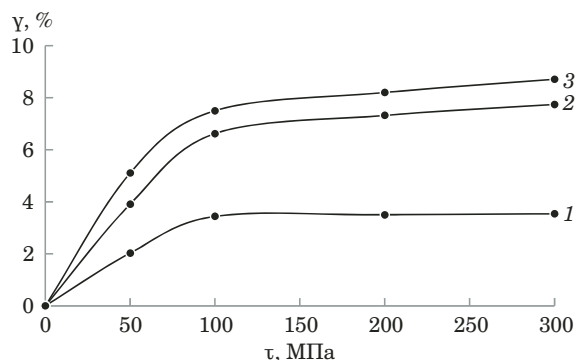


Рис. 2. Зависимость эффекта памяти формы от напряжения для 1 (1), 3 (2) и 10 (3) термоциклов

Fig. 2. Dependence of shape memory effect on mechanical stress for 1 (1), 3 (2) and 10 (3) thermocycles

циклирование при одинаковых параметрах нагружения проводили как без предварительного термоциклического воздействия при последовательно возрастающих величинах параметров нагружения (M , τ), так и после предварительного термоциклического воздействия при последовательно убывающих значениях названных величин. При этом относительная погрешность измерения M не превышала 2 %.

Результаты исследований

Экспериментальные данные по первому режиму ТМВ приведены на рис. 1, где показаны экспериментальные зависимости деформаций, обусловленных ЭПФ, от числа термоциклов при действующих напряжениях, равных 100, 200 и 300 МПа. Видно, что в процессе термоциклирования деформация, обусловленная ЭПФ, монотонно возрастает.

На рис. 2 представлены зависимости деформаций, обусловленных ЭПФ, от величин действующих напряжений для первого (1), третьего (2) и десятого (3) термоциклов.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные для двух режимов термоциклирования (для первого — γ_1 и второго — γ_2 режимов ТМВ), обусловленные ЭПФ, а также величины коэффициента термомеханического воздействия $k_{\text{ТМВ}}$, показывающего предварительное влияние ТМВ на величину обратимой деформации, реализуемой в процессе теплосмен через интервалы мартенситных переходов под нагрузкой (все результаты даны для вторых термоциклов). Коэффициент ТМВ определяли [8] как отношение деформаций, обусловленных ЭПФ, для двух режимов термомеханического воздействия:

$$k_{\text{ТМВ}} = \gamma_2/\gamma_1 = 1 + \Delta\gamma/\gamma_1.$$

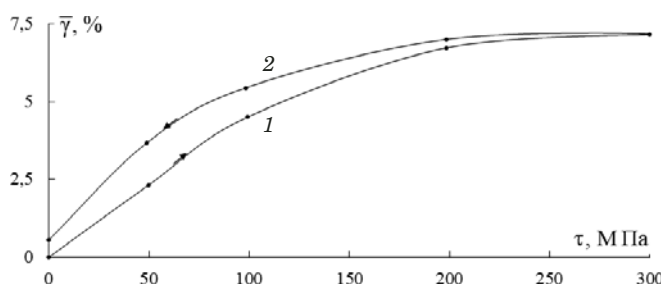


Рис. 3. Экспериментальная зависимость средней величины деформации, обусловленной ЭПФ, во втором термодикле от касательных напряжений τ для первого (1) и второго (2) режимов ТМВ

Fig. 3. The experimental dependence of the average value of the strain attributed to the SME in the second thermal cycle on the tangential stresses τ for the first (1) and second (2) TMI modes

Графически основные результаты экспериментов показаны на рис. 3. Кривая 1 (восходящая линия) описывает процесс термоциклирования без предварительного ТМВ при возрастающих значениях моментов сил. Кривая 2 (нисходящая линия) соответствует термоциклам после предварительного ТМВ в режиме убывающих значений моментов (стрелки указывают последовательность осуществления опытов). Сопоставление кривых 1 и 2 свидетельствует о том, что предварительное ТМВ существенно влияет на величину эффекта памяти формы и приводит к заметному повышению последней.

Таблица 1. Основные результаты экспериментов

Table 1. The main experimental results

Определяемые параметры	Касательные напряжения τ , МПа				
	0	50	100	200	300
Угловая деформация γ_1 , %	0	3,60	5,92	6,74	7,04
	0	3,56	5,88	6,72	7,00
	0	3,58	5,84	6,76	7,05
Среднее значение угловой деформации $\bar{\gamma}_1$, %	0	$3,58 \pm 0,05$	$5,88 \pm 0,10$	$6,74 \pm 0,05$	$7,03 \pm 0,07$
Угловая деформация γ_2 , %	0,42	5,10	6,90	6,88	7,04
	0,44	5,0	6,85	6,98	7,00
	0,42	5,02	6,80	6,90	7,05
Среднее значение сдвиговой деформации $\bar{\gamma}_2$, %	$0,43 \pm 0,03$	$5,04 \pm 0,13$	$6,85 \pm 0,12$	$6,92 \pm 0,13$	$7,03 \pm 0,06$
Приращение сдвиговой деформации $\Delta\gamma = (\gamma_2 - \gamma_1)$, % (за счет ТМВ)	0,42	1,50	0,98	0,12	0
	0,44	1,44	0,97	0,26	0
	0,42	1,44	0,96	0,14	0
Среднее значения приращения сдвиговой деформации $\Delta\bar{\gamma}$, %	$0,43 \pm 0,03$	$1,46 \pm 0,09$	$0,97 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,18$	0
Коэффициент ТМВ $k_{\text{ТМВ}} = \gamma_2/\gamma_1 = 1 + \Delta\gamma/\gamma_1$	—	1,42	1,17	1,02	0
	—	1,40	1,16	1,04	0
	—	1,40	1,16	1,02	0
Среднее значение $\bar{k}_{\text{ТМВ}}$	—	$1,41 \pm 0,03$	$1,16 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,03$	0

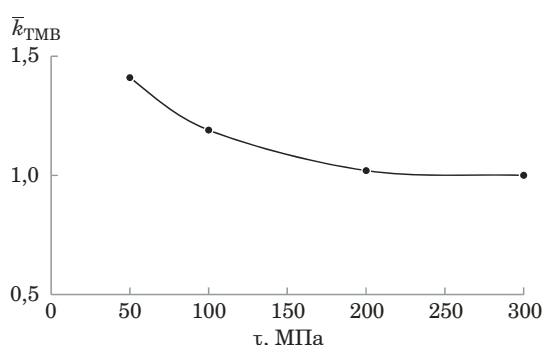


Рис. 4. Зависимость коэффициента термомеханического воздействия $k_{\text{ТМВ}}$ от величины τ при напряжении ТМВ, равном 300 МПа

Fig. 4. Dependence of the thermomechanical impact coefficient k on the value of k_{TMA} at a TMI stress value 300 МПа

На рис. 4 приведена экспериментальная зависимость средних значений $\bar{k}_{\text{ТМВ}}$ от τ , из которой следует, что данный параметр увеличивается при уменьшении действующих напряжений.

Из табл. 1 следует, что приращение деформации изменяется при возрастании касательных напряжений. Это наглядно видно по кривой на рис. 5, где представлена зависимость приращения деформации $\Delta\bar{\gamma}$ от величины действующих напряжений при напряжении ТМВ, равном τ . При этом максимум приращения деформации наблюдаем при напряжении $\tau = 50$ МПа.

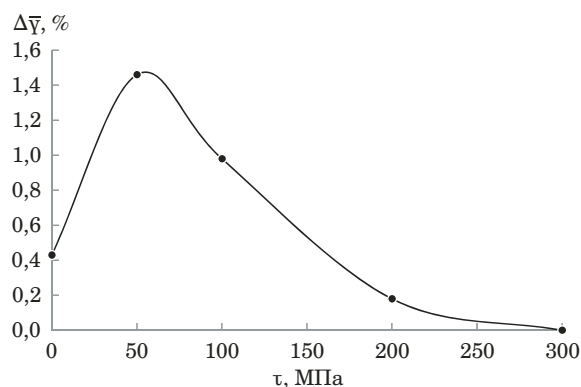


Рис. 5. Зависимость $\Delta\bar{\gamma}$ от уровня действующих напряжений при напряжении ТМВ

Fig. 5. Dependence of $\Delta\bar{\gamma}$ on the level of effective stresses under mechanical stresses of TMI

Анализ и обобщение полученных результатов

На рис. 1 – 5 представлены данные экспериментальных исследований влияния предварительного термомеханического воздействия на деформации, обусловленные ЭПФ. Теоретических моделей, позволяющих объяснить, а тем более количественно описать все основные полученные закономерности, на сегодняшний день нет.

Одним из эффективных методов математического описания свойств мартенситной неупругости является структурно-аналитическая теория прочности [12]. Однако применение указанной теории для решения конкретных инженерно-технических задач оказывается достаточно трудоемким из-за технических сложностей определения физических параметров на разных масштабных уровнях. Кроме того, указанная теория не учитывает влияние термосиловой истории на величину дисторсии кристаллографической решетки, а значит, и на макродеформацию в глобальном базисе. Исходя из этого, для математического обобщения полученных экспериментальных результатов использовали логистический подход, основанный на уравнении Ферхюльста, полученном еще в XIX веке применительно к описанию роста численности населения [13].

Для описания деформаций, обусловленных явлениями мартенситной неупругости при термоциклировании через интервалы мартенситных переходов, этот подход реализован в [14], а позже его адаптировали к материалам с ЭПФ при термоциклировании [15].

На рис. 6 представлены аналитически рассчитанные по уравнению Ферхюльста изменения мартенситной фазы Φ при термоциклировании в интервалах прямого и обратного мартенситных превращений. Данную гистерезисную пет-

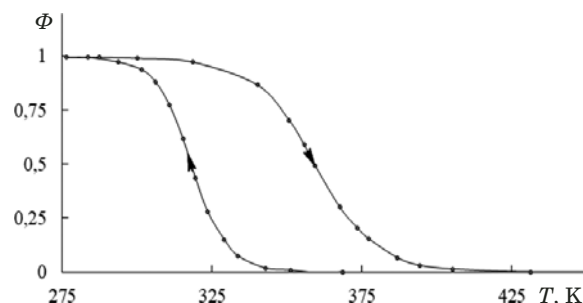


Рис. 6. Расчетные зависимости доли мартенситной фазы от температуры при термоциклировании материала через интервалы мартенситных переходов: $M_k = 310$ K; $M_n = 337$ K; $A_n = 348$ K; $A_k = 393$ K

Fig. 6. The calculated temperature dependence of the martensite phase during thermal cycling of the material through the intervals of martensite transitions: $M_k = 310$ K; $M_n = 337$ K; $A_n = 348$ K; $A_k = 393$ K

лю можно задать аналитически в виде уравнения Ферхюльста:

$$d\Phi = -K\Phi(1 - \Phi)dT, \quad (1)$$

где K — положительная константа, определяющая наклон кривой. После интегрирования получим соотношение, которое описывает зависимость величины фазы мартенсита Φ от температуры T :

$$\Phi = \frac{H(-\dot{T})}{1 + e^{K_M(T - M_0)}} + \frac{H(\dot{T})}{1 + e^{K_A(T - A_0)}}, \quad (2)$$

где K_M и K_A — значения K для восходящего и нисходящего участков кривой $\Phi(T)$; M_0 и A_0 — средние арифметические температур фазовых переходов; $H(x)$ — функция Хевисайда; T — производная от температуры по времени [16]. В [15] использовали основное соотношение для определения приращения деформации в результате изменения фазы:

$$d\varepsilon_{ij} = \alpha_0 \sigma_{ij} d\Phi, \quad (3)$$

где ε_{ij} и σ_{ij} — компоненты тензоров деформаций и напряжений; α_0 — размерный скалярный параметр.

Как унифицированное уравнение для общего случая напряженного состояния, используемого при термоциклировании, предложили

$$d\varepsilon_{ij} = (a \text{Dev } \sigma_{ij} + b \text{Sp } \sigma_{ij}) d\Phi, \quad (4)$$

где a и b — размерные скалярные параметры, в общем случае $a \neq b$; Dev и Sp — девиаторная и шаровая части тензора напряжений σ_{ij} . Однако это выражение не является завершённым, так как не учитывает эволюцию изменения определяющего соотношения, связанную с повторением

термоциклов и изменением величины напряжения термоциклирования.

Анализ данных работы [9] позволяет учесть данную эволюцию, которая представлена на рис. 1 восходящими линиями, и записать соотношение (4) в общем виде:

$$d\varepsilon_{ij} = (a \operatorname{Dev} \varepsilon_{ij} + b \operatorname{Sp} \sigma_{ij})(1 - e^{-cN}) \times \\ \times [1 - \exp\{-k(\sigma_i + |I_1(\sigma_{ij})|/3)\}]d\Phi, \quad (5)$$

где $(1 - e^{-cN})$ и $[1 - \exp\{-k(\sigma_i + |I_1(\sigma_{ij})|/3)\}]$ — множители, учитывающие влияние количества термоциклов и уровня действующих напряжений на приращение деформации, обусловленной ЭПФ; c, k — скалярные величины, определяемые по результатам экспериментов;

$$\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{11} - \sigma_{33})^2 + \\ + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + 6(\tau_{12}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{23}^2)} \quad (6)$$

интенсивность напряжений в соответствии с принятой в [16]; $I_1(\sigma_{ij})$ — первый инвариант тензора напряжений.

Интегрирование уравнения (5) выполнено для чистого сдвига: $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \tau_{12} = \tau_{23} = 0$; $\tau_{13} = \tau_0$ — фиксированное значение величины касательных напряжений.

В результате интегрирования уравнения (5) получили

$$\gamma(\tau, N) = 2\varepsilon_{13}(\tau, N) = \\ = 2a(1 - e^{-cN})(1 - e^{-k\tau\sqrt{3}}). \quad (7)$$

Скалярные параметры a, c, k так же, как и в работе [9], определяли путем регрессионного анализа экспериментальных данных, чтобы ана-

литическая функция (7) приближала экспериментальные точки (см. рис. 1) с наименьшей среднеквадратичной погрешностью.

Из рис. 1 следует, что для $4 \leq N \leq 10$ имеем $\gamma \approx \text{const}$, а это означает, что в аппроксимирующем выражении (7) можно считать $(1 - e^{-cN}) \approx 1$, следовательно, данное выражение можно представить в виде

$$\gamma(\tau, N) = 2a(1 - e^{-k\tau\sqrt{3}}). \quad (8)$$

Записывая выражение (8) для $N = 1, \tau$, равного 100 и 300 МПа, получим систему уравнений

$$\gamma(100, 10) = 2a(1 - e^{-100k\sqrt{3}}); \quad (9)$$

$$\gamma(300, 10) = 2a(1 - e^{-300k\sqrt{3}}), \quad (10)$$

где $\gamma(100, 10)$ и $\gamma(300, 10)$ — соответствующие экспериментальные значения угловых деформаций. Решая систему уравнений (9) и (10) путем замены переменных $x = e^{-100k\sqrt{3}}$, находим численные значения:

$$E_k = -\frac{\ln x}{100} \sqrt{3} = 0,01 \text{ МПа}^{-1},$$

$$a = \frac{\gamma(100, 10)}{2(1 - e^{-100k\sqrt{3}})} = 4,41 \% = 4,41 \cdot 10^{-2}.$$

Далее определяли весь спектр возможных значений параметра c путем последовательного их перебора. Согласно (7) параметр

$$c = -\frac{1}{N} \ln \left[1 - \frac{\gamma(\tau, N)}{2a(1 - e^{-k\tau\sqrt{3}})} \right], \quad (11)$$

где N — номер термоцикла.

Таблица 2. Экспериментальные угловые деформации γ_{Ni} , параметры c_{Ni} и суммы квадратов отклонений δ_{Ni} расчетных и угловых деформаций

Table 2. Experimental angular deformations γ_{Ni} , parameters c_{Ni} , and the sum of squared deviations δ_{Ni} of the calculated and angular deformations

N	$\gamma_{N1}, \%$	$\gamma_{N2}, \%$	$\gamma_{N3}, \%$	c_{N1}	c_{N2}	c_{N3}	$\delta_{N1}, \%$	$\delta_{N2}, \%$	$\delta_{N3}, \%$
1	3,44	3,50	3,50	0,64	0,53	0,52	1,913	2,76	2,83
2	5,88	6,12	6,12	0,83	0,63	0,81	2,73	1,93	2,59
3	6,62	7,32	7,32	0,81	0,65	0,71	2,59	1,905	2,01
4	7,00	7,56	7,56	0,83	0,54	0,81	2,73	2,69	2,59
5	7,23	7,91	7,91	1,1	0,52	0,68	4,44	2,83	1,921
6	7,47	7,96	7,96	—	0,45	0,59	—	4,10	2,12
7	7,45	7,98	7,98	—	0,39	0,53	—	5,51	2,75
8	7,51	8,03	8,03	—	0,35	0,47	—	6,67	3,73
9	7,50	8,09	8,09	—	0,33	0,45	—	7,32	4,10
10	7,50	8,20	8,20	—	0,32	0,50	—	7,68	3,19

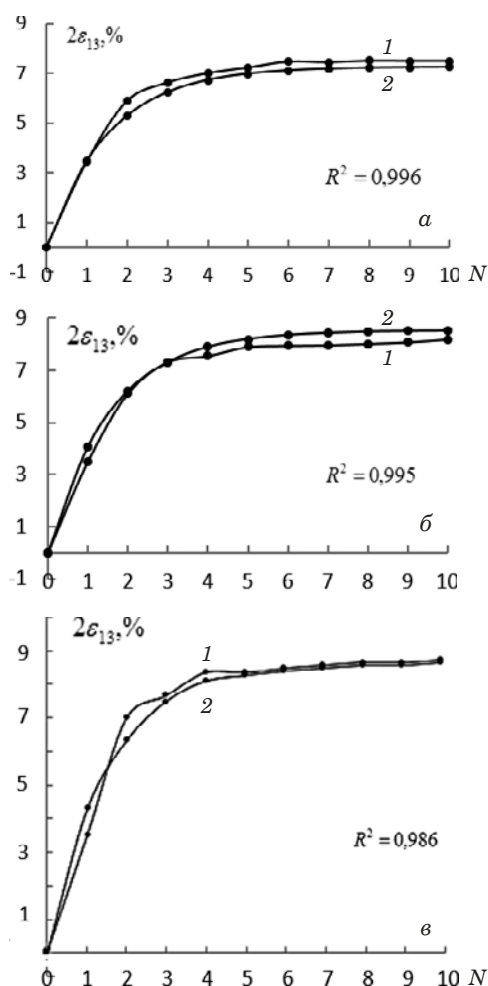


Рис. 7. Экспериментальные (1) и расчетные (2) зависимости обратимой угловой деформации $2\varepsilon_{13}$ материалов с ЭФП от числа циклов при напряжениях τ_{13} , равных 100 (а), 200 (б), 300 МПа (в), не прошедших ТМВ

Fig. 7. Experimental (1) and calculated (2) dependences of the reversible angular deformation $2\varepsilon_{13}$ of SME materials on the number of cycles at ε_{13} equal to 100 (a), 200 (b), 300 MPa (c) not exposed to TMI

С учетом дискретности из (11) получили

$$c_{NJ} = -\frac{1}{N} \ln \left[1 - \frac{\gamma_{NJ}}{2\alpha(1 - e^{-k\tau_j\sqrt{3}})} \right], \quad (12)$$

где N — число термоциклов; J — число уровней действующих напряжений, при этом $N = 1, 2, \dots, 10$; $J = 1, 2, 3$.

Например,

$$c_{23} = -\frac{1}{2} \ln \left[1 - \frac{\gamma_{23}}{2\alpha(1 - e^{-k\tau_3\sqrt{3}})} \right],$$

где γ_{23} — экспериментальное значение угловой деформации, приведенное в табл. 2 для второго цикла при $\tau = \tau_3 = 300$ МПа и равное 7,03 %. Согласно табл. 2 всего членов c_{NJ} будет 30: 10 при $\tau = 100$ МПа; 10 при $\tau = 200$ МПа; 10 при $\tau =$

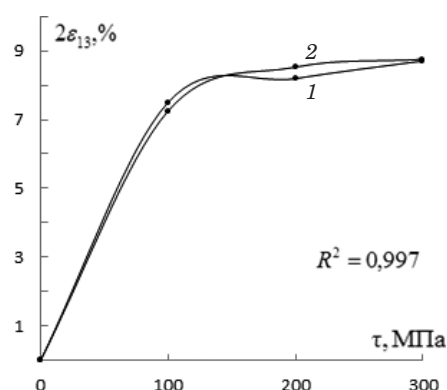


Рис. 8. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости эффекта памяти формы от напряжения для десятого термоцикла

Fig. 8. Experimental (1) and calculated (2) dependence of the shape memory effect on the stress value for tenth ($N = 10$) thermal cycle

= 300 МПа. Ниже приведено расчетное значение угловой деформации

$$\gamma_{NJnj}^p = \gamma^p(N, J, n, j) = 2\alpha(1 - e^{c_{NJ}n})(1 - e^{-k\tau_j\sqrt{3}}), \quad (13)$$

где N, J — фиксированные индексы ($1 \leq N \leq 10$; $1 \leq J \leq 3$); а n, j — переменные индексы ($1 \leq n \leq 10$; $1 \leq j \leq 3$). Очевидно, что максимальная сходимость экспериментальных и расчетных значений деформаций будет тогда, когда квадратный корень из суммы квадратов отклонений названных величин минимален, т.е.

$$\delta_{NJ} = \sqrt{\sum_{j=1}^3 \sum_{n=1}^{10} (\gamma_{nj} - \gamma_{NJnj}^p)^2} = \min. \quad (14)$$

В табл. 2 в столбцах 2 – 4 приведены экспериментальные значения угловых деформаций для термоциклов 1 – 10; в столбцах 5 – 7 — значения коэффициентов c_{NJ} , найденных по формуле (12); в столбцах 8 – 10 — величины суммы квадратов отклонений расчетных и угловых деформаций δ_{NJ} , определенных согласно (14); прочерки означают, что соответствующие значения коэффициентов ($c_{61}, c_{71}, c_{81}, c_{91}, c_{101}$) не определены, так как уравнение (12) для приведенного набора индексов не имеет решений. Видно, что минимальная сумма квадратов отклонений реализуется при $c_{NJ} = c_{32} = 0,65$. Таким образом, окончательно рабочие параметры для уравнения регрессии (7) будут иметь следующие значения: $k = 0,01$ МПа⁻¹; $\alpha = 4,41$ %; $c = 0,65$.

На рис. 7 для сравнения представлены расчетные и экспериментальные зависимости угловых деформаций, реализуемых при чистом сдвиге ($\gamma = 2\varepsilon_{13}$) и обусловленных ЭПФ, от числа термоциклов. Расчетные значения касательных на-

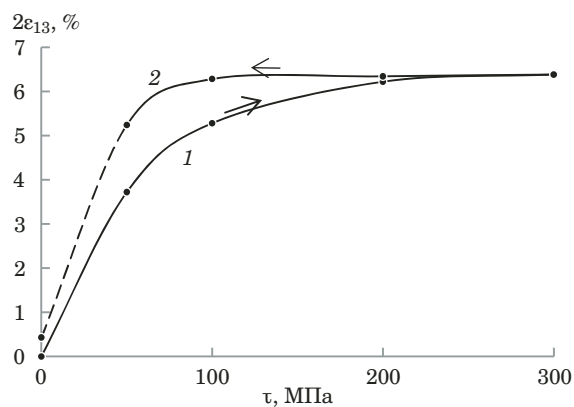


Рис. 9. Расчетная зависимость величины эффекта памяти формы во втором термоцикле от напряжения без (1) и подвергнутого (2) ТМВ при напряжениях 50, 100, 150, 200 и 300 МПа

Fig. 9. The calculated dependence of the shape memory effect in the second thermal cycle on the stress value: before (1) and after TMI (2) at 50, 100, 150, 200, and 300 МПа

пряжений τ_{13} выбирали равными 100 (а), 200 (б) и 300 МПа (в).

Соотношение (7) позволяет также построить зависимости расчетной величины деформации от действующих напряжений для конкретного числа циклов. На рис. 8 приведены расчетная и экспериментальная зависимости сдвиговой деформации от напряжений для $N = 10$. Проверка адекватности регрессии по критерию Фишера при большом числе циклов (N равно и больше 10) показывает совпадение модельной и экспериментальной кривой с вероятностью не менее 99 %.

В методике, описанной выше, использовали соотношение (7) для описания «восходящей» кривой на экспериментальных зависимостях величины эффекта памяти формы во втором термоцикле от касательных напряжений. Для описания «нисходящей» линии, аналогичной кривой 2 на рис. 3, использовали унифицированное соотношение, которое получали путем умножения соотношения (5) на $\bar{k}_{\text{ТМВ}}$:

$$d\varepsilon_{ij} = \bar{k}_{\text{ТМВ}} (a \text{Dev} \sigma_{ij} + b \text{Sp} \sigma_{ij}) \times \left[1 - \exp \left(- \frac{cN}{\sigma_i + |I_1(\sigma_{ij})|/3} \right) \right] \times \left[1 - \exp \left[-k \left(\sigma_i + \frac{|I_1(\sigma_{ij})|}{3} \right) \right] \right] d\Phi. \quad (15)$$

Здесь $\bar{k}_{\text{ТМВ}}$ — коэффициент ТМВ, зависящий, вообще говоря, от напряжения и определяемый из экспериментальной зависимости, представленной на рис. 4.

После интегрирования уравнения (15) находим

$$\gamma(\tau, N) = 2\varepsilon_{13}(\tau, N) = 2a\bar{k}_{\text{ТМВ}}(1 - e^{-cN})(1 - e^{-k\tau\sqrt{3}}). \quad (16)$$

На рис. 9 приведена расчетная зависимость эффекта памяти формы от напряжения по уравнению (7) при $N = 2$ для этапа роста напряжения (кривая 1) до 300 МПа и последующего термоциклирования под напряжениями 200, 100, 50 (сплошная кривая 2). При дальнейшем термоциклировании при $\tau = 0$ реализуется эффект обратимой памяти формы. Пунктирная линия — переход от термоциклирования под нагрузкой к термоциклированию в свободном состоянии.

Выводы

Сравнение экспериментальных и теоретических данных на рис. 7 – 9 с многочисленными результатами экспериментальных исследований, приведенными, например, в работах [8, 9], свидетельствует о том, что предложенный расчетно-экспериментальный метод хорошо описывает основные функционально-механические свойства никелида титана, подвергнутого предварительному термомеханическому воздействию, что может быть использовано в решении прикладных задач, связанных с применением материалов с памятью формы в изделиях различного функционального назначения.

Предложенная модель явлений мартенситной неупругости в материалах с эффектом памяти формы, основанная на логистическом уравнении Ферхюльста, позволяет достаточно успешно описывать механическое поведение материала на этапе термоциклирования как без, так и после предварительного ТМВ. В связи с этим можно утверждать, что создан расчетно-экспериментальный метод для учета влияния предварительного термомеханического воздействия на деформации, обусловленные ЭПФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. Эффект памяти формы. — Л.: Изд. ЛГУ, 1987. — 216 с.
2. Прокошкин С. Д., Хмелевская И. Ю., Рыклина Е. П., Браиловский В., Коротичский А. В., Инаекян К. Э. Возможности управления функциональными свойствами сплавов Ti – Ni с памятью формы методами ТМО. — В сб.: Фундаментальные проблемы современного материаловедения / Под общей ред. В. Е. Громова. — Новокузнецк, 2015. С. 135 – 141.
3. Рыклина Е. П., Прокошкин С. Д., Крейцберг А. Ю. Возможности достижения предельно высоких эффектов памяти формы в сплаве Ti-50,0 ат. % Ni в различных структурных состояниях аустенита / Изв. РАН. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 11. С. 1644 – 1652.

4. Рыклина Е. П., Прокошкин С. Д., Крейсберг А. Ю. Возможности достижения аномально высоких параметров ЭПФ сплава Ti-50,0 ат. % Ni в различных структурных состояниях аустенита / Известия РАН. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 11. С. 1653 – 1663.
5. Беляев С. П., Рубаник В. В., Реснина Н. Н., Рубаник В. В., Ломакин И. В., Рубаник О. Е. Влияние предварительной деформации на функциональные свойства биметаллического композита «TiNi – Сталь» / Вестник тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 1152 – 1154.
6. Плотников В. А., Грязнов А. С., Харламов И. В. Обратимый деформационный ресурс при циклировании термоупругих мартенситных превращений в никелиде титана в условиях механического нагружения / Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2011. Т. 8. № 2. С. 63 – 66.
7. Андронов И. Н., Овчинников С. К. Эффекты обратимого формоизменения никелида титана при термоциклировании / Деформация и разрушение материалов. 2005. № 5. С. 28 – 30.
8. Андронов И. Н., Богданов Н. П., Вербаховская Р. А., Пластинина Е. В., Чурилина Е. В. Влияние циклического термомеханического воздействия на обратимые деформации и энергоёмкость никелида титана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 59 – 62.
9. Андронов И. Н., Богданов Н. П., Вербаховская Р. А. Феноменологическое описание поведения материалов с каналами мартенситной неупругости при термоциклировании под нагрузкой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 5. С. 47 – 50.
10. Заявка 94007969/28 РФ, 1538 МПК G0103/08. Установка для испытания образцов материалов при сложном напряженном состоянии. Полезная модель / Власов В. П., Андронов И. Н., Какуля Ю. Б. — № 94007969/28; заявл. 05.03.94; опубл. 16.01.96.
11. Работнов Ю. Н. Механика деформируемого твердого тела: Учебное пособие для вузов. — М.: Наука, 1988. — 712 с.
12. Лихачев В. А., Малинин В. Г. Структурно-аналитическая теория прочности. — СПб.: Изд. Санкт-Петербург, 1993. — 471 с.
13. Verhulst P. F. Notice sur la loi que la population poursuit dans son accroissement / Correspondance mathématique et physique. 1838. N 10. P. 113 – 121.
14. Малигин Г. А. О кинетике бездиффузионных фазовых превращений мартенситного типа на мезоскопическом уровне / Физика твердого тела. 1993. Т. 35. № 11. С. 2993 – 3002.
15. Андронов И. Н., Богданов Н. П., Уляшева Л. А. Аналитическая модель управления фазой мартенсита под нагрузкой / Прикладная механика и техническая физика. 2009. Т. 50. № 4. С. 196 – 200.
16. Малинин Н. Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. — М.: Машиностроение. 1968. — 400 с.
2. Prokoshkin S. D., Khmelevskaya I. Yu., Rykлина E. P., Brailovsky V., Korotitsky A. V., Inaekyan K. E. Possibilities to control the functional properties of Ti – Ni alloys with shape memory by TMT methods. — In: Fundamental problems of modern materials science / V. E. Gromov, ed. — Novokuznetsk, 2015. P. 135 – 141 [in Russian].
3. Rykлина E. P., Prokoshkin S. D., Kreitsberg A. Yu. The possibility of achieving extremely high shape memory effects in the alloy Ti-50.0 at. % Ni in various structural states of austenite / Izv. RAN. Ser. Fiz. 2013. Vol. 77. N 11. P. 1644 – 1652 [in Russian].
4. Rykлина E. P., Prokoshkin S. D., Kreisberg A. Yu. The ability to achieve abnormally high parameters of the SME of the alloy Ti-50.0 at. % Ni in various structural states of austenite / Izv. RAN. Ser. Fiz. 2013. Vol. 77. N 11. P. 1653 – 1663 [in Russian].
5. Belyaev S. P., Rubanik V. V., Resnina N. N., Rubanik V. V., Lomakin I. V., Rubanik O. E. The effect of pre-strain on the functional properties of the TiNi – Steel bimetallic composite / Vestn. Tambov. Univ. Ser. Estestv. Tekhn. Nauki. 2010. Vol. 15. Vyp. 3. P. 1152 – 1154 [in Russian].
6. Plotnikov V. A., Gryaznov A. S., Kharlamov I. V. Reversible deformation resource when cycling thermoelastic martensitic transformations in titanium nickelide under mechanical loading / Fund. Probl. Sovrem. Materialoved. 2011. Vol. 8. N 2. P. 63 – 66 [in Russian].
7. Andronov I. N., Ovchinnikov S. K. Effects of reversible shaping of titanium nickelide during thermal cycling / Deform. Razrush. Mater. 2005. N 5. P. 28 – 30 [in Russian].
8. Andronov I. N., Bogdanov N. P., Verbakhovskaya R. A., Platinina E. V., Churilina E. V. Effect of cyclic thermomechanical effects on reversible deformations and energy intensity of titanium nickelide / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 1. P. 59 – 62 [in Russian].
9. Andronov I. N., Bogdanov N. P., Verbakhovskaya R. A. Phenomenological description of the behavior of materials with martensitic inelasticity channels during thermal cycling under load / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 5. P. 47 – 50 [in Russian].
10. RF Application 94007969/28, 1538 MPK G0103/08. Installation for testing samples of materials under complex stress state / Vlasov V. P., Andronov I. N., Kakulia Yu. B.; applicant and owner UGTU. — N 94007969/28; appl. 05.03.94; publ. 16.01.96 [in Russian].
11. Rabotnov Yu. N. The mechanics of a deformable solid different. manual for universities. — Moscow: Nauka, 1988. — 712 p. [in Russian].
12. Likhachev V. A., Malinin V. G. Structural — analytical theory of strength. — St. Petersburg: Izd. Sankt-Peterburg, 1993. — 471 p. [in Russian].
13. Verhulst P. F. Notice sur la loi que la population poursuit dans son accroissement / Correspondance mathématique et physique. 1838. N 10. P. 113 – 121.
14. Malygin G. A. On the kinetics of diffusionless phase transformations of the martensitic type at the mesoscopic level / Fiz. Tv. Tela. 1993. Vol. 35. N 11. P. 2993 – 3002 [in Russian].
15. Andronov I. N., Bogdanov N. P., Ulyasheva L. A. Analytical model of controlling the phase of martensite under load / Prikl. Mekh. Tekhn. Fiz. 2009. Vol. 50. N 4. P. 196 – 200 [in Russian].
16. Malinin N. N. Applied theory of plasticity and creep. — Moscow: Mashinostroenie, 1968. — 400 p. [in Russian].

REFERENCES

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-64-72>

ВЫБОР ЧАСТОТЫ ДИСКРЕТИЗАЦИИ И ОПТИМАЛЬНЫЙ СПОСОБ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ СИГНАЛОВ В ЗАДАЧАХ РАССМОТРЕНИЯ СЛУЧАЙНОГО ПРОЦЕССА НАГРУЖЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ

© Ирина Викторовна Гадолина^{1*}, Наталья Геннадиевна Лисаченко², Юрий Анатольевич Свирский³, Дмитрий Андреевич Дубин⁴

¹ Институт машиноведения им. А. А. Благодина РАН, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский переулок, 4; *e-mail: gadolina@mail.ru

² АО «ОНИИ «Технология» им. А. Г. Ромашина», Россия, 249031, г. Обнинск, Калужская область, Киевское шоссе, 15; e-mail: lisachenko@technologiya.ru

³ Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н. Е. Жуковского, Россия, 140180, г. Жуковский, Московская область, улица Жуковского, 1; e-mail: yury.svirsky@tsagi.ru

⁴ Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, улица 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1; e-mail: dubin.connect@mail.ru

Статья поступила 20 марта 2019 г. Поступила после доработки 22 апреля 2019 г. Принята к публикации 22 апреля 2019 г.

Рассмотрены теоретические и практические вопросы цифровой обработки информации в задачах оценки долговечности в процессе нагружения. В связи со спецификой задачи, в которой первостепенное значение имеет точное определение величин экстремумов и их последовательности, ряд общепринятых рекомендаций оказывается неприемлемым. Так, например, теорема Котельникова, которая первоначально была предложена применительно к задачам оценки частотного состава процесса, может привести к значительным погрешностям. Показано, что требования, предъявляемые к анализу случайных процессов нагружения для дальнейшей оценки долговечности, в силу своей специфики находятся в противоречии с указанными требованиями, а именно, при выборе частоты согласно этому правилу можно допустить ошибку, причем не в запас оценки прочности. Рассмотрен вопрос цифровой фильтрации аппаратных выбросов. Проанализированы альтернативные подходы к выделению экстремумов случайного процесса: 1) непосредственное аппаратное выделение экстремумов; 2) дискретизация по методу пересечений уровней. Последний подход обладает оптимальным алгоритмом для выделения экстремумов и дает возможность с меньшими затратами и большей точностью выделить экстремумы случайного процесса. Естественный переход к целочисленной арифметике позволяет провести дальнейшую оптимизацию данного алгоритма. На модельных и реальных примерах продемонстрирован выигрыш в терминах быстродействия и оперативной памяти, что в конечном счете будет способствовать увеличению достоверности информации, необходимой для оценки долговечности. Экономия на памяти и быстродействии позволит обрабатывать более длительные реализации, что в результате даст возможность уточнения долговечности на стадии промышленной эксплуатации и для оценки остаточного ресурса.

Ключевые слова: случайный процесс нагружения; частота дискретизации; целочисленная арифметика; дискретизация по пересечению уровней; экстремумы; метод дождя; усталость материалов; долговечность.

THE CHOICE OF THE SAMPLING FREQUENCY AND OPTIMAL METHOD OF SIGNAL DIGITAL PROCESSING IN THE PROBLEMS CONSIDERING RANDOM LOADING PROCESS FOR ASSESSING DURABILITY

© Irina V. Gadolina^{1*}, Natalia G. Lisachenko², Yuriy A. Svirskiy³, Dmitry A. Dubin⁴

¹ Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Maly Kharitonievsky per. 4, Moscow, 101000, Russia; *e-mail: gadolina@mail.ru

- ² A. G. Romashin ORPE Technologiya, Kievskoe sh., 15, Obninsk, Kalyga oblast, 249031, Russia; e-mail: lisachenkong@technologiya.ru
- ³ N. E. Zhukovsky The Central Aerohydrodynamic Institute (TsAGI), Zhukovskogo ul. 1, Zhukovsky, Moscow oblast, 140180, Russia; e-mail: yury.svirsky@tsagi.ru
- ⁴ Bauman Moscow State Technical University, 2 Baumanskaya ul. 5-1, Moscow, 105005, Russia; e-mail: dubin.connect@mail.ru

Received March 20, 2019. Revised April 22, 2019. Accepted April 22, 2019.

Theoretical and practical issues of processing digital information in the problems related to durability assessment in conditions of loading are considered. Due to the specifics of the problem, in which the precise determination of the extreme values and their sequence is of primary importance, a number of generally accepted recommendations appeared invalid. For example, the Kotelnikov theorem, which was originally proposed in relation to the problems of estimating the frequency composition of the process, can lead to significant errors. It is shown that the requirements to the analysis of random loading processes with a goal of further assessment of the durability, due to their specificity, contradict with the specified requirements, namely, when choosing a frequency according to this rule, an error can be made, and not to the margin of the strength assessment. We considered the issue regarding digital filtering of hardware overshoots. Alternative approaches to the selection of extrema of the random process are analyzed: 1) direct hardware selection of extrema and 2) discretization by the method of level crossings. The latter approach has an optimal algorithm for isolating extremes and makes it possible to isolate extremes of a random process with lower costs and greater accuracy. The natural transition to integer arithmetic provides further optimization of the algorithm. The model and real examples demonstrate gains in terms of speed and memory, which ultimately promote an increase in the reliability of the information required for assessing the durability. The savings in memory and performance will allow processing of long-term implementations and result in a more accurate estimating of the remaining life and durability at the stage of production.

Keywords: random process of loading; sampling frequency; integer arithmetic; discretization by the level crossing; extrema; rain-flow method; fatigue of materials; durability.

Введение

На стадии эксплуатации изделий машиностроения часто встает задача оценки остаточного ресурса [1], а также продления расчетного ресурса. С проблемами оценки нагруженности и ресурса сталкиваются специалисты в авиации [2], энергетике [3]. В задачах транспортного машиностроения актуальным является сопоставление расчетной и эксплуатационной надежности в связи с уточнением расчетных методов оценки нагруженности и долговечности [4, 5]. Специфика обработки случайных процессов в задачах оценки долговечности заключается в необходимости получения распределения параметров циклов, определяющих долговечность рассматриваемой конструкции. Дополнительным фактором является частотный состав процесса, который часто не требуется учитывать, так как влияние частоты на долговечность нагружения сказывается только при значительном ее изменении. Для оценки влияния последовательности нагружения в большинстве случаев достаточно хорошие результаты дает схематизация процесса нагружения с помощью выделения «полных циклов» методами дождя или методом трех экстремумов [6]. Данные методы учитывают физическую особенность поведения материала при случайном нагружении, а именно, эффекты «памяти материала». В этом случае при схематизации используют только экстремумы, а форма цикла и временные характеристики остаются за кадром. Результат

оценки нагруженности в целях последующей оценки долговечности представляют в виде таблицы полных циклов, содержащей распределения средних напряжений цикла σ_m и амплитуд напряжений σ_a .

Использование методов оценки с применением спектральных методов не обосновано на стадии постпроцессинга, т.е. когда уже по крайней мере существует опытный образец и имеется возможность провести регистрацию процесса. Спектральные методы не имеют понятного физического смысла (см. например, [7]) и в настоящей работе не рассматриваются, хотя многие подходы, изложенные ниже, применимы и к ним.

Оптимальным с точки зрения расхода ресурсов аналого-цифровой техники являлся способ обработки сигнала с непосредственным аппаратным выделением локальных экстремумов, обеспечиваемый аналоговым устройством, подобным описанному в [8]. Оно позволяло непосредственно фиксировать экстремумы случайного процесса, минуя промежуточную стадию дискретизации. Подобные устройства могли обеспечить измерение экстремумов электрического сигнала, в который преобразуется сигнал с тензометрического датчика деформаций деталей. Формирование моментов регистрации локальных экстремумов осуществлялось при индикации изменения знака разности между текущим и предыдущим кодированными значениями исследуемого сигнала. Устройство KLA-2 [9], спроектированное на

основе метода пересечений уровней и использованное для анализа нагруженности деталей машин, обеспечивало компактную и оперативную регистрацию экстремумов.

В настоящее время подобные устройства почти забыты и не применяются в задачах обработки электрического сигнала, пропорционального измеряемым напряжениям (нагрузкам). Это связано с большими достижениями в области производительности аппаратуры и вычислительных устройств. Увеличение быстродействия доступной памяти привело к замене специализированных устройств с оптимальными алгоритмами обработки сигналов унифицированными измерительными системами.

В практике современных исследований широко применяется цифровая обработка сигналов (ЦОС), при которой непрерывный процесс заменяется набором дискретных значений, взятых через равные промежутки времени. Процедура предполагает две операции: квантование по уровням, осуществляемое аналого-цифровыми преобразователями (АЦП) разной разрядности, и дискретизацию по времени [6]. В данной работе рассматриваются особенности ЦОС, учитывающие специфику указанной задачи, а именно, необходимость максимально корректного построения таблицы полных циклов напряжений, выделенных в реализации. Альтернативным способом цифровой обработки является метод дискретизации по пересечению уровней, преимущества которого рассматриваются в данной статье.

Вопрос экономии вычислительных ресурсов, включающих память и количество операций, тесно связан с возможностью осуществлять обработку более продолжительных реализаций, что позволит повысить состоятельность оценки нагружения [10].

Методы

Как отмечено во введении, в настоящее время нам не известны случаи применения аппаратных методов выделения экстремумов. Поэтому далее обсуждаются только цифровые методы обработки с различными алгоритмами дискретизации случайного процесса, в которых исходными данными служит набор дискретных значений, взятых через равные промежутки времени. Рассмотрим сначала задачу определения оптимального интервала времени при равномерной дискретизации процесса по времени.

Из теории случайных процессов известна формула Котельникова [11], согласно которой любую функцию $F(t)$, состоящую из частот от 0 до f_1 , можно непрерывно передавать с любой точ-

ностью при помощи чисел, следующих друг за другом через интервал дискретизации

$$\Delta t = 1/(2f_1) \text{ [с]}. \quad (1)$$

В более общем виде формула (1) может быть представлена как

$$\Delta t = 1/(Kf_1) \text{ [с]}, \quad (2)$$

где $K \geq 2$. Согласно теореме Котельникова $K = 2$. Формулировка (2) будет использована в ходе дальнейших рассуждений.

В работе [12] содержится указание на необходимость обеспечить высокую частоту опроса для более точного определения пиковых значений аналогового сигнала. В [12] рекомендуется взять частоту опроса по меньшей мере в 10 раз больше максимальной частоты процесса.

Далее покажем, что даже если формула (1) успешно применяется в задачах оценки частотного состава случайных процессов, то она может привести к ошибкам в определении экстремумов при применении метода равномерной дискретизации, поскольку интервал Δt , определенный по (1), слишком велик для надежной регистрации экстремумов в проблемах оценки усталостной долговечности.

На рис. 1 приведены примеры осуществления дискретизации случайного процесса нагружения по методу равномерной циклической дискретизации [13] (точками обозначены зарегистрированные дискретные отсчеты). Показан эффект маскировки истинной максимальной амплитуды $\sigma_{a \max}$ из-за ошибочного определения экстремальных значений реализации $\sigma_{\max}$ и $\sigma_{\min}$ за счет отсутствия цифрового отсчета в этих точках. На рис. 1, б и отчасти на рис. 1, а фактические экстремальные значения процессов не были зафиксированы из-за недостаточной частоты дискретизации. Например, для участка реализации, показанного на рис. 1, б, на временных отрезках $t = 0,003 - 0,0035$ с и $t = 0,013 - 0,0135$ с весьма вероятно наличие минимумов, меньших, чем те, что зафиксированы при дискретизации, а именно, $\sigma_{\min 1} = 107$ МПа и $\sigma_{\min 2} = 108$ МПа. В примерах, показанных на рис. 1, в и г, частота дискретизации достаточна и экстремальные значения надежно определены.

В табл. 1 на модельном примере поясняется природа возникновения погрешности определения максимальной амплитуды блока нагружения $\sigma_{a \max}$, которую с большой вероятностью будет давать дискретизация с недостаточной частотой. Для анализа выбран псевдонепрерывный процесс, численно моделируемый с коэффициентом нерегулярности $I = 0,7$. Коэффициент нерегулярности I характеризует структурную сложность процесса и определяется как $I = N_o/N_s$ [6],

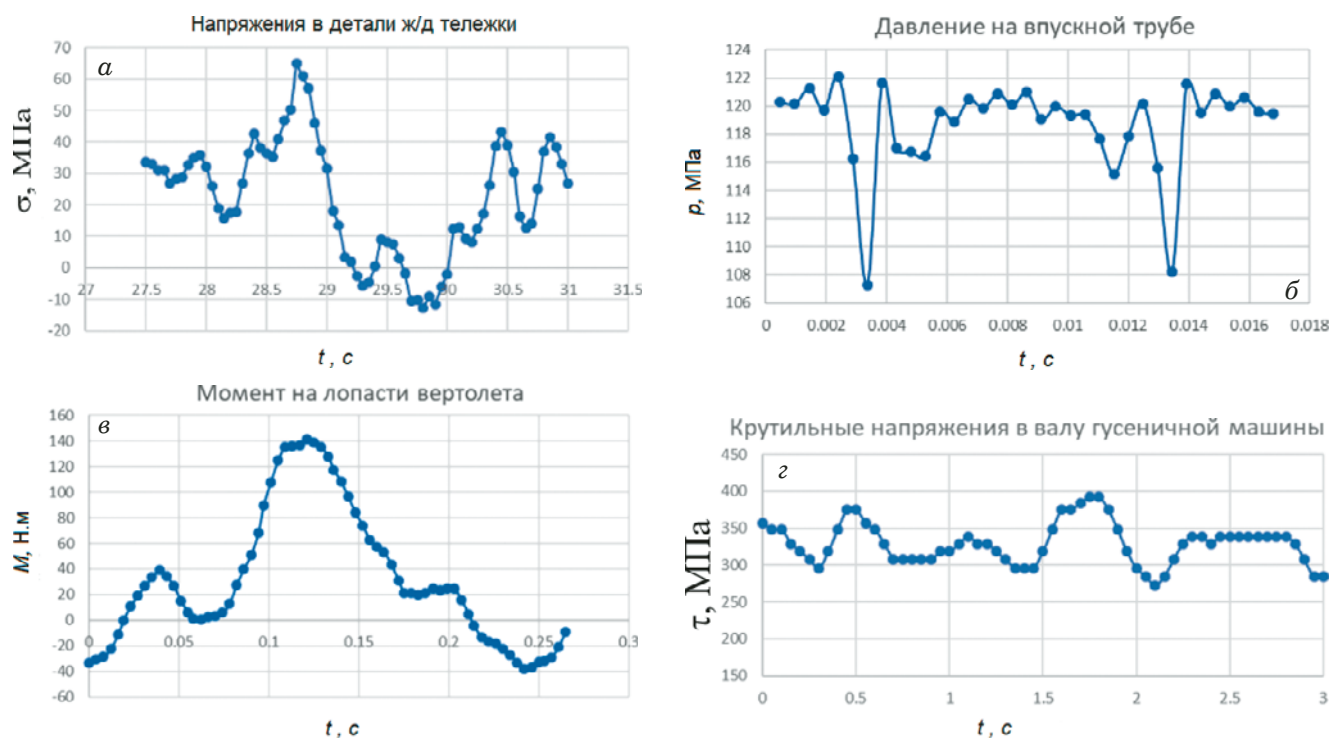


Рис. 1. Примеры, иллюстрирующие возможную ошибку при определении экстремальных значений при равномерной дискретизации процессов напряжений в эксплуатации

Fig. 1. Examples illustrating a possible error in estimating the extreme values by uniform discretization of in-service loading processes

где N_0 — число пересечений процессом среднего уровня; N_s — число экстремумов, зафиксированных на представительном участке реализации. Реализация с $I = 0,7$ и числом экстремумов $N_s = 100$, используемая в дальнейших рассуждениях, показана на рис. 2.

В целях проведения анализа псевдодискретный случайный процесс моделировался с избыточным числом дискретных точек. При дальнейшем проведении анализа избыточные точки отбрасывались в соответствии с задачей исследования.

При анализе влияния частоты дискретизации на точность интерес представляет точка максимума реализации $\sigma_{\max} = 27$ ед. (точка А на рис. 2), которая должна быть надежно определена. Это связано с тем, что важнейшая характеристика спектра нагружения $\sigma_{a \max}$ в соответствии с методом полных циклов (дождя) определяется как

$$\sigma_{a \max} = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/2,$$

где $\sigma_{\max}$ и $\sigma_{\min}$ максимальное и минимальное значения напряжений в реализации.

При уменьшении частоты дискретизации увеличивается интервал квантования и точное определение координаты А становится невозможным. Из табл. 1 видно, что из-за недостаточной частоты дискретизации уменьшалось зафик-

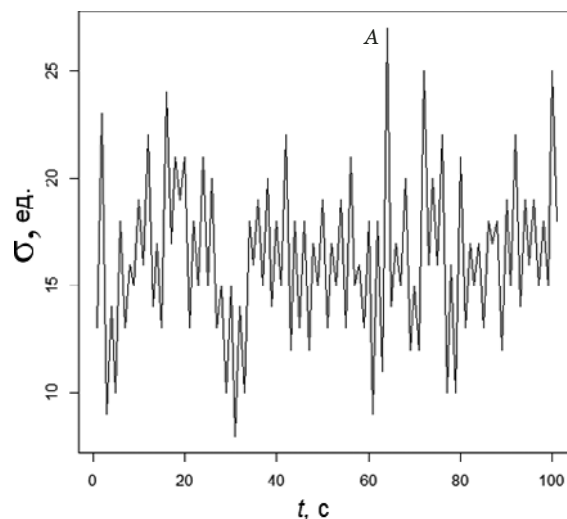


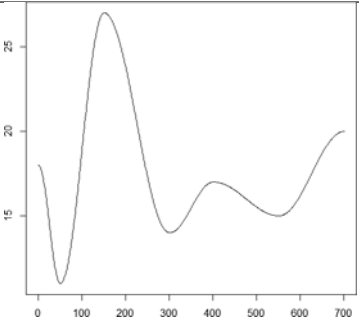
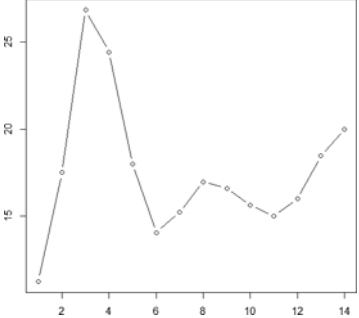
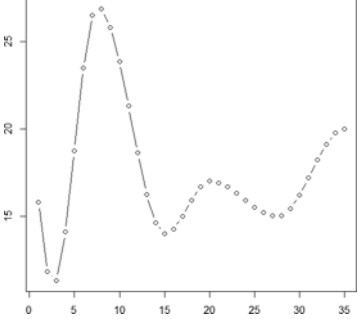
Рис. 2. Реализация с $I = 0,7$ и числом экстремумов $N_s = 100$

Fig. 2. Loading realization with $I = 0.7$ ($N_e = 100$)

сированное значение максимума в точке А — с 27 до 26,86 и до 26,01 ед., в зависимости от интервала дискретизации. Такое уменьшение неизбежно приведет к неконсервативной ошибке при оценке долговечности. При этом также часть циклов может быть потеряна.

Для получения надежной оценки экстремальных напряжений при дискретизации по методу

Таблица 1. Погрешность определения $\sigma_{\max}$ из-за недостаточной частоты дискретизации**Table 1.** The nature of $\sigma_{\max}$ estimation error attributed to insufficient sampling frequency

Дискретизированный процесс	Поясняющий рисунок	$\sigma_{\max}$ зафиксированное, ед.
Условно непрерывный		27
С частотой дискретизации $f_{\text{Котельн}}$, $K = 2$ в (2) (точки — дискретные отсчеты)		26,01
С частотой дискретизации $2f_{\text{Котельн}}$, $K = 4$ в (2)		26,86

равномерных координат разработана формула [16], позволяющая назначить Δt для того, чтобы надежно фиксировать экстремальные значения процесса и локальные экстремумы. В [17] содержится формула для оценки Δt с учетом скорости изменения процесса $\sigma(t)$ и количества уровней квантования N :

$$\Delta t = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{N(d\sigma / dt)_{\max}}, \quad (3)$$

где $(d\sigma/dt)_{\max}$ — максимальный градиент функции изменения напряжений.

На основе (3) и с применением теории ошибок, а также с использованием законов накопления усталостных повреждений в области многоциклового нагружения [17] получена формула для K в соотношении (2), позволяющая выбрать такое максимально допустимое Δt , чтобы не внести дополнительную ошибку в оценку ресурса за счет недостаточно подробной дискретизации.

При выводе формулы были сделаны предположения: 1) пик синусоиды может быть расположен ровно посередине между двумя отсчетами функции при дискретизации с интервалом Δt ; 2) колебание с максимальной частотой $f_{\max}$ осуществляется с максимальной амплитудой $\sigma_{a \max}$. С этими допущениями соотношение для оценки K в формуле (2) для максимально допустимой частоты дискретизации выразим в виде

$$K \geq \frac{\pi}{\arccos[1 - \delta(\text{Re}) / m]}, \quad (4)$$

где $\delta(\text{Re})$ — допустимая ошибка оценки ресурса (обычно принимается равной 10 – 20 %); m — коэффициент угла наклона кривой усталости [18].

Графически формула (4) представлена на рис. 3.

Необходимо отметить, что в силу предположений 1 и 2, принятых при выводе формулы (4), значение K может оказаться избыточным, так как не во всех случаях колебание с максимальной

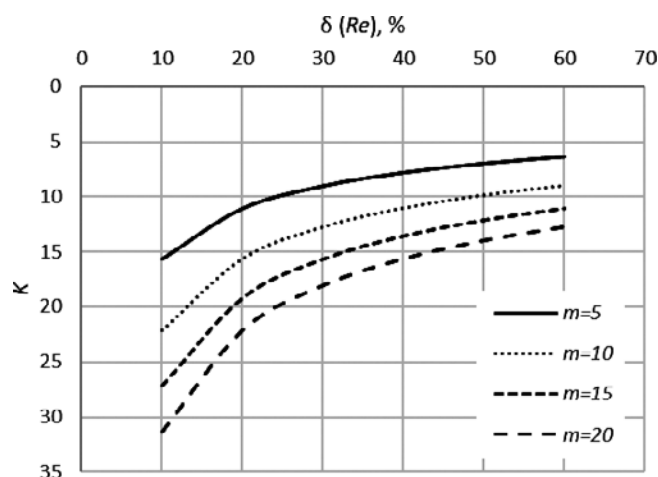


Рис. 3. График для определения необходимого K в формуле (2)

Fig. 3. Graph for determination of the sufficient K value in Eq. (2)

амплитудой происходит на максимальной частоте и не всегда локальный максимум находится ровно посередине между отсчетами. Тем не менее поскольку ошибка при определении $\sigma_{a \max}$ только из-за недостаточной дискретизации не желательна, при обработке следует придерживаться соотношения (4).

Предполагая справедливость линейной гипотезы накопления повреждений Майнера, на модельном примере случайного процесса с $I = 0,7$ провели анализ погрешности оценки ресурса по результатам схематизации по методу дождя. Результаты анализа представлены на рис. 4, где K — число отчетов на цикл по формуле (2); R — расчетная долговечность при условно бесконечной дискретизации (для целей анализа принято $K = 100$, избыточно). По результатам модельного примера видно, что $K = 2$, т.е. значение, которое соответствует теореме Котельникова, не является достаточным.

Для вышеописанной современной процедуры ЦОС минимальную частоту опроса возможно определять, задавая требуемую относительную точность оценки напряжений σ . Предполагая синусоидальную форму сигнала и учитывая то, что экстремум достигается не при максимальных скоростях изменения сигнала, а в экстремальных точках синусоиды, нетрудно определить минимальное количество точек на полуцикл

$$n = \frac{\pi}{\sqrt{2}\sigma}. \quad (5)$$

Например, для $\sigma = 0,005$ значение $n = 32$ (округление ведется до целого числа, превышающего

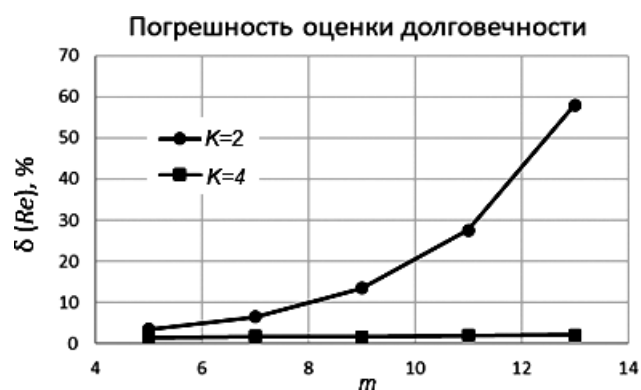


Рис. 4. Погрешность оценки долговечности из-за недостаточной частоты дискретизации (K — коэффициент в формуле (2), m — коэффициент угла наклона кривой усталости)

Fig. 4. The error of calculated durability due to insufficient discretization frequency (K — coefficient in Eq. (2), m — fatigue exponent)

n). Из этой формулы следует, что для частоты сигнала f максимальный интервал Δt равен:

$$\Delta t = \frac{\sqrt{2}\sigma}{\pi f}. \quad (6)$$

Обычно требуемую точность по напряжениям выбирают исходя из точности измерительной системы. Формулу (6) можно использовать и для решения обратной задачи: оценки максимальной ошибки при определении долговечности в тех случаях, когда известна амплитудно-частотная характеристика нагружения, но возможности аппаратуры не позволяют обеспечить требуемые интервалы по времени. Например, этот случай характерен для определения нагруженности по показаниям штатного бортового самописца на самолете, частота опроса у которого порядка 10 Гц.

Перед проведением схематизации по методу дождя из дискретного набора значений выделяются экстремумы. Так как эти результаты предназначены для последующей оценки долговечности, то используемая процедура не сводится к простому выделению максимумов и минимумов — из нее исключаются циклы с малым размахом. Величина этого размаха Δ_{noise} выбирается как наибольшая из трех значений:

- уровня помех в измерительной системе;
- абсолютной точности измерительной системы;

- размаха напряжений, лежащих ниже предела выносливости или вносящих пренебрежимо малый вклад в общую усталостную повреждаемость.

Поясним алгоритм этого отбрасывания на примере максимума. Если после возрастания сигнала он уменьшился на значение, превышающее

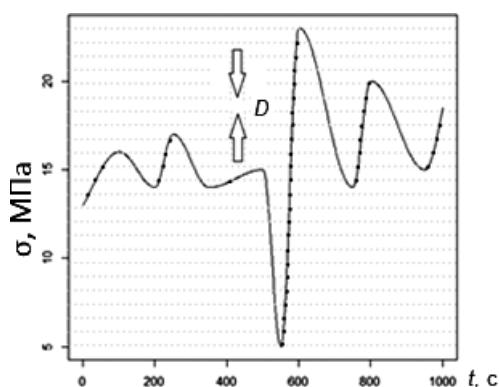


Рис. 5. Дискретизация по пересечению уровней. Точки — это дискретные отсчеты в момент пересечения уровнем восходящей ветвью

Fig. 5. Sampling by level crossing. The points in the figure are discrete counts at the moment of level crossing with the ascending branch

Δ_{noise} — то точка, после которой началось уменьшение сигнала, считается максимумом и процедура переходит к определению минимума. В противоположном случае, если уменьшение сигнала сменилось его возрастанием до того как было достигнуто уменьшение на Δ_{noise} , эта точка игнорируется и продолжается определение максимума.

Использование целочисленной арифметики в операции по выделению экстремумов позволяет ее существенно ускорить. Без потери точности ее можно осуществлять путем использования кодов, получаемых с АЦП и преобразованных в случае необходимости в целые числа. Использование целочисленной арифметики может быть применено и при схематизации по методу «дождя», но при этом алгоритм должен учитывать, что при нахождении амплитуды необходимо вычислять размах, который может выходить за пределы разрядной сетки целого числа.

Следует подчеркнуть, что в целях экономии памяти для таблицы полных циклов целесообразно использовать алгоритм, приведенный в [2], позволяющий в ряде случаев на порядок сократить требования к памяти. Кроме этого, сокращения требуемой памяти можно достичь, сохраняя исходные данные в двоичном виде. Например, при использовании 16-битного АЦП без потери

точности исходные данные и/или экстремумы в двоичном виде можно запоминать в виде двухбайтовых целых чисел. В символьном виде эти же данные требуют 6 байт на точку, так как двухбайтовые целые числа лежат в диапазоне $(-32768, 32767)$, т.е. требуют для своего запоминания минимум шесть однобайтовых символов.

Для узкополосных случайных процессов может быть использована также схематизация по методу экстремумов [6]. Для случайных процессов этого типа справедливо условие

$$x_{\max, i} > x_0 \cap x_{\min, i} < x_0, \quad i = 1, 2, \dots, N_3, \quad (7)$$

где x_0 — средний уровень реализации; N_3 — число экстремумов в реализации.

Условие (7) означает, что локальные максимумы процесса расположены выше среднего уровня нагрузки x_0 , а локальные минимумы — ниже среднего уровня нагрузки x_0 .

Наряду с дискретизацией по времени можно проводить дискретизацию по уровням [6]. При этом также появляется возможность перехода к целочисленной арифметике. Уровни, по сути, это коды, назначаемые непрерывному сигналу при операции квантования, которая наряду с дискретизацией входит в состав аналого-цифровых преобразователей (АЦП). Квантование по уровню предполагает число уровней $2n$, $n \in \mathbb{Z}$. Ранее при обработке применяли 8-разрядные и 16-разрядные АЦП ($n = 4, 5$). В настоящее время степень n существенно увеличена и число уровней квантования достигает 1024 ($n = 10$) и более. Согласно данному методу дискретизации, значения случайного процесса фиксируются в моменты пересечения процессом значений $\sigma = \text{const}$, соответствующих границам уровней квантования. Рис. 5 схематически поясняет процедуру дискретизации по уровням.

Здесь D — ширина квантования; точками обозначены пересечения верхних границ уровней восходящими ветвями процесса. Данный пример (см. рис. 5) показывает, что способ дискретизации по методу пересечений уровней позволяет надежно определить $\sigma_{\min} = 5$ в данном модельном примере. Для гарантированного определения величины $\sigma_{\min} = 5$ по методу дискретизации

Таблица 2. Время вычислений при разных методах дискретизации

Table 2. Computing time for two modes of discretization

Коэффициент нерегулярности случайного процесса I [15]	Время вычислений, потраченное на выделение 1000 экстремумов, с		Выигрыш, разы
	при дискретизации по методу случайных ординат	при дискретизации по пересечению уровней	
0,3	18,79	0,526	35,7
0,7	23,34	0,540	43,3
0,99	26,07	0,56	46,3

зации по времени потребовалось бы большее число цифровых отсчетов. Подсчет количества пересечений позволяет зафиксировать экстремумы с точностью, соответствующей разбиению на классы, а также сохранить их последовательность для последующей обработки.

Обсуждение результатов

На примере модельных процессов показан выигрыш (до 40 раз) в быстродействии алгоритма дискретизации по пересечению уровней и применения целочисленной арифметики (табл. 2). Основным критерием оценки оптимальности методов является сходимость оценки долговечности при увеличенном быстродействии при оценке по линейной гипотезе накопления повреждений, поскольку конечной целью обработки случайных процессов нагружения является именно оценка долговечности.

Необходимо отметить еще одно преимущество метода пересечений. При его применении исследователи имеют дело с целочисленной арифметикой. Поскольку номера классов соответствуют целым числам, то значения дискретизированного процесса тоже целые: $i_{cl} \in \mathbb{Z}$. В связи с этим операция по выделению экстремумов существенно ускоряется. В табл. 2 для трех модельных псевдонепрерывных процессов, для каждого из которых число экстремумов в реализации $N_s = 1000$, показано время выделения экстремумов с применением двух методов дискретизации. Вычисления с применением целочисленной арифметики дают существенный выигрыш. Значения и последовательность выделенных экстремумов при обоих методах дискретизации совпадают, отличается лишь время вычислений.

Хотя погрешности регистрации электрического сигнала имеют аппаратную природу, предложенный в статье подход к фильтрации основывается на анализе цифровых отсчетов.

Расчеты и моделирование процессов осуществляли в свободно распространяемой программной среде вычислений *R* [19].

Выводы

1. Получены формулы для оценки интервала дискретизации для обеспечения требуемой точности оценки максимальной амплитуды в блоке напряжений.

2. При выделении экстремумов по методу пересечений уровней и использовании при этом целочисленной арифметики достигается существенный выигрыш в быстродействии (до 40 раз для некоторых процессов) при сохранении точности определения локальных максимумов и их последовательности.

3. При наличии соответствующих технических решений в области цифровой обработки сигналов представляется возможным увеличить точность оценки долговечности не в последнюю очередь за счет увеличения длительности обрабатываемой реализации нагружения.

4. Цифровые методы обработки сигналов могут быть успешно применены к задаче отсеивания выбросов случайного сигнала.

Благодарности

Авторы выраают признательность партнеру проекта корпорации «Иркут».

Финансирование

Исследование финансировано Министерством образования и науки Российской Федерации по соглашению № RFMEFI62518X0044.

ЛИТЕРАТУРА

1. Махутов Н. А., Гаденин М. М. Развитие фундаментальных и прикладных исследований в области машиноведения с использованием критериев прочности, ресурса, живучести и безопасности / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 10. С. 41 – 52.
2. Свирский Ю. А., Стерлин А. Я. Метод компактной регистрации напряжений при ресурсных испытаниях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 4. С. 64 – 65.
3. Georgievskaja E. Justification of the hydraulic turbines lifetime from the standpoint of the fracture mechanics. Full bibliographic details / Procedia Structural Integrity. 2018. P. 971 – 975. DOI: 10.1016/j.prostr.2018.12.181.
4. Адлер Ю. П., Гадолина И. В., Ляндрес М. Н. Бутстреп-моделирование при построении доверительных интервалов по цензурированным выборкам / Заводская лаборатория. 1987. Т. 53. № 10. С. 90 – 94.
5. Гадолина И. В., Грызлова Т. П., Дубин Д. А., Петрова И. М., Филимонова Н. И. Исследование нагруженности транспортных машин во временной и частотной области / Сборник трудов 4-й Международной научно-технической конференции, посвященной 80-летию ИМАШ РАН. Живучесть и конструкционное материаловедение ЖивКоМ. — М.: ИМАШ РАН, 2018. С. 84 – 86.
6. ГОСТ 25.101–83. Расчеты и испытания на прочность. Методы схематизации случайных процессов нагружения элементов машин и конструкций и статистического представления результатов. — М.: Стандартинформ, 2005. — 25 с.
7. Dirlík T. Application of Computers in Fatigue Analysis. PhD thesis. — The University of Warwick, 1985.
8. Описание изобретения к авторскому свидетельству 1322161. Устройство для определения экстремумов электрического сигнала. Ин-т технической теплотехники НАН Украины. — Киев, 1986.
9. Никольский Л. Н., Коцубенко В. П., Игнатенко Ю. В. Применение классифицирующих устройств типа KLA-2 для исследования нагруженности рам вагонных тележек. — В сб.: Вопросы исследования надежности и динамики. — Брянск. Приокское книжное издательство, 1974. С. 5 – 11.
10. Gadolina I., Zaynetdinov R. The estimation of the sufficient random loading realization length in the problem of machine parts longevity / Proceedings of 2018 IEEE 9th International Conference on Dependable Systems, Services and Technologies, “DESSERT”. 2018. P. 159 – 162. DOI: 10.1109/DESSERT.2018.8409119.

11. Котельников В. А. Теория потенциальной помехоустойчивости. — М.: Госэнергоиздат, 1956. — 152 с.
12. Yung-Li Lee at al. Fatigue Testing and Analysis (Theory and Practice). — Amsterdam: Elsevier, 2005. — 417 p.
13. Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных данных / Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 540 с.
14. Гадолина И. В., Петрова И. М., Шашкова Е. В., Беневоленская Е. М. Анализ нагруженности и составление обобщенного спектра нагружения для оценки долговечности боковой рамы тележки / Живучесть и Конструкционное материаловедение. Труды конференции. Т. 1. — Москва, 2012. С. 67 – 72.
15. Фишер Р., Хайбах Э. Моделирование функций нагружения в опытах по оценке материалов. — В кн. Поведение стали при циклических нагрузках / Под ред. В. Даля; пер. с нем. — М.: Металлургия, 1983. С. 368 – 405.
16. Гадолина И. В. Оценка погрешности дискретизации процесса нагружения и ее влияние на расчетный ресурс / Труды IX научной конференции молодых ученых ИМАШ РАН. 1982. Деп. № 4787-83 С. 150 – 154.
17. Гитис Э. И. Преобразование информации для электронных цифровых устройств. — М.: Энергия, 1975. — 240 с.
18. Кобаев В. П. Расчеты на прочность при напряжениях, переменных во времени. — М.: Машиностроение, 1993. — 364 с.
19. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. — Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2017; <https://www.R-project.org>
6. Interstate Standard GOST 25.101–83. Strength calculation and testing. Representation of random loading of machine elements and structures and statistical evaluation of results. — Moscow: Standartinform, 2005. — 25 p. [in Russian].
7. Dirlik T. Application of Computers in Fatigue Analysis. PhD thesis. — The University of Warwick, 1985.
8. Description of the invention to the copyright certificate 1322161. A device for determining the extrema of the electrical signal. — Kiev: Institute of technical heat engineering of the NAS of Ukraine, 1986 [in Russian].
9. Nikolskiy L. N., Kochubenko V. P., Ignatenko Yu. V. Application of classifying devices such as KLA-2 to study the loading of the frames of carts / Questions of reliability and dynamics research. — Bryansk: Priokskoe Knizh. Izd., 1974. P. 5 – 11 [in Russian].
10. Gadolina I., Zaynetdinov R. The estimation of the sufficient random loading realization length in the problem of machine parts longevity / Proceedings of 2018 IEEE 9th International Conference on Dependable Systems, Services and Technologies, “DESSERT”. 2018. P. 159 – 162. DOI: 10.1109/DESSERT.2018.8409119.
11. Kotelnikov V. A. Theory of Potential Noise Immunity. — Moscow: Gosenergoizdat, 1956. — 152 p [in Russian].
12. Yung-Li Lee at al. Fatigue Testing and Analysis (Theory and Practice). — Amsterdam: Elsevier, 2005. — 417 p.
13. Bendat J., Pirsol A. Applied analysis of random data. — Moscow: Mir, 1989. — 540 p. [in Russian].
14. Gadolina I. V., Petrova I. M., Shashkova E. V., Benevolenskaya E. M. Load analysis and compilation of a generalized load spectrum to assess the durability of the trolley side frame / Proc. of the conference “Survivability and Structural material science”. Vol. 1. — Moscow, 2012. P. 67 – 72 [in Russian].
15. Fisher R., Khaibajh E. Modeling functions loading in experiments on the evaluation of materials / In: “Behavior of steel under cyclic loads” // Dahl V., ed. — Moscow: Metallurgiya. 1983. P. 368 – 405 [in Russian].
16. Gadolina I. V. Estimation of the error of discretization of the loading process and its influence on the design resource / Proc. of the IX scientific conference of young scientists IMASH RAS. 1982. Dep. N 4787-83 P. 150 – 154 [in Russian].
17. Gitis É. I. Conversion of information for electronic digital devices. — Moscow: Énergiya, 1975. — 240 p. [in Russian].
18. Kogaev V. P. Strength calculations at stresses variable in time. — Moscow: Mashinostroenie, 1993. — 364 p. [in Russian].
19. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. — Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2017; <https://www.R-project.org>

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-73-82>

ПРОВЕДЕНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРТНОГО ОПРОСА

© Владимир Олегович Толчеев

НИУ «Московский энергетический институт», Россия, 111250, Москва, Красноказарменная ул., д. 14;
e-mail: tolcheevvo@mail.ru*Статья поступила 21 января 2019 г. Поступила после доработки 21 января 2019 г.
Принята к публикации 25 января 2019 г.*

Рассмотрены вопросы организации экспертного опроса и проведения статистической обработки и анализа полученных результатов. В качестве экспертов выступают студенты пятого курса, проходящие обучение на кафедре управления и информатики Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт». Цель опроса — выявление кафедральных дисциплин, наиболее полезных при трудоустройстве по специальности. Обсуждаются особенности проведения опроса, формулируются вопросы для анкетирования, формализуется понятие «работа по специальности», анализируется статистическая достоверность получаемых результатов. Письменное анкетирование студентов проводится ежегодно, начиная с 2013 года. В данной статье основные выводы делаются на базе обработки и анализа ответов на вопросы анкет 2018 года. Полученные сведения изучаются и систематизируются с помощью использования кластерного анализа (построения дендрограмм и применения метода k -средних) и непараметрических статистических критериев (критерия Фридмана — для связанных выборок и критерия Манна – Уитни – Вилкоксона — для независимых выборок). Все исследования реализуются в программе STATISTICA. Анализ проводится в следующих целях: выявление значимых различий между курсами; оценка степени согласованности респондентов и разделение их на кластеры, объединяющие студентов с близкими суждениями; составление рейтинга дисциплин путем упорядочивания по количеству баллов; проверка однородности исследуемых данных (однородности оценок двух групп магистров А-1 и А-2, однородности оценок трудоустроенных и нетрудоустроенных студентов). По результатам анализа сделаны следующие выводы: оценки экспертов в 2018 году достаточно хорошо согласуются с оценками предыдущих исследований; среди респондентов имеются три коалиции, соответствующие учебным модулям «Программные средства», «Теория управления», «Анализ данных»; общая согласованность студентов в двух группах очень низкая (а в выявленных кластерах, наоборот, высокая); оценки являются однородными и не зависят от учебных групп. Как представляется, в условиях многопрофильности кафедры подобные исследования позволяют ответить на ряд важных вопросов по совершенствованию учебного процесса, в частности, оптимально распределить часы между различными учебными модулями.

Ключевые слова: статистическая обработка и анализ результатов опроса; иерархический кластерный анализ; метод k -средних; построение рейтинга; критерий Фридмана; критерий Манна – Уитни – Вилкоксона; «удобные» выборки.

EXPERT SURVEY AND ANALYSIS OF THE RESULTS

© Vladimir O. Tolcheev

Moscow Power Engineering Institute, Krasnokazarmennaya ul., 14, Moscow, 111250, Russia; e-mail: tolcheevvo@mail.ru*Received January 21, 2019. Revised January 21, 2019. Accepted January 25, 2019.*

The issues of organizing an expert survey and carrying out statistical processing and analysis of the results are considered. The experts are the fifth-year students undergoing training at the Department of Management and Informatics “Moscow Power Engineering Institute” of the National Research University. The goal of the survey is revealing the disciplines that are most useful for employment in their specialty. We discuss the special features of the survey and a concept of “work in the specialty”, with due regard for statistical reliability of the results. Data of written questionnaire gained in 2018 were processed and analyzed using cluster analysis (construction of dendrograms and application of the K -means method) and non-parametric statistical criteria (Friedman and Mann – Whitney – Wilcoxon). Data processing is implemented in the program STATISTICA. The analysis is carried out to reveal significant differences between the educational courses and assess the degree of consistency of the respondents to divide them into clusters that unite the students with similar judgments. Data analysis revealed that experts’ estimates in 2018 are in fairly good agreement with the estimates of previous studies; among the respondents there are three coalitions corresponding to the training modules “Software”, “Management Theory”, “Data Analy-

sis”; the overall consistency of students in the two groups is very low (and, on the contrary, high in the identified clusters); grades are homogeneous and do not depend on training groups (and employment – unemployment of the respondents). The obtained results allow us to address a number of important questions regarding the ways of improving the educational process, e.g., to optimize yearly course hours for different educational modules.

Keywords: statistical processing and analysis of survey results; hierarchical cluster analysis; k-means method; rating construction; Friedman criterion; Mann – Whitney – Wilcoxon criterion; “convenient” samples.

Введение

Основная цель образовательного процесса — приобретение студентами профессиональных компетенций, востребованных на рынке труда и позволяющих успешно конкурировать с другими соискателями. Для этого кафедры вузов разрабатывают комплексные учебные планы по направлениям подготовки бакалавров (магистров) и включают в них наиболее актуальные курсы, отражающие современные тенденции развития конкретных научно-технологических областей и учитывающие требования работодателей.

При формировании учебных планов кафедры сталкиваются с рядом неформализованных задач — как выбрать самые важные предметы, как распределить учебную нагрузку между лекционными и практическими занятиями, как оценить текущие и остаточные знания студентов, насколько преподаваемые дисциплины способны обеспечить высокое качество образования (т.е. способность выпускника успешно осуществлять профессиональную деятельность в современных условиях). Первоочередной проблемой является также оптимальное распределение часов между различными учебными модулями в условиях многопрофильности большинства кафедр.

В данной работе рассмотрены пути решения задач, связанных с выявлением наиболее важных предметов с точки зрения получения работы по специальности. Как представляется, часто используемые подходы малоэффективны и неинформативны. Вряд ли имеет смысл полагаться на самый простой индикатор — экзаменационные оценки. Во-первых, многие преподаватели не имеют опыта практической деятельности вне учебных заведений и далеко не всегда участвуют в проведении совместных НИОКР с промышленностью или частным бизнесом. Поэтому читаемые ими курсы перегружены теоретическими сведениями и получаемые студентами знания (даже в случае высоких оценок) малоприменимы на практике. Во-вторых, оценки чаще всего являются достаточно субъективными, при их выставлении во внимание принимается широкий набор факторов, лишь косвенно влияющих на профессиональные навыки и компетенции студента (посещаемость занятий, личностные взаимоотношения и темперамент, сложившаяся «репутация»,

активность и инициативность вне учебного процесса и т.п.).

Конечно, полезным индикатором может стать выяснение мнения заказчиков, например, представителей промышленности и других работодателей. Но при более внимательном анализе и этот индикатор не особенно полезен. Основными причинами, ограничивающими привлечение специалистов-практиков к оценке учебных курсов, являются:

незаинтересованность заказчиков в сотрудничестве с вузами из-за больших временных затрат и негарантированного результата (в данном случае не рассматриваются базовые кафедры при университетах);

существенные различия в требованиях работодателей (например, в бизнесе и ВПК), что затрудняет создание универсального набора курсов и общих требований к необходимым компетенциям.

В последнее время принято в качестве индикатора активно использовать оценки кадровых агентств и служб крупных компаний по набору персонала. Именно по их статистическим данным выстраиваются различные рейтинги вузов, специальностей, даются оценки имеющихся вакансий в различных секторах экономики. При этом в большинстве случаев «за кадром» остаются закономерные вопросы — на основании чего сделаны выводы (были ли использованы репрезентативные выборки), почему рейтинги различных агентств и консалтинговых компаний чаще всего «концептуально» не совпадают (не заказные ли это исследования)?

Остается еще один индикатор — анализ ценности кафедральных курсов с точки зрения самих студентов, исходя из имеющегося у них опыта трудоустройства по специальности [1, 2]. В данной работе приводятся и анализируются результаты опроса магистров 5-го курса, проходящих обучение на кафедре управления и информатики НИУ «Московский энергетический институт». Целью опроса является выявление дисциплин из бакалаврского цикла, которые, по мнению студентов, оказались наиболее полезными при поиске работы по специальности и трудоустройстве. Данное исследование имеет достаточно «узкую» направленность, чтобы не рас-

пылять усилия, «за скобки» вынесены многие проблемы, которые заслуживают отдельного изучения (реальные знания студентов по бакалаврским предметам, качество преподавания дисциплин и их соответствие актуальным трендам в предметной области, заинтересованность участников опроса работать по специальности, их активность в поиске работы). Таким образом, в фокусе опроса находится лишь один аспект — оценка курсов с точки зрения их соответствия востребованным на практике научно-техническим проблематикам и, как следствие, полезности при трудоустройстве.

Особенности проведения опроса

Отметим ряд важных особенностей проводимого опроса.

1. Обследуемая совокупность составляется с помощью нестатистического подхода. Для этого используется хорошо известный в социологии и психологии метод *привлечения реальных групп* [3]. Получаемая «удобная» выборка не извлекается случайным образом из генеральной совокупности, а состоит из всех («назначенных») участников опроса [4, 5]. Такое формирование выборки не способно гарантировать обоснованное распространение сделанных наблюдений и обобщений на всю генеральную совокупность, поскольку исследуемый массив изначально нерепрезентативен и составлен «преднамеренно». Вместе с тем метод привлечения реальных групп является практически безальтернативным решением для ряда специфических задач и чаще всего позволяет на основании изучения характеристик «удобной» группы выявить конкретные особенности, присущие всей популяции. Обнаружение сильных связей (закономерностей), действующих в реальных коллективах, дает возможность сформировать «типологическую картину», на основе анализа которой можно сделать обобщающие выводы (или по крайней мере сформировать гипотезы для дальнейших исследований). Учитывая нерепрезентативность выборки, автор старался как можно чаще сопоставлять результаты текущего опроса респондентов (2018 г.) с оценками, которые были получены ранее при аналогичных исследованиях в 2013 – 2017 гг.

2. Опрос проводится в письменном виде анонимно, путем анкетирования. Респондентами являются студенты двух групп магистров, обучающихся в 2018 году на 5-м курсе кафедры управления и информатики НИУ «МЭИ». Фактически в ходе опроса организаторы получают экспертные оценки, так как студенты, прослушавшие бакалаврские курсы и успешно сдавшие экзамены, являются в рассматриваемой области квалифицированными специалистами, способными сфор-

мировать компетентное мнение по задаваемым вопросам.

3. Организация экспертного опроса возложена на модератора, который назначается (выбирается) из числа студентов. Модератор организует обсуждение по вопросу выбора оцениваемых курсов, критериев и шкал измерения (результаты обсуждения утверждаются преподавателем), обрабатывает результаты анкетирования. В целях получения более достоверных выводов модератором выполняется «обезличивание» студентов и каждому присваивается порядковый номер.

Общий размер исследуемой выборки составил 24 респондента (15 человек учится в группе А-1 и девять — в группе А-2; гендерный состав: 19 мужчин и 5 женщин). Абсолютное большинство респондентов обучается на бюджетной основе и прослушало бакалаврские дисциплины на кафедре управления и информатики НИУ «МЭИ».

В опрос включены следующие курсы:

- 1) теория управления (ТУ);
- 2) моделирование систем управления (МСУ);
- 3) электромеханические системы и элементы систем управления (ЭМС);
- 4) микроконтроллеры и микропроцессоры в системах управления (ММСУ);
- 5) технические средства автоматизации и управления (ТСАУ);
- 6) статистические методы инженерных исследований и методы обработки данных (СМИИ);
- 7) системное программное обеспечение (СПО);
- 8) информационные сети и телекоммуникации (ИСТ);
- 9) методы оптимизации (МО);
- 10) системы управления базами данных (СУБД);
- 11) автоматизированные информационно-управляющие системы (АИУС);
- 12) технологии программирования (ТП).

Курсы ТУ, ЭМС и СМИИ являются двухсеместровыми.

Для оценки курсов и проставления баллов респондентам предлагалось ответить на следующие вопросы (в скобках указано минимальное и максимальное количество баллов, которое может быть проставлено по каждому критерию).

1. Востребованы ли знания по анализируемому курсу на рынке труда — общая оценка (0/10).
2. Насколько актуален курс с точки зрения Вашего возможного трудоустройства (0/5).
3. Планируется ли по данному курсу получение дополнительных знаний во внешних организациях и у работодателя (0/5).
4. Хотели бы Вы защитить магистерскую работу или кандидатскую диссертацию по этому курсу (0/3).

5. Развивает ли курс важные навыки для изучения других, необходимых для трудоустройства дисциплин (0/5).

6. Удовлетворяет ли требованиям работодателя объем даваемого материала (0/10).

7. Каковы уровень современности излагаемого материала, ориентация на программно-аппаратные разработки, используемые на практике (0/10).

В опросе собирались также дополнительные сведения: оценка по магистерскому экзамену (в баллах) и наличие работы по специальности на момент проведения анкетирования. Введена единая трактовка понятия «работа по специальности».

Трудоустройство по специальности включает:

моделирование и идентификацию объектов, анализ данных с помощью известных программно-алгоритмических средств;

программирование микропроцессоров и создание программного обеспечения;

разработку систем управления, обработки и анализа данных;

разработку автоматизированных систем управления технологическими процессами;

разработку автоматизированных систем научных исследований;

применение интеллектуальных технологий для решения прикладных задач.

Обработка и анализ результатов опроса

В ходе проведения анкетирования респонденты заполняли таблицу «курсы – критерии», в которой каждый критерий оценивается в пределах установленной для него шкалы. После чего рассчитывался суммарный балл по каждому курсу. На основе ответов респондентов модератор составлял сводную обезличенную таблицу «эксперты – курсы» (табл. 1).

Максимально возможная оценка для каждого курса в табл. 1 составляет 48 баллов. Обработку и анализ результатов экспертного опроса осуществляют с помощью программы STATISTICA (версия 6.0).

Для изучения характерных особенностей полученной выборки и формирования обобщенных выводов проведем следующие исследования.

Таблица 1. Оценки экспертов, выставленные учебным курсам

Table 1. Expert estimates of the educational courses

Эксперты	ТУ	МСУ	ЭМС	ММСУ	ТСАУ	СМИИ	СПО	ИСТ	МО	СУБД	АИУС	ТП
E1	32	30	27	29	30	30	30	42	35	44	37	36
E2	36	40	33	34	31	34	35	36	37	41	33	39
E3	12	30	27	25	16	37	23	11	36	33	2	15
E4	30	34	33	34	36	32	29	24	30	35	32	34
E5	30	28	20	23	21	32	24	31	32	32	16	29
E6	23	38	22	23	30	43	30	32	43	41	22	24
E7	40	29	39	39	37	28	34	39	30	33	40	37
E8	33	26	25	20	28	26	28	28	27	25	29	28
E9	40	38	39	28	39	24	16	17	19	11	23	11
E10	7	13	10	28	12	26	34	44	25	48	34	48
E11	31	35	19	40	32	20	45	42	22	31	24	45
E12	25	22	21	26	22	35	40	38	29	40	29	42
E13	34	30	25	35	33	27	27	34	24	34	20	30
E14	23	24	33	30	22	27	27	32	31	35	23	31
E15	33	36	29	28	32	39	22	34	30	31	41	33
E16	25	21	18	26	12	31	33	29	30	36	13	38
E17	34	34	31	37	24	40	29	35	45	35	16	27
E18	44	35	25	34	30	35	25	30	32	31	27	26
E19	10	18	13	11	6	30	20	34	40	31	0	30
E20	37	21	24	24	17	38	30	31	38	42	17	45
E21	19	20	20	20	20	28	36	37	37	40	19	37
E22	14	26	16	31	22	30	41	43	31	38	27	43
E23	27	30	24	39	16	28	43	41	23	41	13	44
E24	23	29	20	36	24	36	34	28	16	31	35	41

Исследование № 1. Разведочный анализ.
Построим диаграмму размаха Тьюки (график «ящик с усами») для рассматриваемых дисциплин. На графике (см. рис. 1) для каждого курса указано значение медианы и размаха [6, 7]. Числовые значения характеристик положения (медиана, среднее) и разброса (размах, среднееквадратическое отклонение) представлены в табл. 2.

Анализ диаграммы Тьюки и данных табл. 2 позволяет выделить следующие особенности:

для половины курсов имеются существенные расхождения в оценках респондентов, в частности, заметные различия обнаружены по технологии программирования (ТП), теории управления (ТУ), автоматизированным информационно-управляющим системам (АИУС), системам управления базами данных (СУБД), информационным сетям и телекоммуникациям (ИСТ), техническим средствам автоматизации и управления (ТСАУ);

наблюдается значительная вариативность в значениях рассчитанных медиан и средних (между «лидером» ТП и «аутсайдером» АИУС — более 10 баллов);

по курсу АИУС получена одна маргинальная оценка — респондент Е19 поставил «нуль» баллов (в предыдущих опросах такие случаи не встречались).

На стадии разведочного анализа проверим также предположение, что все курсы, прочитанные кафедрой в бакалаврском цикле, могут быть разделены на интерпретируемые тематические группы.

На рис. 2 приведены результаты визуализации табл. 1 с помощью метода главных компонент. Отображение рассматриваемых курсов в пространство первых двух главных компонент позволяет выделить несколько достаточно обо-

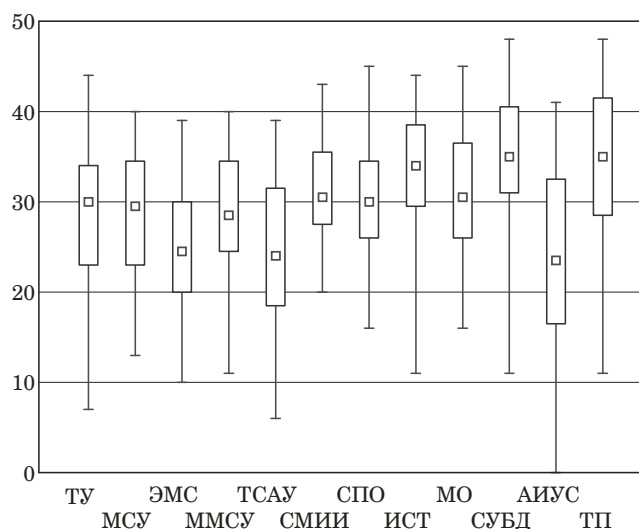


Рис. 1. Диаграммы размаха Тьюки, построенные для учебных курсов

Fig. 1. Tukey charts for courses

собленных групп (кластеров), объединяющих «идеологически близкие» и взаимосвязанные дисциплины:

- 1) кластер (учебный модуль) «Теория управления» (ТУ, МСУ, ЭМС, ТСАУ);
- 2) кластер «Анализ данных» (СМИИ, МО);
- 3) кластер «Аппаратные средства» (ММСУ, АИУС);
- 4) кластер «Программные средства» (ТП, СУБД, ИСТ, СПО).

Возможен альтернативный вариант — разделение всех дисциплин на три кластера (такая картина более четко наблюдалась в предыдущих опросах, в частности, в 2014 и 2016 годах). В этом случае кластер «Теория управления» и кластер «Аппаратные средства» объединяются в единую большую группу «Промышленная автоматика».

Таблица 2. Значения характеристик положения и разброса для учебных курсов

Table 2. The values of the characteristics of position and dispersion for courses

Курсы	Mean	Median	Range	Std. Dev.
ТУ	27,58333	30,00000	37,00000	9,85070
МСУ	28,62500	29,50000	27,00000	7,02054
ЭМС	24,70833	24,50000	29,00000	7,45700
ММСУ	29,16667	28,50000	29,00000	7,13026
ТСАУ	24,66667	24,00000	33,00000	8,68615
СМИИ	31,50000	30,50000	23,00000	5,58725
СПО	30,62500	30,00000	29,00000	7,27600
ИСТ	33,00000	34,00000	33,00000	7,92903
МО	30,91667	30,50000	29,00000	7,24669
СУБД	34,95833	35,00000	37,00000	7,34539
АИУС	23,83333	23,50000	41,00000	10,78109
ТП	33,87500	35,00000	37,00000	9,32651

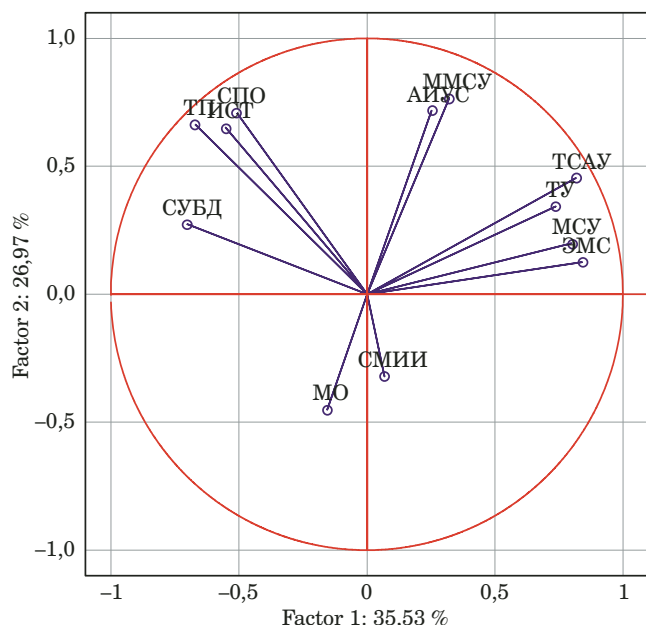


Рис. 2. Визуализация кластеров с помощью метода главных компонент

Fig. 2. Cluster visualization using method of principal components

Исследование № 2. Построение рейтингов курсов. Рейтинг определяется путем упорядочивания курсов по набранному количеству баллов. В работе рассчитываются три рейтинга: общий для двух групп магистров (А-1 и А-2) и два отдельных рейтинга для каждой из учебных групп (в скобках указывается общий балл):

для двух групп (А-1 и А-2)

1 — СУБД (877), 2 — ТП (852), 3 — ИТС (825), 4 — СММИ (786), 5 — МО (775), 6 — СПО (768), 7 — ММСУ (731), 8 — МСУ (721), 9 — ТУ (693), 10 — ЭМС (621), 11 — ТСАУ (619), 12 — АИУС (606);

для группы А-1

1 — СУБД (496), 2 — ТП (486), 3 — ИТС (478), 4 — СММИ (463), 5 — МО (458), 6 — СПО (433), 7 — ММСУ (431), 8 — ТУ (428), 9 — МСУ (412), 10 — ЭМС (378), 11 — ТСАУ (362), 12 — АИУС (338);

для группы А-2

1 — СУБД (381), 2 — ТП (366), 3 — ИТС (347), 4 — СПО (335), 5 — СММИ (323), 6 — МО (315), 7 — МСУ (309), 8 — ММСУ (300), 9 — АИУС (268), 10 — ТУ (265), 11 — ТСАУ (257), 12 — ЭМС (243).

Полностью согласованное мнение сложилось у респондентов (вне зависимости от учебных групп) по курсам-«лидерам»: «Системы управления базами данных», «Технология программирования», «Информационные сети и телекоммуникации». Наибольшие различия наблюдаются у курсов-«аутсайдеров»: «Автоматизирован-

ные информационно-управляющие системы», «Теория управления», «Моделирование систем управления», «Электромеханические системы». Достаточно близкие оценки получили предметы, различающиеся не более чем на одну позицию в рейтингах («Статистические методы в инженерных исследованиях», «Методы оптимизации», «Микроконтроллеры и микропроцессоры в системах управления»). Расчет коэффициента ранговой корреляции Спирмена между рейтингами А-1 и А-2 показывает сильную связь (значение коэффициента равняется 0,9).

Результаты исследований № 1 и № 2 позволяют сделать несколько предположений: курсы группируются по тематической близости, их упорядочивание (набранные баллы) свидетельствует о существенных различиях в полезности при трудоустройстве, оценки респондентов изменяются в широких пределах и, скорее всего, слабо согласованы. Для проверки этих предположений организуем отдельное исследование.

Исследование № 3. Определение значимых различий между курсами и степени согласованности респондентов. В ходе исследования необходимо ответить на два вопроса:

а) можно ли на основании оценок респондентов сделать вывод о значимых различиях в ценности кафедральных курсов для трудоустройства;

б) имеет ли смысл доверять респондентам — согласованы ли их оценки.

Для ответа на поставленные вопросы воспользуемся непараметрическим статистическим критерием Фридмана, который используется при наличии более чем двух связанных выборок [8, 9].

Обозначим X_{ij} элементы табл. 1. В качестве математической модели используем следующую [8]:

$$X_{ij} = \mu + \beta_i + \theta_j + \varepsilon_{ij},$$

где μ — неизвестное общее среднее; β_i — неизвестные параметры, которые отражают «эффект выборки»; θ_j — неизвестные параметры, характеризующие «эффект обработки»; ε_{ij} — ненаблюдаемые случайные взаимно независимые величины, извлеченные из непрерывной совокупности, $i = 1, \dots, N, j = 1, \dots, m$.

Проверяется нулевая гипотеза о том, что все кафедральные курсы равноценны с точки зрения трудоустройства и в оценках респондентов имеются лишь случайные различия (между столбцами табл. 1 нет различий). Альтернативная гипотеза утверждает, что курсы неэквивалентны. Обозначив ценность j -го курса для трудоустройства θ_j ($j, i = 1, \dots, m$), нулевую гипотезу можно

записать в формальном виде: $H_0: \theta_1 = \theta_2 = \dots = \theta_j = \dots = \theta_m$ ($H_1: \exists i, j: \theta_i \neq \theta_j$).

Выборочная статистика Фридмана вычисляется по формуле

$$F = \frac{12N}{m(m+1)} \left[\sum_{j=1}^m R_j - R \right]^2 = \left[\frac{12N}{m(m+1)} \sum_{j=1}^m R_j^2 \right] - 3N(m+1).$$

Здесь $R = (m+1)/2$, средний ранг $R_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_{ij}$,

где r_{ij} — ранг j -го предмета в i -й выборке.

Поскольку в нашем случае $N > 10$ и $m > 5$, для проверки гипотезы можно воспользоваться тем, что статистика F имеет асимптотическое χ^2 распределение с $(m-1)$ степенями свободы.

Из табл. 1 следует, что в исследовании имеются 24 ранжировки ($N = 24$) и $m = 12$ объектов (анализируемых курсов). Далее воспользуемся непараметрическим модулем в программе STATISTICA. Полученные результаты представлены в табл. 3. Найдем в ней статистику критерия Фридмана $F_{\text{расч}}$ (Friedman ANOVA and Kendall Coeff. of Concordance ANOVA Chi Sqr. ($N = 24$, $df = m - 1 = 11$) = 49,487). Гипотеза H_0 отклоняется на уровне значимости $\alpha/2$, если $F_{\text{расч}} > \chi^2(1 - \alpha/2, m - 1)$. Здесь $\chi^2(1 - \alpha/2, m - 1)$ — квантиль распределения $\chi^2(m - 1)$ порядка $1 - \alpha/2$. Для анализируемых данных при $\alpha = 0,05$ и $m = 12$ значение $\chi^2(11) = 21,92$, поэтому нулевая гипотеза отклоняется и принимается альтернативная гипотеза (курсы неэквивалентны с точки зрения их полезности для трудоустройства) без

конкретизации направлений различий. Для получения более детальных выводов необходимо применять дополнительные тесты, например, критерий Вилкоксона или критерий знаков [10].

В табл. 3 содержится еще один важный показатель — коэффициент конкордации W , который характеризует степень согласованности респондентов. Для анализируемого опроса $W = 0,187$, что свидетельствует об очень низкой согласованности оценок. Проверим значимость коэффициента конкордации ($H_0: W = 0$, $H_1: W \neq 0$). Для этого используется статистика $\gamma = N(m-1)W$, которая при $N \rightarrow \infty$ имеет распределение $\chi^2(m-1)$. Расчетное значение статистики в табл. 3 Friedman ANOVA and Kendall Coeff. of Concordance ANOVA = 49,48701; оно существенно превосходит табличное значение χ^2 -критерия при $\alpha/2 = 0,025$ и $m - 1 = 11$, поэтому нулевая гипотеза отвергается.

Низкая согласованность оценок неприемлема для большинства экспертиз, но достаточно часто встречается в социологических опросах. В первую очередь она является следствием цели проводимого опроса и задаваемых вопросов. Действительно, ценность предмета для трудоустройства — очень индивидуальное понятие. Даже если респондент выставляет объективный балл по первому вопросу («Востребованы ли знания по анализируемому курсу на рынке труда»), то вопросы 2 – 5 требуют личностной субъективной оценки. Во всех предыдущих опросах (2013 – 2017 гг.) коэффициент конкордации (по общей таблице) не превосходил значение 0,2.

Вместе с тем логично предположить, что среди респондентов складываются определенные коалиции, состоящие из студентов со сходными

Таблица 3. Расчет коэффициента конкордации и статистики Фридмана в программе STATISTICA

Table 3. Calculation of coefficient of concordance and Friedman statistics in the STATISTICA program

Курсы	Friedman ANOVA and Kendall Coeff. of Concordance ANOVA Chi Sqr. ($N = 24$, $df = 11$) = 49,48701, $p = 0,00000$, Coeff. of Concordance = 0,18745, Aver. rank $r = 0,15212$			
	Average Rank	Sum of Ranks	Mean	Std. Dev.
ТУ	5,979167	143,5000	27,58333	9,85070
МСУ	6,270833	150,5000	28,62500	7,02054
ЭМС	4,020833	96,5000	24,70833	7,45700
ММСУ	6,416667	154,0000	29,16667	7,13026
ТСАУ	4,604167	110,5000	24,66667	8,68615
СМИИ	7,354167	176,5000	31,50000	5,58725
СПО	6,395833	153,5000	30,62500	7,27600
ИСТ	8,041667	193,0000	33,00000	7,92903
МО	7,000000	168,0000	30,91667	7,24669
СУБД	8,895833	213,5000	34,95833	7,34539
АИУС	4,604167	110,5000	23,83333	10,78109
ТП	8,416667	202,0000	33,87500	9,32651

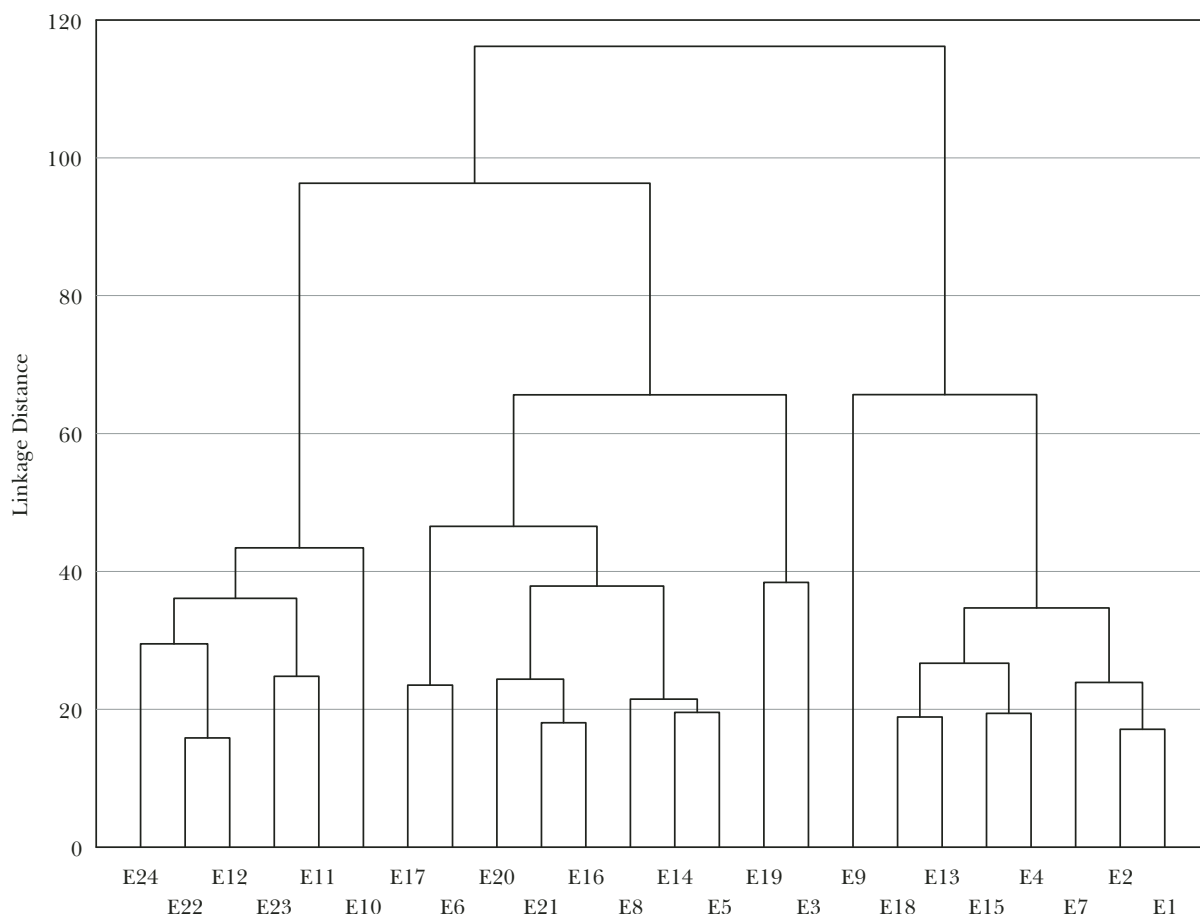


Рис. 3. Разбиение экспертов на кластеры с помощью иерархического кластерного анализа

Коалиция (кластер) № 1 (6 респондентов): E24, E22, E12, E23, E11, E10; Коалиция № 2 (10 респондентов): E17, E6, E20, E21, E16, E8, E14, E5; E19, E3; Коалиция № 3 (8 респондентов): E9, E18, E13, E15, E4, E7, E2, E1.

Fig. 3. Cluster partioning using hierarchical cluster analysis

взглядами на трудоустройство. В частности, справедливо ожидать, что если выпускники кафедры планируют специализироваться в одной прикладной области, то они ставят близкие оценки соответствующим курсам.

Для выявления таких коалиций воспользуемся иерархическим кластерным анализом. Построение дендрограммы, приведенной на рис. 3, осуществлялось путем расчета евклидова расстояния и применения правила Варда. В ходе исследования также строились дендрограммы с помощью правил ближайшего соседа и дальнего соседа. Однако правило Варда, основанное на минимизации внутригрупповых сумм квадратов, позволило получить наиболее интерпретируемые результаты и компактные коалиции приблизительно одинакового размера.

Оценим степень согласованности респондентов в коалициях. В первом (наиболее компактном) кластере коэффициент конкордации $W = 0,7$. Для коалиций № 2 и № 3 значения W несколько ниже из-за наличия обособленных участ-

ников кластеров (E19 и E3 — в коалиции № 2 и E9 — в коалиции № 3).

Дальнейшая детализация кластеров и выявление формирующих их признаков (предметов) проводится с помощью еще одной кластерной процедуры — метода k -средних. На рис. 4 приведен график, показывающий, какие средние оценки по предметам характерны для каждого кластера. На графике выводятся по оси X все четные номера курсов из табл. 1, всем нечетным номерам (ТУ, ЭМС, ТСАУ, СПО, МО, АИУС) соответствуют точки без подписей. Наиболее существенные различия между тремя кластерами наблюдаются по ТУ, ТП, ИСТ, СПО и МО.

На основе проведенного кластерного анализа дадим следующую содержательную интерпретацию полученным коалициям. Коалиция № 1 включает студентов, ориентированных на применение на практике знаний по предметам «Программные средства»; коалиция № 3 — студентов, выставивших наиболее высокие оценки курсам из учебного модуля «Теория управления»; коалиции № 2 — респондентов, которые отдали предпочтение СМII и МО, представляющими «Ана-

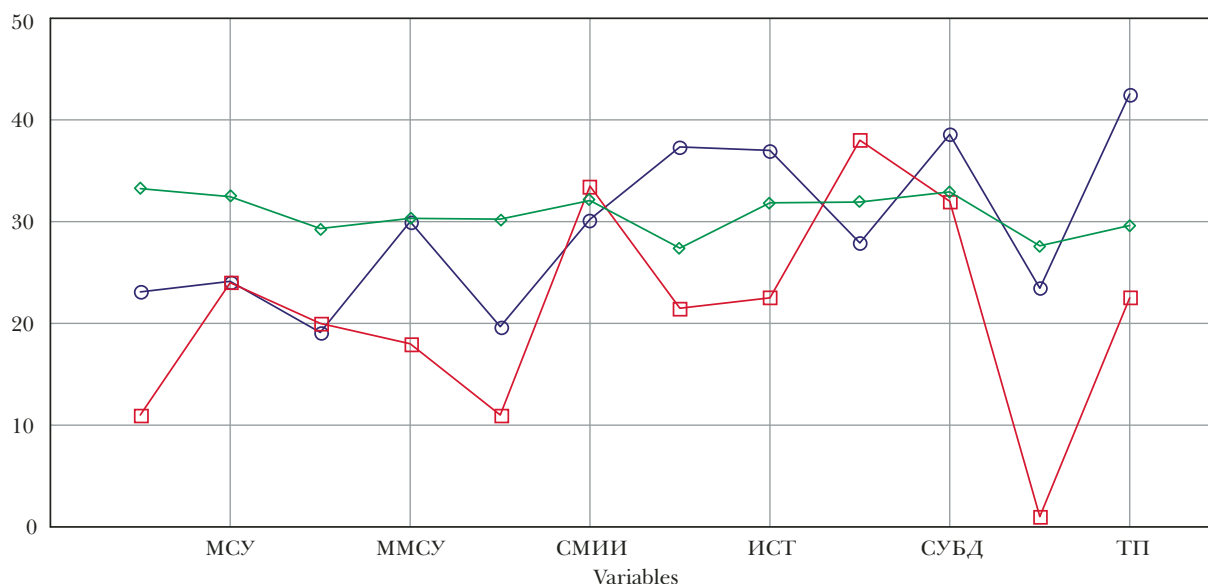


Рис. 4. Средние оценки по учебным курсам в кластерах

Fig. 4. Average estimates for educational courses in clusters

лиз данных». Однако в отличие от исследований предыдущих лет в коалиции № 2 оказались очень низкие оценки по «сопутствующим» дисциплинам (прежде всего, ТП и ИСТ). По этой причине данный кластер не в полной мере согласуется с ранее полученными результатами опросов и не охватывает область Data Science, объединяющей разработку алгоритмов и программ для анализа данных.

Исследование № 4. Проверка однородности исследуемых данных. Сформулируем нулевую гипотезу H_0 : две независимые выборки, содержащие оценки студентов группы А-1 и оценки студентов группы А-2 по конкретному предмету, принадлежат однородным генеральным совокупностям (в частности, имеют одинаковые средние и медианы).

Размер первой независимой выборки, составленной из оценок студентов А-1, $n_1 = 15$ и размер второй выборки (группа А-2) $n_2 = 9$. Для определенности рассмотрим баллы, проставленные по курсу ТУ. Воспользуемся непараметрическим статистическим критерием Манна – Уитни – Вилкоксона [11].

Построим общий вариационный ряд из элементов двух выборок ($n_1 = 15$ и $n_2 = 9$) и присвоим каждому элементу ранг. Выборочная статистика Манна – Уитни – Вилкоксона вычисляется по формуле [11, 7]:

$$Z = \frac{w - \frac{n_1 n_2}{2}}{\sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 + 1)}{12}}}.$$

Здесь $w = \min\{w_1, w_2\}$,

$$w_1 = n_1 n_2 + \frac{n_1 (n_1 + 1)}{2} - R_1,$$

$$w_2 = n_1 n_2 + \frac{n_2 (n_2 + 1)}{2} - R_2,$$

R_1 и R_2 — суммы рангов соответственно элементов первой и второй выборок в общем вариационном ряду размера $n_1 + n_2$. Статистика Z имеет приблизительно стандартное нормальное распределение $N(0, 1)$.

Проведем расчет в программе STATISTICA. Расчетная статистика $Z_{\text{расч}} = 1,7326$. Учитывая, что при $\alpha = 0,05$ квантиль $U_{1-\alpha/2} = 1,96$ и $Z_{\text{расч}} < U_{1-\alpha/2}$, то H_0 принимается. Таким образом, имеются основания считать, что оценки, проставленные по курсу ТУ (с точки зрения полезности этого предмета для трудоустройства) в двух учебных группах (А-1 и А-2) не отличаются и принадлежат однородной генеральной совокупности. Аналогичные тесты, проведенные для остальных курсов, подтверждают общность вывода об однородности оценок.

Заключение

Результаты опроса респондентов в 2018 году достаточно хорошо согласуются с оценками, полученными при проведении предыдущих исследований. Наиболее существенным отличием анкетирования 2018 года является низкий рейтинг курса «Микроконтроллеры и микропроцессоры в системах управления» (ММСУ) — 7-е место в общем рейтинге. Ранее (в опросах 2013 – 2017 годов) ММСУ не опускался ниже 4-го места (в 2015

году ММСУ занял первую позицию). Дадим возможные объяснения данному «отклонению» от общих оценок. Во-первых, сработал «индивидуальный фактор» — лишь несколько человек в группах А-1 и А-2 хотят специализироваться в микропроцессорной технике и рассматривают ММСУ в качестве важного источника знаний и компетенций. Во-вторых, рынок труда, как представляется, в микропроцессорной области значительно меньше, чем, например, в сфере «Программные средства». При этом требования к квалификации соискателей приблизительно одинаковые и возможно «перетекание» студентов в область с более высоким спросом.

Несмотря на непротиворечивый общий рейтинг предметов, в котором доминируют курсы из учебного модуля «Программные средства», более детальный анализ полученных оценок с помощью кластерных методов показывает наличие трех достаточно больших коалиций среди респондентов. При этом коалиция «Программные средства» оказывается не самой большой по численности, однако обладает компактностью и внутри группы мнения респондентов имеют высокий уровень согласованности. Многие студенты объективно оценивая высокую востребованность дисциплин «Программные средства» на рынке труда, тем не менее не готовы лично конкурировать на этом «поле» и ищут другие варианты трудоустройства по специальности, прежде всего с использованием знаний по дисциплинам из учебного модуля «Теория управления». Это подтверждает целесообразность многопрофильного обучения на кафедрах с чтением лекций по предметам различной тематической направленности. Такой подход существенно расширяет возможности выпускников успешно находить работу по специальности с учетом собственных предпочтений (знаний, компетенций) и степени конкуренции на рынке труда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черненко Я. А. Применение методов статистического анализа для обработки результатов опроса студентов института / Научно-методический электронный журнал «Концепт». 2017. Т. 2. С. 189 – 194.

2. Ватуляян М. А. Проблема профессиональной реализации и карьерные ожидания студентов-гуманитариев (результаты социологического опроса) / Современные научные исследования и инновации. 2012. № 5; <http://web.snauka.ru/issues/2012/05/12707>.
3. Дружинин В. Н. Экспериментальная психология: Учебное пособие. — М.: ИНФРА-М, 1997. — 256 с.
4. Википедия. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Выборка>.
5. Портал знаний StatSoft; <http://statistica.ru/knowledge-clusters/liberal-arts/osnovy-vyborochnogo-issledovaniya-i-formirovaniya-prostoy-sluchaynoy-vyborki>
6. Орлов А. И. Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 671 с.
7. Вуколов Э. А. Основы статистического анализа. Практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и EXCEL. — М.: Форум-Инфра-М, 2004. — 462 с.
8. Холлендер М., Вульф Д. Непараметрические методы статистики. — М.: Финансы и статистика, 1983. — 518 с.
9. Орлов А. И. Структура непараметрической статистики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 62 – 72.
10. Орлов А. И. Методы проверки однородности связанных выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 7. С. 57 – 61.
11. Хеттманспергер Т. Статистические выводы, основанные на рангах. — М.: Финансы и статистика, 1987. — 334 с.

REFERENCES

1. Chernenko I. A. Application of statistical analysis methods for processing the results of the survey of students of the institute / Nauch.-Metod. Élektron. Zh. "Konsept". 2017. Vol. 2. P. 189 – 194 [in Russian].
2. Vatulyan M. A. The problem of professional realization and career expectations of students-humanities (results of sociological survey) / Sovr. Nauch. Issl. Innov. 2012. N 5. <http://web.snauka.ru/issues/2012/05/12707> [in Russian].
3. Druzhinin V. N. Experimental psychology: textbook. — Moscow: INFRAM, 1997. — 256 p. [in Russian].
4. Wikipedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Sample_\(statistics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Sample_(statistics)).
5. StatSoft knowledge portal. <http://statistica.ru/knowledge-clusters/liberal-arts/osnovy-vyborochnogo-issledovaniya-i-formirovaniya-prostoy-sluchaynoy-vyborki>
6. Orlov A. I. Applied statistics. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 671 p. [in Russian].
7. Vukolov E. A. Fundamentals of statistical analysis. Workshop on statistical methods and package operations research with Statistica and Excel. — Moscow: Forum, 2004 — 462 p. [in Russian].
8. Kholender M., Vulf D. Nonparametric statistical methods. — Moscow: Finansy and statistika, 1983. — 518 p. [in Russian].
9. Orlov A. I. Structure of nonparametric statistics / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 7. P. 62 – 72 [in Russian].
10. Orlov A. I. Methods for testing homogeneity of related samples / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2004. Vol. 70. N 7. P. 57 – 61 [in Russian].
11. Khetmansperger T. Statistical inference based on ranks. — Moscow: Finansy and statistika, 1987. — 334 p. [in Russian].