

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 11 2019
Том 85

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

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
“Заводская лаборатория.
Диагностика материалов”.
Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

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

Учредитель

© ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2019

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

Журнал зарегистрирован
в Комитете по печати РФ:
№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии
издательства “Фолиум”
127411, Москва,
Дмитровское ш., 157, стр. 6.
Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 20.10.2019
Формат 60 × 88 ¹/₈.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Куликова И. М., Набелкин О. А., Лаврентьев Ю. Г., Иванов В. А. Особенности рентгеноспектрального микроанализа азотсодержащих соединений 5
- Андреев М. Н., Дроздов А. А., Козлов М. И., Зайцев В. Б., Климонский С. О. Изменение микроструктуры и оптических свойств допированного натрий-кальциевого силикатного стекла в процессе вторичной термообработки 19
- Кузнецова А. С., Мочалов Г. М., Суворов С. С. Контроль состава и утилизация фторсодержащих газовых смесей для эксимерных лазеров 26

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Тюменцев В. А., Фазлитдинова А. Г. Исследование структуры волокнистых углеродных материалов методом рентгеновской дифрактометрии. 31
- Абросимова Г. Е., Волков Н. А., Аронин А. С. Восстановление структуры аморфных и частично кристаллических сплавов с помощью криотермоциклирования. 37
- Ковальский Б. И., Верещагин В. И., Шрам В. Г., Безбородов Ю. Н., Сокольников А. Н. Контроль процессов старения моторных масел по изменению их оптических свойств. 41

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Матвиенко Ю. Г., Васильев И. Е., Чернов Д. В. Исследование кинетики разрушения однонаправленного ламината с применением акустики эмиссии и видеорегистрации. 45
- Кашин О. А., Круковский К. В., Бобров Д. И., Лотков А. И. Установка для определения усталостной долговечности внутрисосудистых стентов 62

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Орлов А. И. Статистика нечисловых данных за сорок лет (обзор). 69

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

АЛЫМОВ Михаил Иванович,
чл.-корр. РАН, ИСМАН,
Черноголовка Московской обл.

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,
академик 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
Штротмайера, Хорватия, Осиек

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

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
Барселона, 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, акад. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КАРАН-
ДАШЕВ, 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), чл.-корр. РАН
М. И. АЛЫМОВ, 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, чл.-корр. РАН А. М. БОЛЬША-
КОВ, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КА-
ЗАНЦЕВ, 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. ПЕРМЯ-
КОВ, 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

№ 11 2019
VOL. 85

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

Published since 1932

Publisher Address:

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

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

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

Founder
© TEST-ZL Publishing, LLC, 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 20.10.2019
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 TEST-ZL Publishing, LLC. All rights are protected by law.

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Kulikova I. M., Nabelkin O. A., Lavrent'ev Yu. G., Ivanov V. A.** Features of the X-ray microanalysis (electron probe microanalysis) of nitrogen-containing compounds. 5
- Andreev M. N., Drozdov A. A., Kozlov M. I., Zaitsev V. B., Klimonskii S. O.** Changes in the microstructure and optical properties of doped sodium-calcium silicate glass upon secondary heat treatment . . 19
- Kuznetsova A. S., Mochalov G. M., Suvorov S. S.** Analysis of the composition and utilization of fluorine-containing gas mixtures for excimer lasers 26

STRUCTURE AND PROPERTIES INVESTIGATION

PHYSICAL METHODS OF INVESTIGATION AND MONITORING

- Tyumentsev V. A., Fazlitdinova A. G.** Study of the structure of fibrous carbon materials using X-ray diffractometry 31
- Abrosimova G. E., Volkov N. A., Aronin A. S.** Restoration of the structure of amorphous and partially crystalline alloys using cryogenic thermocycling 37
- Kovalsky B. I., Vereshchagin V. I., Shram V. G., Bezborodov Yu. N., Sokolnikov A. N.** Monitoring of aging processes in motor oils by changing their optical properties 41

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Matvienko Yu. G., Vasil'ev I. E., Chernov D. V.** Study of the fracture kinetics of a unidirectional laminate using acoustic emission and video recording. 45
- Kashin O. A., Krukovskii K. V., Bobrov D. I., Lotkov A. I.** Device for determination of the fatigue durability of intravascular stents . . . 62

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Orlov A. I.** Statistics of nonnumeric data in forty years (review). . . . 69

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

ALYMOV Mikhail I.,

Corresponding member of RAS, Merzanov Institute of Structural Micro kinetics and Material Science, Chernogolovka, Russia

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.,

Academician 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**; Academician 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); Corresponding Member of RAS **M. I. Alymov**; 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**; Corresponding Member of RAS **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. V. Gubko**; Professor, Doctor of Technical Sciences; Doctor of Economic Sciences **A. I. Orlov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. V. Sidel'nikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. V. Skibitskii**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. V. Strizhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. O. Tolcheev**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

I. V. Boldyrev; Professor, Doctor of Chemical Sciences **V. I. Dvorkin**; Academician of RAS **A. G. Dedov**; Candidate of Technical Sciences **G. R. Nezhikhovskii**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-5-18>**ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

© **Инна Михайловна Куликова^{1*}, Олег Анатольевич Набелкин¹,
Юрий Григорьевич Лаврентьев², Вячеслав Александрович Иванов¹**

¹ Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ФГБУ ИМГРЭ), Россия, 121357, Москва, ул. Вересаева, 15; *e-mail: kulikova@imgre.ru, mulderfw@yandex.ru

² Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3; e-mail: micropro@igm.nsc.ru

*Статья поступила 14 июня 2019 г. Поступила после доработки 28 августа 2019 г.
Принята к публикации 25 сентября 2019 г.*

Цель данной работы — развитие методики исследования химического состава природных и синтетических азотсодержащих соединений с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и его использование для идентификации формы вхождения легких элементов (C, N, O) в комплексные анионы и катионы. Анализ проводили по *Kα*-линиям, возникающим при электронных переходах из валентных *2p*-состояний во внутренние *1s*-состояния. Были выявлены характерные особенности *Kα*-спектров C, N, O, влияющие на получение правильных результатов РСМА, и определены поправки, учитывающие интегральную интенсивность линий, эффект самопоглощения линии азота и поглощения азотом фонового излучения. Методика является универсальной: она предназначена для исследования различных азотсодержащих образцов, в том числе и алмазов, полученных путем детонационного синтеза. Поверхность таких образцов обычно покрыта слоем кислород- и азотсодержащих функциональных групп. Основной задачей, связанной с экспериментом, является нахождение оптимальных условий возбуждения и регистрации *Kα*-линий. Используемое ускоряющее напряжение составляет 10 кВ, ток пучка — 50 – 120 нА. При анализе в дифференциальном режиме регистрации амплитуды сигнала мы используем универсальную (для любых образцов) эмпирическую формулу для описания формы кривой интенсивности фона в области линии азота. Устойчивость образцов к воздействию электронного пучка повышается режимом раstra с линейным размером 20 – 40 мкм и перемещением образца в пределах площадки ~100 × 100 мкм² (если позволяют размеры образца). Концентрации определяемых элементов рассчитывали с помощью программы PAP с использованием коэффициентов поглощения В. Л. Henke. При токе 80 нА пределы обнаружения углерода, кислорода и азота составили 0,33, 0,46 и 0,86 % масс. соответственно.

Ключевые слова: рентгеноспектральный микроанализ; рентгеновские *Kα*-спектры; азот; азотсодержащие соединения; химическая связь.

FEATURES OF THE X-RAY MICROANALYSIS (ELECTRON PROBE MICROANALYSIS) OF NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS

© **Inna M. Kulikova^{1*}, Oleg A. Nabelkin¹, Yury G. Lavrent'ev², Vyacheslav A. Ivanov¹**

¹ Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystallochemistry of Rare Elements (FGBU IMGRE), 15 Veresaeva st., Moscow, 121357, Russia; *e-mail: kulikova@imgre.ru, mulderfw@yandex.ru

² Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 3 prosp. Akademika Koptuga, Novosibirsk, 630090, Russia; e-mail: micropro@igm.nsc.ru

Received June 14, 2019. Revised August 28, 2019. Accepted September 25, 2019.

The goal of this study is development of the method for studying the chemical composition of natural and synthetic nitrogen-containing compounds using electron probe microanalysis (EPMA) and the use of EPMA for identification of the form of occurrence of light elements (C, N, O) in complex anions and cations. The analysis was performed using *Kα* lines attributed to electronic transitions from valence *2p* states to internal *1s* states. The characteristic features of the *Kα* spectra of C, N, O, which affect the correctness of the EPMA results were revealed to introduce the corrections that take into account the integrated line intensity, the effect of self-absorption of the nitrogen line and absorption of the background by nitrogen.

The method is intended for studying different nitrogen-contained samples including diamonds obtained by detonation synthesis. The surface of these samples is usually covered with a layer oxygen- and nitrogen-containing functional groups. The main problem associated with the experiment is determination of optimal conditions for excitation and registration of $K\alpha$ lines. The accelerating voltage used is 10 kV, the beam current is 50 – 120 nA. In the analysis in the differential mode of recording the signal amplitude we use the same (for all samples) empirical formula to describe the shape of the background intensity curve in the vicinity of the nitrogen line. The resistance of the samples to the impact of the electron beam is increased when using a raster mode with a linear size of 20 – 40 μm and sample movement within the area $\sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (if possible with allowance for the sample size). The concentrations of the determined elements were calculated using the PAP program with B. L. Henke absorption coefficients. The detection limits of carbon, oxygen and nitrogen at a current of 80 nA were 0.33, 0.46 and 0.86 wt.%, respectively.

Keywords: X-ray microanalysis (electron probe microanalysis); X-ray $K\alpha$ -spectrum; nitrogen; chemical bond; nitrogen-containing compounds.

Введение

Данная работа является продолжением исследований по разработке методики рентгено-спектрального определения легких элементов в различных минералах и синтетических соединениях, в том числе ультрадисперсных алмазах. В последние годы резко возрос интерес к ультрадисперсным алмазам детонационного синтеза, нашедшим применение в новых областях, в частности, к природе примесей в поверхностном слое частиц этих объектов [1 – 3].

На первом этапе [4] методика была опробована при анализе карбонатов. В данной статье основное внимание уделено определению азота, которое, на наш взгляд, сопряжено с наибольшими сложностями по сравнению с определением других легких элементов. В ходе работы мы решали следующие задачи:

1) подбор синтетических неорганических и органических образцов, в состав которых входят комплексные анионы и катионы — аналоги функциональных групп, — для изучения возможностей рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) азотсодержащих соединений;

2) развитие методики нахождения оптимальных условий возбуждения и регистрации $K\alpha$ -линий углерода, азота и кислорода;

3) выявление характерных особенностей $K\alpha$ -спектров C, N, O, влияющих на получение правильных результатов определения этих элементов методом РСМА, и использование этих особенностей для идентификации типов функциональных групп в ультрадисперсных образцах.

Ранее методики рентгеноспектрального микроанализа различных минералов и химических соединений на легкие элементы от бора до фтора были разработаны для боридов, нитридов, оксидов, карбидов [5 – 10].

Экспериментальная часть

В работе использовали модернизированный микроанализатор «Camebax-microbeam» (Франция) с волновой дисперсией. $K\alpha$ -линии легких

элементов регистрировали с применением наклонного спектрометра с кристаллом-анализатором ODPB (стеарат свинца, $2d = 99,98 \text{ \AA}$). Использовали проточный пропорциональный счетчик с тонким (1 мкм) полипропиленовым окном. Было выбрано ускоряющее напряжение 10 кВ, ток пучка электронов — 50 – 120 нА.

Объекты исследования. Для изучения возможностей рентгеноспектрального микроанализа азотсодержащих соединений исследовали синтетические образцы неорганических и органических соединений известного состава. Выбор конкретных объектов (нитраты металлов, аммония, карбонильное соединение и др.), содержащих комплексные анионы и катионы — аналоги функциональных групп, определялся целью отразить разнообразие этих групп. Для изучения формы спектральной интенсивности фона использовали образцы (фоновые), не содержащие азот, но содержащие, по возможности, катионы исследуемых соединений азота (приведены ниже):

Исследуемые образцы	Фоновые образцы
NH_4NO_3	Алмаз (статического синтеза)
NaNO_3	Альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Al_2O_3
KNO_3	Ортоклаз KAlSi_3O_8
RbNO_3	$\text{Rb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$
AgNO_3	Ag , Ag_2Te
Карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	CaSO_4
$\text{BN}_{\text{куб}}$	—

Исследуемые азотсодержащие образцы представляли собой монокристаллы, полученные методом перекристаллизации из их перенасыщенных водных растворов. Подходящие кристаллы размером несколько миллиметров высушивали при комнатной температуре, не полировали и закрепляли на подложке из двустороннего углеродного скотча или на чешуйках индия так, чтобы одна из граней обеспечивала гладкую поверхность для исследований, перпендикулярную пучку электронов.

Выбор образцов сравнения. В качестве образцов сравнения (СО) для C, N и O использовали образцы известного состава — ультрадисперсные

алмазы статического синтеза с линейным размером 20 – 50 мкм, $\text{BN}_{\text{куб}}$ и Fe_2O_3 соответственно, упакованные в шашку из эпоксидной смолы, с последующей полировкой. Образцы сравнения проверяли на устойчивость к воздействию электронного пучка в течение 200 с при токе поглощенных электронов до 150 нА.

Стабильность интенсивности. Известно, что интенсивность как дискретного, так и непрерывного спектра (фон) пропорциональна току зонда. Однако при недостаточной проводимости образца на его поверхности возникает отрицательный электрический заряд, который отклоняет падающий пучок и снижает его энергию. В итоге уменьшается интенсивность возникающего рентгеновского излучения, причем тем сильнее, чем больше ток падающих электронов. Опыт показывает, что одной подложки из углеродного скотча или металла (In) недостаточно для снятия заряда. При этом соединения с ионными и ковалентными связями ведут себя различно: например, отклонение пучка электронов от центра образца нитрата аммония (диэлектрика) достигало ~40 мкм, резко уменьшался ток поглощенных электронов. Наоборот, проводимость нитрата натрия имеет ионный характер и намного выше электропроводности нитрата аммония; в этом случае отклонения пучка электронов не наблюдалось, ток поглощенных электронов менялся слабее.

Был использован распространенный способ борьбы с эффектом зарядки образцов — нанесение на поверхность тонких токопроводящих покрытий: углеродной пленки (напыление графитом в вакууме) или пленки антистатика (аэрозоль), содержащего углеводороды и этиловый спирт. При напылении образцы закрепляли на чешуйках металла (In), при этом вероятно термическое повреждение образцов нитратов. При использовании жидкого антистатика образцы закрепляли на подложке из углеродного скотча, а растворитель в составе антистатика после нанесения на поверхность образца испаряли в течение 30 – 60 мин при комнатной температуре.

На рис. 1 показано нарушение по мере увеличения тока падающих электронов линейного роста интенсивности не только $K\alpha$ -линий N и C, но и фона (даже при измерении в режиме раstra 20×20 мкм² с перемещением образца относительно пучка электронов) в образцах, покрытых углеродной пленкой (см. рис. 1, а) и антистатиком (см. рис. 1, б, в). Аналогичный эффект наблюдается и для линии кислорода. Для всех определяемых легких элементов эффект зарядки образцов с ростом тока приводит к занижению измеренных интенсивностей относительно стандартных образцов (K -отношений), так как в по-

следних такая подзарядка отсутствует ($\text{BN}_{\text{куб}}$, алмаз на рис. 1, б, в, Fe_2O_3 и т.д.), и, следовательно, к занижению рассчитываемых концентраций. Поэтому ток пучка электронов необходимо выбирать в области линейного изменения интенсивности аналитических линий конкретно для каждого образца (см., например, KNO_3 и NH_4NO_3 на рис. 1, а). По результатам наших исследований максимальный ток при измерении в режиме раstra 20×20 мкм² ограничивается значением 50 нА.

В целях увеличения интенсивности аналитических линий для измерений был выбран размер раstra 40×40 мкм² с перемещением образца в пределах площадки $\sim 100 \times 100$ мкм², что позволило повысить ток поглощенных электронов до 120 – 150 нА (см. рис. 1, б, в) и, как следствие, увеличить интенсивность линий примерно в 2 – 3 раза.

На поверхности исследуемых образцов могут присутствовать азотсодержащие и другие комплексные группы. Продуктами разложения нитратов в твердой фазе являются последовательно нитриты, оксонитраты, оксиды, иногда металлы (когда оксид неустойчив, например, Ag_2O на поверхности AgNO_3), а в газовой фазе — NO, NO_2 , O_2 и N_2 . При воздействии пучка электронов на образцы, покрытые углеродной пленкой, наблюдали, что проводящая пленка иногда вздувается и лопается. Образцы, покрытые слоем антистатика, оказались более устойчивы к воздействию пучка электронов. К другим преимуществам антистатика следует отнести его проникновение в поры и неровности рельефа поверхности неполированных образцов, что обеспечивает сплошность токопроводящего покрытия и препятствует образованию локальных скоплений зарядов.

Счетное время при определении C, N и O обычно выбирали 10, 100 и 30 с соответственно. На рис. 2 показано изменение интенсивности NКа- и AgLa- линий в образце AgNO_3 при последовательных измерениях без смещения образца в режиме точки и раstra и со смещением в режиме раstra. Занижения интенсивности аналитических линий катионов по мере роста статического заряда наблюдали также для нитратов Na, K, Rb (энергия K -уровней Na и K — 1072,1 и 3607,4 эВ; $L_{\text{II,III}}$ -уровней Rb — 1863,9, 1804,4 эВ [13]) и др. Наиболее эффективно возбуждение рентгеновского излучения электронами, энергия которых в два раза превышает критическую энергию ионизации [11, 12] (энергия K -уровней C, N, O равна 283,8, 400,0, 531,7 эВ соответственно [13]). Такое различие в энергиях ионизации приводит не только к занижению суммы рассчитанных концентраций всех элементов в образце, но и к ошибкам в атомных соотношениях из-за различия с ростом статического заряда числа потерян-

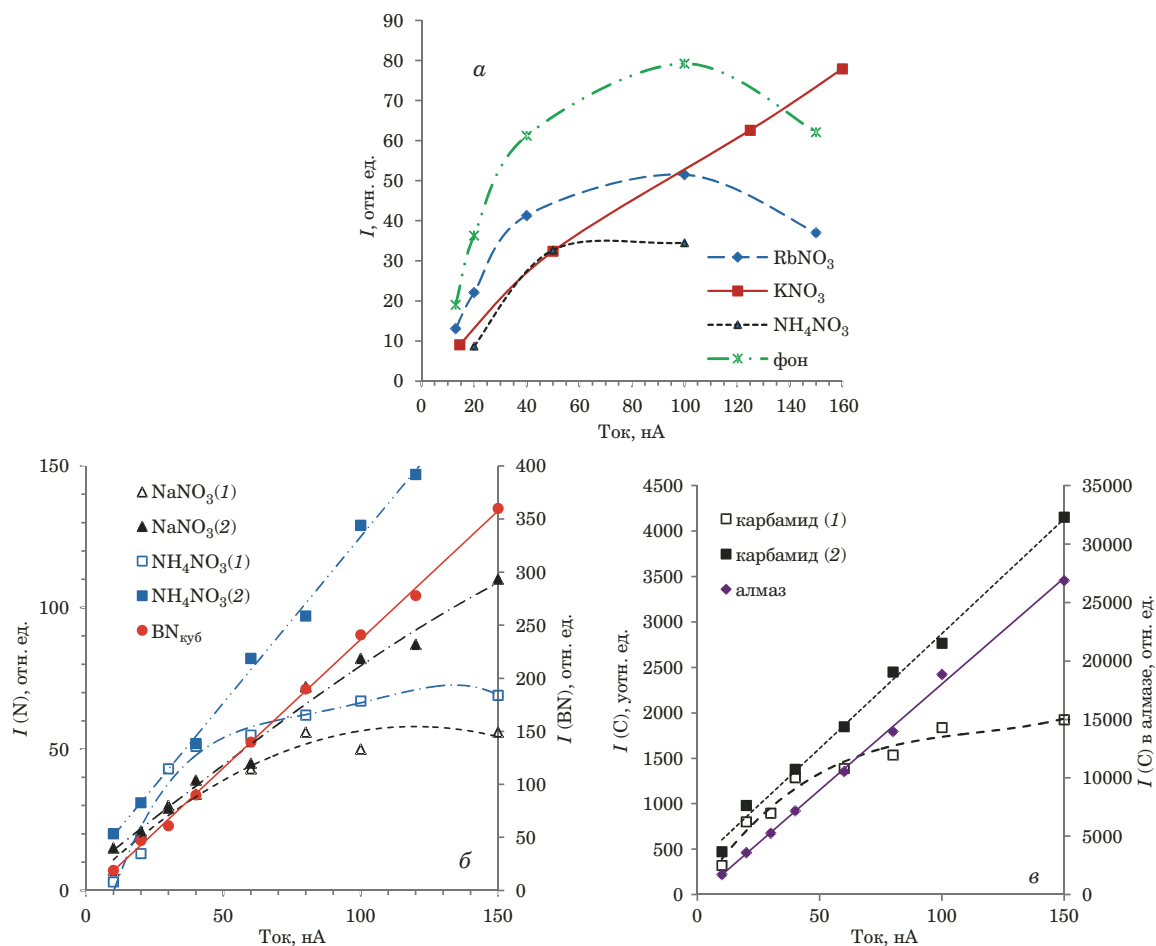


Рис. 1. Интенсивность (I) K α -линий азота и углерода в зависимости от тока падающих электронов: a — NK α -линия, углеродное напыление, растр $20 \times 20 \text{ мкм}^2$; $b, в$ — K α -линии N и C соответственно, покрытие из антистатика, растр $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ (1) и $40 \times 40 \text{ мкм}^2$ с перемещением образца (2)

Fig. 1. K α -line intensities (I) of nitrogen and carbon depending on primary electron current: a — NK α line, deposited-carbon, raster $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$; b, c — NK α and C K α lines, respectively; antistatic coating, raster $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ (1) and $40 \times 40 \text{ }\mu\text{m}^2$ with sample movement (2)

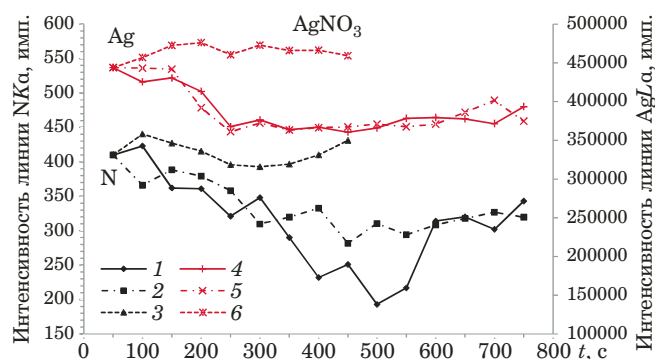


Рис. 2. Зависимость интенсивности K α -линии N (1–3) и L α -линии Ag (4–6) от времени для образца AgNO_3 при последовательных измерениях: анализ в режиме точки — 1, 4; в режиме растра ($15 \times 15 \text{ мкм}^2$) — 2, 5; в режиме растра с перемещениями в области $50 \times 50 \text{ мкм}^2$ — 3, 6 (10 кВ, 120 нА, время счета одного измерения — 30 с)

Fig. 2. Time dependence of NK α line (1–3) and AgL α line (4–6) intensity for AgNO_3 sample during the consecutive measurements: point mode analysis — 1, 4; raster mode analysis ($15 \times 15 \text{ }\mu\text{m}^2$) — 2, 5; raster mode analysis with sample movement ($50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^2$) — 3, 6 (10 kV, 120 nA, calculating time of single measurement — 30 sec)

ных актов ионизации для возбуждения разных атомов.

При определении формы NK α -линии в нитратах измерения спектральной интенсивности проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе пучка электронов 80–110 нА в интервале $\Delta \sin \theta = 4000 \cdot 10^{-5}$, равномерно разбитом на 40 участков (41 точка), в режиме растра с линейным размером 50 мкм и перемещением по поверхности образца; счетное время измерения интенсивности в каждой точке — 30 с.

Обсуждение результатов

Определение интенсивности фона K α -линии N

Изменения непрерывного (тормозного) спектра. При микроанализе возбуждают первичное рентгеновское излучение, поэтому фон в области K α -линий легких элементов определяется преимущественно непрерывным тормозным рент-

геновским излучением, возникающим при взаимодействии пучка электронов (ускоряющее напряжение — 10 кВ) с атомами исследуемых образцов. На интенсивность непрерывного спектра, возбуждаемого в образцах в длинноволновой области, также влияют обратное рассеяние электронов, сильное поглощение излучения и аппаратные искажения [11, 12].

Интенсивность фона измеряют рядом с линией с длинноволновой ($I_{\phi+}$) и/или с коротковолновой ($I_{\phi-}$) стороны от максимума аналитической линии. Для интенсивности фона в максимуме аналитической линии ($I_{\phi}^{\max}$) имеем:

$$I_{\phi}^{\max} = \gamma_+ I_{\phi+} = \gamma_- I_{\phi-}, \quad (1)$$

где γ_+ , γ_- — коэффициенты наклона линии, аппроксимирующей фон. Например, для углерода в области $K\alpha$ -линии $\gamma_+ = \gamma_- = 1$ [4]. Линии азота и кислорода попадают на наклонный участок непрерывного (тормозного) рентгеновского спектра. При этом если в области линии кислорода фон меняется линейно, хотя и с большим наклоном (табл. 1), то в области линии азота линейность отсутствует.

Учитывая энергетическое распределение фотонов непрерывного спектра [11, 12], приближенную эмпирическую формулу для расчета спектральной интенсивности фона в области линии азота в образцах, не содержащих азот (например, в алмазе (график на рис. 3)), но содержащих катионы исследуемых соединений азота (см. указанные выше фоновые образцы), получали с помощью программы EXCEL следующим образом. Спектральную интенсивность фона $I_{\phi}(x) = f(x)$ измеряли в интервале длин волн $\lambda = 27 - 35 \text{ \AA}$ ($\Delta \sin \theta = 7000 \cdot 10^{-5}$), равномерно разбитом на 70 равных участков (в 71 точке), при ускоряющем напряжении 10 кВ, токе пучка электронов 120–140 нА и счетном времени измерения интенсивности в каждой точке 3–5 с в дифференциальном режиме регистрации (см. рис. 3). Переменная величина $x = \lambda/\lambda^{\max}$, где $\lambda^{\max} = 2d \sin \theta^{\max} = 31,335 \text{ \AA}$ соответствует длине волны в максимуме $K\alpha$ -линии азота в $\text{BN}_{\text{куб}}$ (в синтетическом образце известного состава, используемом в качестве образца сравнения для азота).

Для определения эмпирической формулы рассчитывали зависимость величины y от x (см. рис. 3) как

$$y(x) = I_{\phi}(x)x^2. \quad (2)$$

Затем методом наименьших квадратов аппроксимировали $y(x)$ линейной зависимостью (пунктирная линия на рис. 3):

$$y(x) = A - ax. \quad (3)$$

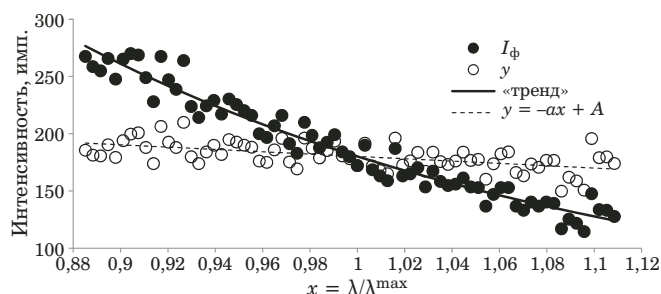


Рис. 3. Форма фона («тренд») линии азота в алмазе

Fig. 3. The background intensity (trend) of $NK\alpha$ line in diamond

Подставив уравнение (3) в (2), получаем формулу для расчета спектральной интенсивности фона:

$$I_{\phi}(x) = \frac{A-a}{x^2} \left[1 + \frac{a}{A-a} (1-x) \right] = \frac{A-a}{\gamma}. \quad (4)$$

Величина $1/\gamma$ определяет только форму кривой интенсивности, а интенсивность фона в максимуме линии (при $x = 1$) $I_{\phi}^{\max} = A - a$ является нормирующим множителем, зависящим от состава образца. Но тогда наклон фона равен

$$\gamma_{\pm} = \frac{x_{\pm}^2}{1 + \frac{a}{A-a} (1-x_{\pm})}. \quad (5)$$

При РСМА, измерив интенсивность фона $I_{\phi\pm}$ рядом с аналитической линией, по формуле (1) определяем интенсивность фона в максимуме аналитической линии $I_{\phi}^{\max}$.

На рис. 4 наряду с экспериментально определенной формой фона в области $K\alpha$ -линии азота для $\text{BN}_{\text{куб}}$ и образцов синтетических соединений и минералов, не содержащих азот (точки), представлены «тренды», рассчитанные по формуле

Таблица 1. Параметры для определения интенсивности фона: положения максимума интенсивности аналитической линии и точек измерения фона относительно максимума ($\sin \theta^{\max}$, $\Delta \sin \theta_{\phi\pm}$), наклон фона ($\gamma_{\pm}$)

Table 1. Parameters for determination of the background intensity: the position of the maximum intensity of the analytical line and points of the background measurements relative to the maximum ($\sin \theta^{\max}$, $\Delta \sin \theta_{\phi\pm}$), the background slope ($\gamma_{\pm}$)

Аналитическая линия	Положение максимума линии, $10^{-5} \cdot \sin \theta^{\max}$	Позиция измерения фона, $10^{-5} \cdot \Delta \sin \theta_{\phi\pm}$	Наклон, $\gamma_{\pm}$
OKα[7]	23 100	+3000	1,6
NKα	31 341	-1600	0,826
		+1600	1,211
CKα [7]	44 193	-2000	1,0
		+4100	1,0

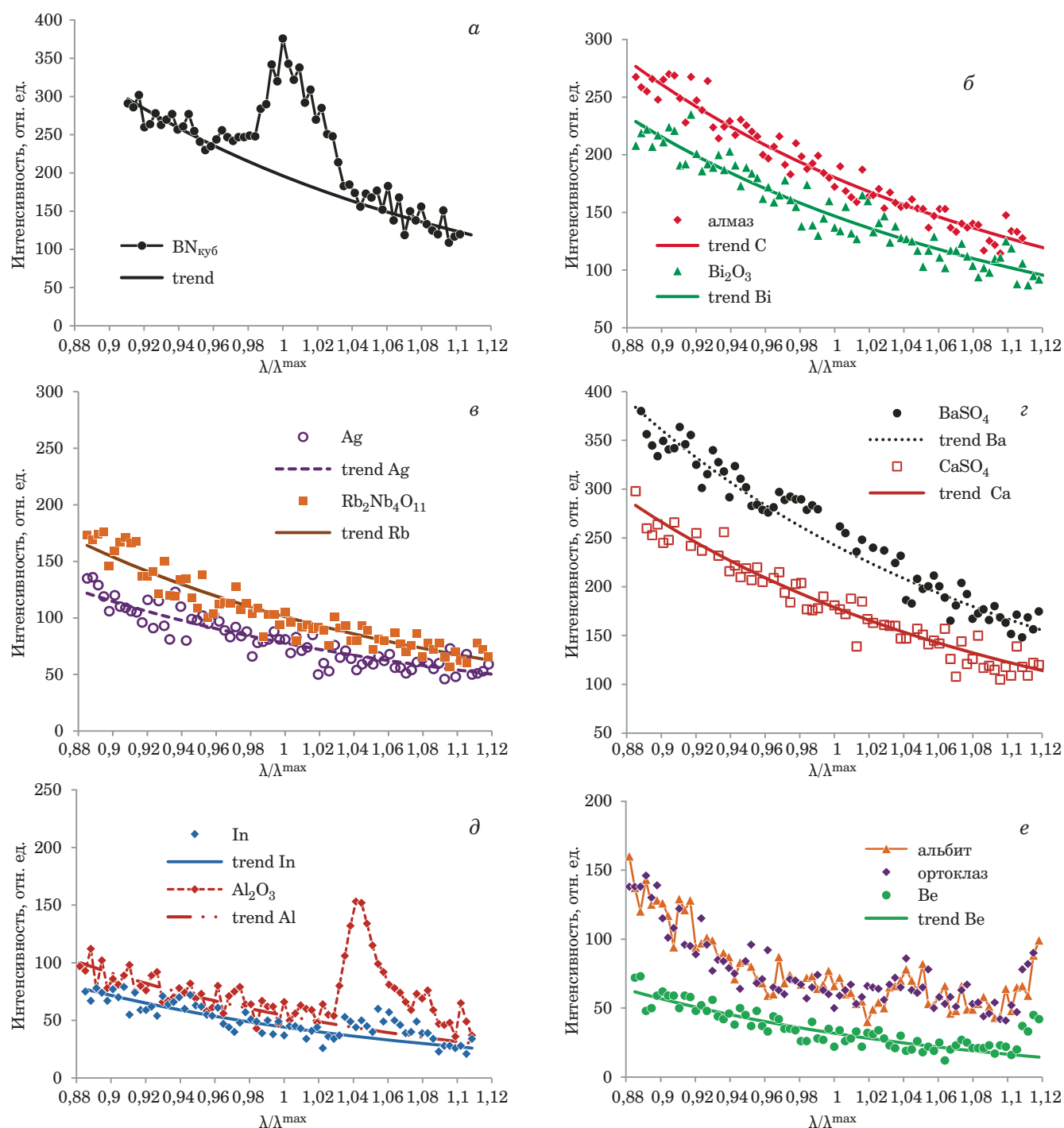


Рис. 4. Рентгеновские спектры образцов соединений и минералов в области $K\alpha$ -линии азота в интервале 27 – 35 Å (ускоряющее напряжение — 10 кВ; ток пучка электронов — 120 – 140 нА; время счета в точке — 3 – 5 с; $\lambda_{\max} = 31,335$ Å соответствует максимуму $K\alpha$ -линии азота в $BN_{\text{куб}}$; дифференциальный режим дискриминации амплитуды сигнала)

Fig. 4. X-ray spectra of the samples of compounds and minerals in $NK\alpha$ line within the range of 27 – 35 Å (accelerating voltage — 10 kV, electron beam current — 120 – 140 nA, calculating time in the point — 3 – 5 sec; $\mu_{\max} = 31.335$ Å corresponds to the maximum of $NK\alpha$ line in BN_{cub} , the differential mode of the amplitude signal discrimination)

(4). Коэффициенты корреляции R между экспериментальными и расчетными значениями интенсивности фона в области максимума линии азота приведены в табл. 2.

Установлено, что форма непрерывного спектра практически не зависит (при неизменном ускоряющем напряжении) от эффективного

атомного числа образца (проверено для образцов с эффективным атомным числом в диапазоне 6 – 75,3). На рис. 5 показана усредненная относительная интенсивность фона $I_{\text{ф}}/I_{\text{ф}}^{\max}$, измеренного для шести фоновых образцов соединений, не содержащих азот (аппаратурные искажения учитываются автоматически).

Таблица 2. Коэффициенты корреляции (R), эффективные атомные числа (Z_{eff}) и значения наклона фона ($\gamma_{\pm}$) на различном расстоянии от максимума линии азота в $\text{BN}_{\text{куб}}$ для фоновых образцов**Table 2.** Correlation coefficients (R), effective atomic numbers (Z_{eff}) and background slope values ($\gamma_{\pm}$) at different spacing from the maximum of nitrogen line in BN_{cub} for background samples

Фоновые образцы	Z_{eff}	R	$\Delta \sin \theta = -3700 \cdot 10^{-5}$	$\Delta \sin \theta_+ = +3400 \cdot 10^{-5}$	$\Delta \sin \theta_{\pm} = \pm 1500 \cdot 10^{-5}$	
			γ_-	γ_+	γ_-	γ_+
Алмаз	6,0	0,974	0,651	1,451	0,841	1,182
Al_2O_3	10,6	н/о	0,552	н/о	0,780	н/о
CaSO_4	13,4	0,970	0,630	1,506	0,828	1,201
$\text{Rb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$	31,97	0,951	0,618	1,541	0,821	1,213
BaSO_4	37,34	0,974	0,633	1,499	0,830	1,199
Ag	47,0	0,917	0,638	1,485	0,833	1,194
In	49,0	н/о	0,573	н/о	0,794	н/о
Bi_2O_3	75,27	0,952	0,642	1,475	0,835	1,191
Среднее	—	—	0,617	1,493	0,820	1,197

Примечание. «н/о» — не определяли из-за наложения мешающих линий.

Z_{eff} определяется как сумма произведений концентраций всех элементов в образце на их атомные номера Z .

Таблица 3. Мешающие линии и края поглощения ряда элементов в области $K\alpha$ -линии азота**Table 3.** The interfering lines and absorption edges of the elements in the vicinity of $NK\alpha$ line

Фоновый образец	Элемент	C, % масс.	Линия	Край поглощения	λ , Å [11]	$\lambda/\lambda_{\text{max}}$
Ag_2Te	Ag	37,16		M_{IV}	30,82	0,984
				M_{V}	31,14	0,994
$\text{BN}_{\text{куб}}$	N	56,4	$K\alpha$	K	31,03	0,990
					31,335*	1
Al_2O_3	Al	52,09	$K\alpha(4)^{**}$		33,357	1,041
Ортоклаз		9,8				
Альбит		10,19				
Ортоклаз	Si	30,7	$K\alpha(4)$		28,502	0,911
Альбит		32,17				

* Данные этой работы.

** В скобках указан порядок отражения.

Небольшие различия в наклонах «трендов», но максимальные для исследованных фоновых образцов, могут быть связаны с наложением мешающих линий высших порядков отражения (табл. 3) или с различным видом зависимости коэффициента поглощения от длины волны.

Как показывают исследования полученных с использованием рентгеновского спектрометра «Стеарат» флуоресцентных $K\alpha$ -спектров азота в NO -, NO_2 - и NH_2 -группах [14], спектры азота расщепляются на компоненты в интервале 395 – 410 эВ¹. Чтобы приблизить значения коэффициентов наклона фона к единице, интенсив-

ность фона нужно измерять как можно ближе к области спектра 30,243 – 31,430 Å, что соответствует $\Delta \sin \theta_{\pm} = \pm 1600 \cdot 10^{-5}$ (см. табл. 1).

Наложение мешающих линий. В табл. 3 приведены линии некоторых элементов (дискретный спектр), накладываются на аналитическую линию азота. Это спектры высших порядков отражения от кристалла ОДРВ. Поэтому при анализе используется дифференциальный режим регистрации амплитуды сигнала (порог — 0,5 В, окно — 4,0 В). Пример такого наложения представлен на рис. 4, ∂ , e .

Как видно из рис. 4, ∂ , e , наиболее интенсивны мешающие линии $\text{Al}K\alpha$ и $\text{Si}K\alpha$ четвертого порядка отражения от кристалла. Более слабые дискретные линии — $K\beta$ -линии и линии M -, L -серий 4 – 6-го порядков отражения — в спектрах образцов замечены не были.

¹ Федоренко А. Д. Рентгеноэлектронное и рентгено-спектральное исследование электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Новосибирск, 2015.

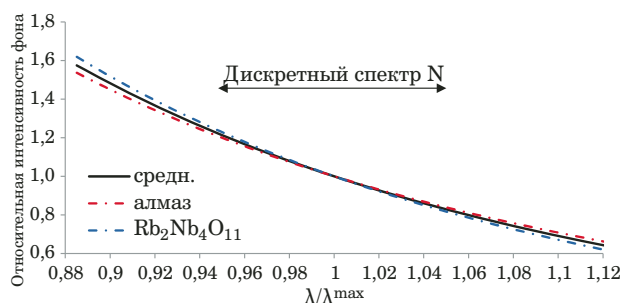


Рис. 5. Относительная интенсивность фона $I_{\text{ф}\pm}/I_{\text{ф}}^{\text{max}} = 1/\gamma_{\pm}$ в области $\text{NK}\alpha$ для образцов алмаза, $\text{Rb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ и усредненный тренд для шести фоновых образцов ($\leftrightarrow$ — диапазон протяженности дискретного спектра N в различных азотсодержащих соединениях)

Fig. 5. Relative background intensity $I_{\text{ф}\pm}/I_{\text{ф}}^{\text{max}} = 1/\gamma_{\pm}$ in the region of $\text{NK}\alpha$ line for diamond and $\text{Rb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ samples, average trend for six background samples ($\leftrightarrow$ — the range of discrete N spectrum in different nitrogen-containing compounds)

Влияние на фон структуры спектров поглощения. Приведенные на рис. 4 изменения интенсивности фонового излучения характеризуются монотонным изменением коэффициентом поглощения. Если в область аналитической линии азота попадают края поглощения элемента, входящего в состав образца, это сказывается на интенсивности и структуре фона под линией (см. табл. 3). На рис. 6 показан эффект поглощения $M_{\text{IV}}\gamma$ -краями серебра непрерывного спектра в области $\text{K}\alpha$ -линии азота в Ag_2Te по сравнению с чистым теллуридом, где эффект отсутствует. Роль скачков поглощения учитывали введением поправок [13]:

$$I_{\text{ф}}^{\text{max}} = (\gamma_{+} F_{\text{a}}^{\text{max}} / F_{\text{a}}^{+}) I_{\text{ф}+}, \quad (6)$$

где $I_{\text{ф}+}$ — измеренная интенсивность фона справа от аналитической линии; $F_{\text{a}}^{\text{max}}$ и F_{a}^{+} — поправки на поглощение, рассчитанные в программе RAP с применением различных коэффициентов поглощения в области максимума линии и рядом с ней соответственно.

Ближняя тонкая структура края поглощения азота занимает область 400 – 430 эВ, а энергия $\text{K}\alpha$ -линии азота — 392,4 эВ [13], поэтому при анализе фон измеряли только с длинноволновой стороны линии ($I_{\text{ф}+}$), а влияние K -края поглощения азота на фон под линией учитывали в наклоне фона.

Влияние типа химической связи на форму $\text{K}\alpha$ -спектров азота

Легкие элементы (B, C, N, O, F) определяют по $\text{K}\alpha$ -линиям, возникающим при электронных переходах из валентных $2p$ -состояний во внутренние $1s$ -состояния. Поэтому на положение и форму $\text{K}\alpha$ -линий легких элементов в различных соединениях сильное влияние оказывает

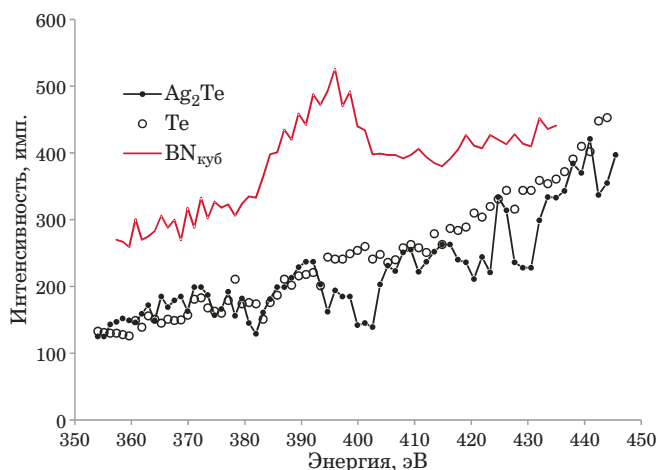


Рис. 6. Относительная интенсивность фона в области $\text{K}\alpha$ -линии азота для $\text{BN}_{\text{куб}}$, Ag_2Te и Te

Fig. 6. Relative background intensity in the range of $\text{NK}\alpha$ line for BN_{cub} , Ag_2Te , and Te samples

химическая связь, что приводит к сдвигу максимума, изменению ширины линий, появлению сателлитов, расщеплению на компоненты и т.д., а следовательно, к ошибкам в определяемых концентрациях.

По типу химической связи азотсодержащие соединения делят на ионные и ковалентные. В соединениях азота с бором ($\text{BN}_{\text{куб}}$) и кремнием ковалентная связь является основной. Известно, что в нитратах группа NO_3^- представляет собой плоский треугольник с атомом N^{+5} в центре. В плоской группе C-O-NO_2 химическая связь с органическим радикалом — ковалентная; в нитратах щелочных и щелочноземельных металлов связи преимущественно ионные. В нитрате аммония $\text{N}^{+3}\text{H}_4\text{N}^{+5}\text{O}_3$ два атома азота неэквивалентны. В нитритах анион NO_2^- имеет нелинейную конфигурацию: угол ONO равен 115° , тип связи M-NO_2 — ионно-ковалентный. В органических нитритах связь групп $-\text{O-N}^{+3}=\text{O}$ с атомом углерода — ковалентная.

В карбамиде $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ атомы азота связаны с атомами водорода и углерода, а кислород связан только с углеродом.

Исследовали форму $\text{K}\alpha$ -спектров N, C, O в различных образцах (рис. 7, 8, табл. 4). Спектр азота в карбамиде по форме подобен спектру в $\text{BN}_{\text{куб}}$ (см. рис. 7, а), что свидетельствует о ковалентном типе связи атомов азота с соседями. С другой стороны, $\text{K}\alpha$ -спектр углерода (энергия максимума “а” — 278,1 эВ) в карбамиде подобен спектру C в карбонате CaCO_3 (максимум — 280,2 эВ) [4] (см. рис. 7, б): наличие пика “b” обусловлено примешиванием волновой функции $2p$ -электронов углерода к волновым функциям электронов кислорода. Небольшой наплыв “с” с

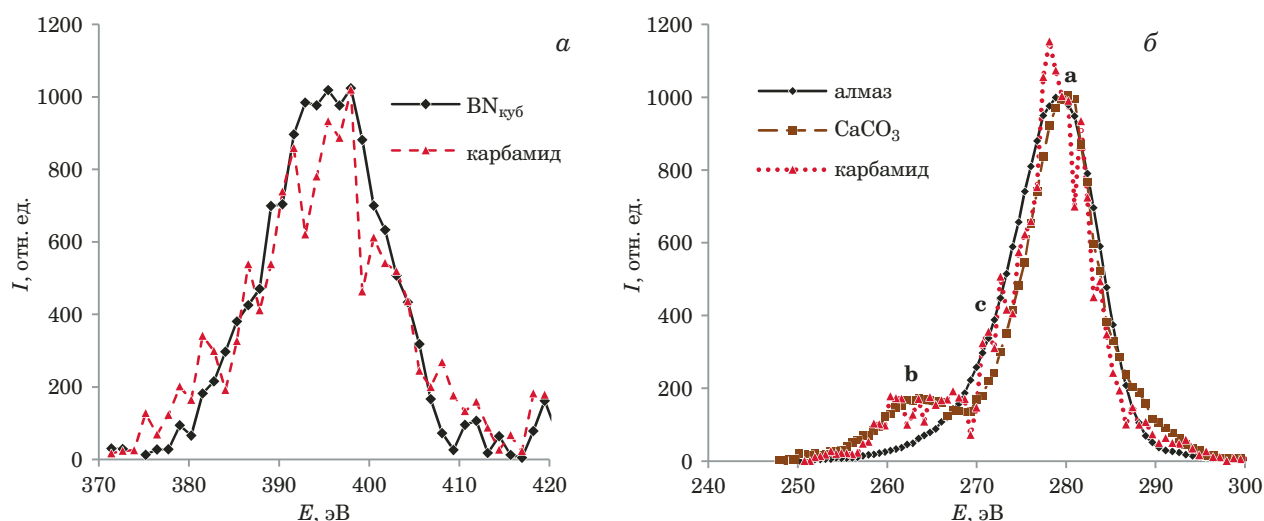


Рис. 7. $K\alpha$ -линии N (а) и C (б) (за вычетом тормозного фона) в различных соединениях, полученные при РСМА и нормированные на площадь пика

Fig. 7. $K\alpha$ -lines of N (a) and C (b) (excluding bremsstrahlung background) in different compounds (EPMA data) normalized to peak square

длинноволновой стороны линии, возможно, обусловлен химической связью углерода с азотом.

Спектр азота в нитратах (см. рис. 8, а, табл. 4) представляет собой суперпозицию двух групп полос, смещенных друг относительно друга; каждая группа состоит из двух линий (**A**, **D** или **B**, **F**) с соотношением интенсивностей в максимумах $\sim 2:1$ и одинаковым расстоянием между ними. Появление коротковолнового двойного максимума (**D** и **F**) в спектре азота обусловлено примешиванием волновой функции $2p$ -электронов азота к волновым функциям электронов кислорода [14 – 16].

С длинноволновой стороны от основных линий расположены довольно интенсивные сателлиты (**C** на рис. 8, а).

На рис. 8, б приведены $K\alpha$ -спектры кислорода во втором порядке отражения от кристалла-анализатора (полностью получить спектр кислорода в первом порядке отражения не удалось из-за технических ограничений прибора).

На рис. 9, а представлен рентгенофлуоресцентный $K\alpha$ -спектр N в *пара*-нитроанилине $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, полученный с использованием универсального рентгеновского спектрометра «Стеарат» (см. сноску 1). Для возбуждения рентгеновских характеристических спектров исследуемого вещества использовали

Таблица 4. Параметры $K\alpha$ -линий кислорода и азота: тип химической связи, положения (эВ) полос в $K\alpha$ -спектрах N и O (РСМА) в различных образцах, поправочный коэффициент в относительную интенсивность (η_S)

Table 4. The parameters of $K\alpha$ -lines for oxygen and nitrogen: type of the chemical bond, position (eV) of band in $K\alpha$ -spectra of N and O (EPMA) in different samples, correction factor to the relative intensity (η_S)

Образец	Тип химической связи*	Элемент, линия										
		NKα					η _S ^{N**}	OKα				
		Максимум						Максимум				η _S ^O
		A	B	C	D	F		a***	b	c	d	
BN _{куб}	K	398,7	396,2	388,0	—	—	1,00	—	—	—	—	—
NH ₄ NO ₃	K + И	399,2	394,2	385,3	415,8	410,6	1,32	526,2	523,1	529,2	—	1,38
NaNO ₃	И	400,5	394,2	383,5	411,9	407,5	1,28	526,2	521,3	528,0	518,3	1,354
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	И	400,8	398,0	387,4	408,1	405,6	1,50	—	—	—	—	—
Карбамид	K	398,0	395,4	—	—	—	1,164	—	—	—	—	1,037

* Тип химической связи: K — ковалентная, K + И — ковалентная + ионная, И — ионная.

** Поправочные коэффициенты η_S^C в относительную интенсивность углерода в CaCO_3 и карбамиде равны 1,03 и 1,00 соответственно.

*** Положение максимума в спектре Fe_2O_3 — 525,0 эВ.

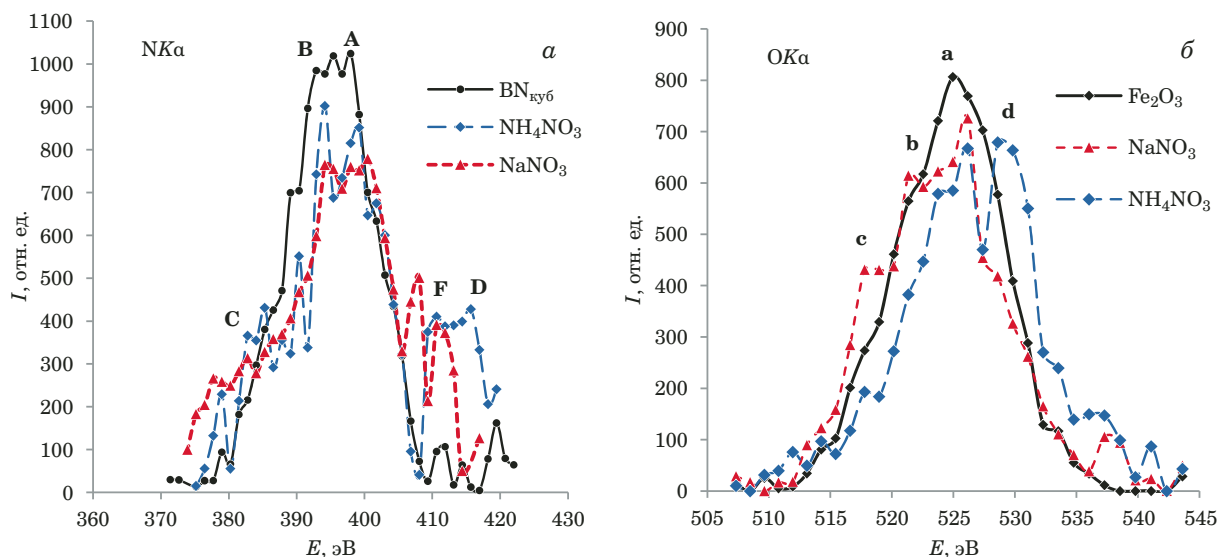


Рис. 8. $K\alpha$ -линии N (а) и O (б) (за вычетом тормозного фона) в нитратах, полученные экспериментально (PCMA) и нормированные на площадь пика

Fig. 8. $K\alpha$ -lines of N (a) and O (b) (excluding bremsstrahlung background) in nitrates (EPMA data) normalized to peak square

характеристическое и тормозное излучение меди. На рис. 9, б представлен $K\alpha$ -спектр N в нитрате аммония $(\text{NH}_4)^+(\text{NO}_3)^-$, полученный в данной работе (PCMA). Видно, что как и для *пара*-нитроанилина, спектр представляет собой суперпозицию компонент, относящихся к неэквивалентным (разновалентным) атомам азота (см. табл. 4). Спектр атома азота NO_2 -группы относительно спектра азота NH_2 -групп в *пара*-нитроанилине смещен на 4,9 эВ, как и в нитрате аммония (А–В).

Избежать ошибок в анализе, связанных с влиянием типа химической связи атомов азота с соседними атомами на форму спектров, позволяют поправки η_S в $K_{\text{изм}}$ -отношениях; при этом анализ проводится по интегральным интенсивностям (K_S):

$$K_{\text{изм}} = I_x / I_{\text{ст}}, \quad (7)$$

$$\eta_S = \frac{S_x / I_x}{S_{\text{ст}} / I_{\text{ст}}}, \quad (8)$$

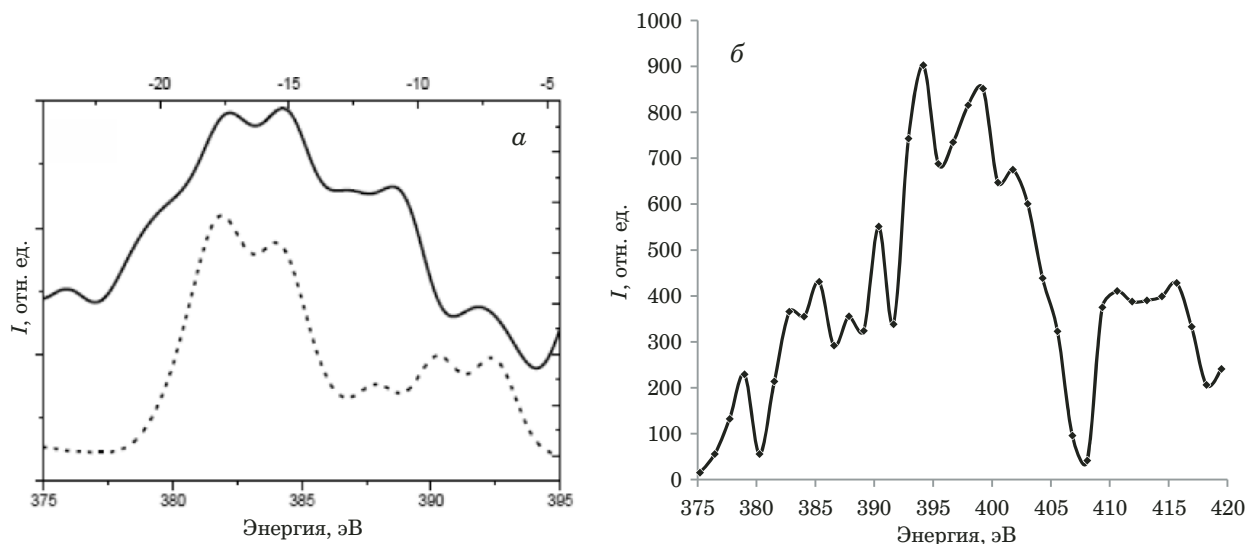


Рис. 9. $K\alpha$ -спектры N: а — экспериментальный (сплошная линия) и теоретический (пунктирная линия) рентгенофлуоресцентные спектры в *пара*-нитроанилине [14]; б — полученный методом PCMA в нитрате аммония

Fig. 9. $K\alpha$ spectra of nitrogen: а — experimental (continuous line) and theoretical (dashed line) X-ray fluorescence spectra in spectral *p*-nitroaniline [14]; б — EPMA data for ammonium nitrate

$$K_S = \eta_S K_{\text{изм}} = \frac{I_x}{I_{\text{ст}}} \frac{S_x/I_x}{S_{\text{ст}}/I_{\text{ст}}} = \frac{S_x}{S_{\text{ст}}}, \quad (9)$$

где I_x , $I_{\text{ст}}$ — измеренная интенсивность (за вычетом фона) в максимуме аналитической линии в исследуемом образце и образце сравнения соответственно; S_x , $S_{\text{ст}}$ — суммарная интенсивность $K\alpha$ -линии за вычетом суммарного фона $S_{\text{ф}}$ по всем точкам измерения (i) в исследуемом образце и образце сравнения соответственно:

$$S_x = \sum_i I_{xi} - S_{\text{ф}}, \quad S_{\text{ст}} = \sum_i I_{\text{сти}} - S_{\text{ф}}, \quad S_{\text{ф}} = I_{\text{ф}}^{\text{max}} \sum \frac{1}{\gamma_i},$$

где $\sum \frac{1}{\gamma_i} = 40,261$ при $\Delta \sin \theta_{\text{ф}\pm} = \pm 1600 \cdot 10^{-5}$

(согласно формуле (1)). Значения η_S^N для азота в формуле (8) для различных образцов приведены в табл. 4 (для $\text{BN}_{\text{куб}}$ $S_{\text{ст}}/I_{\text{ст}} = 13,475$ и значение $\eta_{\text{ст}}^N$ принято равным единице).

Характерные особенности спектров могут быть использованы для целей идентификации типов азотсодержащих комплексных групп в исследуемых соединениях (например, функциональных групп в поверхностном слое детонационных алмазов).

Влияние ближней тонкой структуры спектра поглощения азота на результаты анализа

Было установлено, что в нитратах значение K_S для азота в формуле (9) занижено относительно $K^{\text{расч}}$, полученного для теоретических концентраций в программе RAP с использованием коэффициента поглощения $\mu(N, N\text{K}\alpha) = 1810 \text{ см}^2/\text{г}$ [17]. Исследовано влияние прямого фотопоглощения атомами азота излучения $N\text{K}\alpha$ и тормозного фона в области аналитической линии азота на занижение K -отношения в исследуемых образцах.

В работах [18, 19] изучали область ближней тонкой структуры $1s$ -краев поглощения атомов элементов второго периода в ультрамягкой рентгеновской области спектра (10 – 50 Å) с использованием тормозного излучения рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом² спектрометра РСМ-500 с вогнутой дифракционной решеткой. На рис. 10 представлены K -спектры поглощения азота: ближняя тонкая структура края располагается выше порога ионизации 400 эВ в интервале энергий 30 – 50 эВ и включает в себя узкие интенсивные полосы поглощения.

В эмиссионных $K\alpha$ -спектрах $\text{BN}_{\text{куб}}$ и карбамида (ковалентный тип связи атомов азота с сосед-

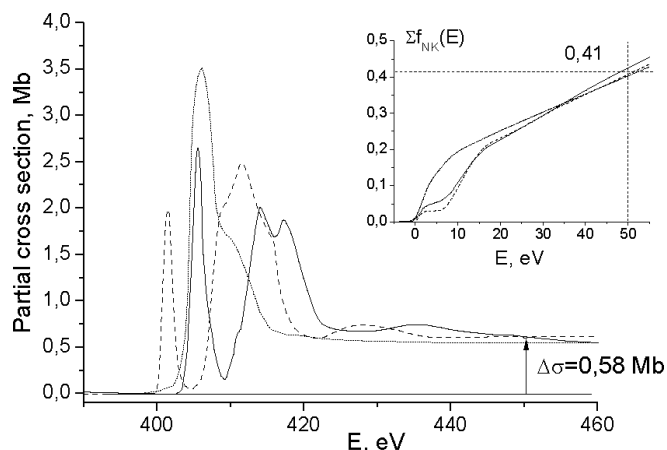


Рис. 10. Парциальные сечения поглощения образцов NaNO_3 (сплошная линия), NaNO_2 (пунктирная линия) и NH_4F (точечная линия): на вставке приведены спектральные зависимости сумм N1S-парциальных сил осцилляторов этих молекул [19]

Fig. 10. Partial absorption cross sections of the samples: NaNO_3 (continuous line), NaNO_2 (dashed line) and NH_4F (dot line); the inset shows the spectral dependences of the sums N1S-partial oscillator strengths of those molecules [19]

ними атомами) полосы выше 400 эВ практически отсутствуют (см. рис. 7). В нитратах (NaNO_3 , NH_4NO_3), как следует из табл. 4, энергетическое положение пиков **F** и **D** $K\alpha$ -спектра азота аниона NO_3^- (РСМА, рис. 9) близко к энергиям полос поглощения (405,7, 413,9 эВ [19]) (рис. 10).

Оценку коэффициентов поглощения K -краем N интенсивности $NK\alpha$ -линии $\mu^*(N, NK\alpha)$ в нитратах получили следующим образом. Измеряли $K_{\text{изм}}$ -отношения (7) при 10 кВ и токе пучка 50 нА в режиме раstra $40 \times 40 \text{ мкм}^2$ с перемещением, чтобы гарантировано исключить занижение интенсивности за счет образования статического заряда на поверхности образцов. Анализ проводили по интегральным интенсивностям $K_{S,0}$ (9) с поправочными коэффициентами η_S^N (см. табл. 4):

$$K_{S,0} = \eta_S^N \frac{I_{\text{изм}} - \gamma_+ I_{\text{ф}+}}{I_{\text{ст}}}, \quad (10)$$

где $I_{\text{ст}} = I_{\text{ст}}^{\text{изм}} - \gamma_+ I_{\text{ст}\text{ф}+}$.

В программе RAP для теоретических концентраций NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с коэффициентом поглощения $\mu^0(N, NK\alpha) = 1810 \text{ см}^2/\text{г}$ рассчитывали $K_0^{\text{расч}}$ -отношения (табл. 5). Это значение $\mu^0(N, NK\alpha)$ использовали также и для образца сравнения $\text{BN}_{\text{куб}}$. Далее определяли значение поправки на поглощение $K\alpha$ -линии η_μ^0 :

$$\eta_\mu^0 = K_0^{\text{расч}} / K_{S,0}.$$

Поправку на поглощение фона под линией вычисляли итерационным методом и вносили в

² Сивков В. Н. Распределение сил осцилляторов в области резонансной структуры ультрамягких рентгеновских спектров поглощения молекул и твердых тел: дис. ... докт. физ.-мат. наук. — Санкт-Петербург, 2003.

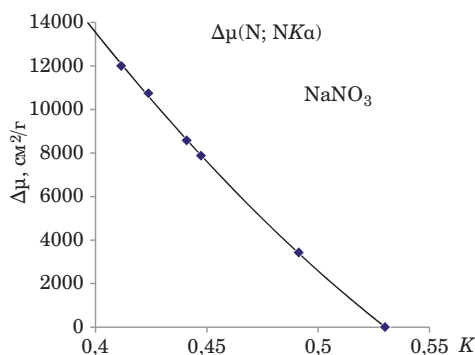


Рис. 11. Зависимость K -отношения для азота в NaNO_3 от изменения $\mu^*(\text{N}, \text{NK}\alpha)$ относительно $\mu^0(\text{N}, \text{NK}\alpha) = 1810 \text{ см}^2/\text{г}$

Fig. 11. Dependence of K -ratio for nitrogen in NaNO_3 on changes in $\mu^*(\text{N}, \text{NK}\alpha)$ relative to $\mu^0(\text{N}, \text{NK}\alpha) = 1810 \text{ см}^2/\text{г}$

коэффициент наклона фона. Для корректного учета этой поправки использовали поправочные коэффициенты для эмиссионной линии [12]:

$$\eta_{\mu}^{\phi,1} = \eta_{\mu}^0, K_{S,1} = \frac{\eta_S^N}{I_{\text{ст}}} \left[I_{\text{изм}} - \frac{\gamma_+}{\eta_{\mu}^0} I_{\phi+} \right],$$

а новая поправка для эмиссионной линии тогда составит

$$\eta_{\mu}^1 = K_0^{\text{расч}} / K_{S,1}$$

и т.д. При $\eta_{\mu}^{\phi,i} = \eta_{\mu}^{i-1}$

$$K_{S,i} = \frac{\eta_S^N}{I_{\text{ст}}} \left[I_{\text{изм}} - \frac{\gamma_+}{\eta_{\mu}^{i-1}} I_{\phi+} \right].$$

Таблица 5. Параметры для расчета коэффициента поглощения: изменение K -отношения, поправочные коэффициенты для учета формы спектра (η_S^N) и поглощения фона (η_{μ}^{ϕ}), дополнительные коэффициенты поглощения ($\Delta\mu(\text{N})$)

Table 5. The parameters for absorption coefficient calculation: changes in K -ratio, correction factors taking into account the spectrum shape (η_S^N) and background absorption (η_{μ}^{ϕ}), additional absorption coefficients ($\Delta\mu(\text{N})$)

Образец	$K_{\text{изм}}$	η_S^N	$K_{S,0}$	$K_{S,i}$	$K_0^{\text{расч}}$	$C_N^{\text{теор}}, \% \text{ масс.}$	$\Delta\mu(\text{N}), \text{ см}^2/\text{г}$	η_{μ}^{ϕ}
NaNO_3	0,318	1,28	0,407	0,447	0,528	16,47	7881	1,193
KNO_3	0,044	1,30	0,057	0,142	0,158	13,85	7876	1,115
NH_4NO_3	0,821	1,32	1,084	1,1503	1,433	34,99	3938	1,278
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	0,816	1,164	0,935	—	0,946	46,63	—	1,022

Таблица 6. Некоторые коэффициенты поглощения ($\text{см}^2/\text{г}$) по данным работы [19]

Table 6. The absorption coefficients ($\text{см}^2/\text{г}$) according to literature data [19]

Эмиссионная линия	Поглощающий элемент					
	N	O	C	Na	K	Rb
$\text{NK}\alpha$	1810	2530	25 500	7330	35 900	22 000
$\text{OK}\alpha$	17 300	1200	12 400	3520	19 400	12 800
$\text{CK}\alpha$	4220	6040	2170	17 000	5680	35 500
$\text{NaK}\alpha$	2970	4150	1980	561	3810	3298
$\text{KK}\alpha$	118	162	82	360	167	1163
RbLa	785	1071	549	2338	997	910

Число итераций i выбирают таким образом, чтобы получить хорошее согласие поправок для эмиссионной линии и фона (см. табл. 5). Полагая, что занижение $K_{S,i}$ относительно $K_0^{\text{расч}}$ обусловлено эффектом самопоглощения, из расчетов в программе PAR определяем значение $\mu^*(\text{N}, \text{NK}\alpha)$, соответствующее $K_{S,i}$ (рис. 11). Значение $\Delta\mu(\text{N}) = \mu^*(\text{N}, \text{NK}\alpha) - \mu^0(\text{N}, \text{NK}\alpha)$, которое определяется ближней тонкой структурой K -спектров поглощения азота в NaNO_3 , оказалось равным $7881 \text{ см}^2/\text{г}$, а в NH_4NO_3 — $3938 \text{ см}^2/\text{г}$ (см. табл. 5).

В $\text{K}\alpha$ -спектре азота в карбамиде $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (см. рис. 7) полос выше 400 эВ не зарегистрировано (атом азота не имеет химической связи с кислородом) и эффект резонансного поглощения эмиссионной линии отсутствует (см. табл. 5).

На примере нитрата аммония NH_4NO_3 (см. табл. 5) видна аддитивность вкладов от неэквивалентных (разновалентных) атомов азота в коэффициенты поглощения: только половина атомов азота резонансно поглощает излучение на длине волны линии $\text{NK}\alpha$. В KNO_3 очень большая поправка на поглощение $\eta_{\mu} = K_0^{\text{расч}} / K_{S,0}$ (см. табл. 5) обусловлена большим фоном при высоком коэффициенте поглощения излучения на длине волны линии $\text{NK}\alpha$ калием (табл. 6).

Ближняя тонкая структура края поглощения углерода располагается выше 290 эВ. В карбамиде и CaCO_3 основная структура спектра $\text{C K}\alpha$ расположена ниже 280 эВ, поэтому в $\text{K}\alpha$ -спектре углерода отсутствует эффект самопоглощения.

Аналогично и для кислорода: полосы ОК α расположены ниже 531,7 эВ.

Таким образом, с учетом определенных в данной работе поправок к $K_{изм}$ -отношениям η_S^N , η_S^O , η_μ^F и $\Delta\mu(N)$ (см. табл. 5) в программе RAP [20] были определены концентрации элементов в исследуемых образцах (табл. 7). Пределы обнаружения определяли по 2 σ -критерию, согласно которому с 95 %-ной вероятностью можно обнаружить линию элемента лишь в том случае, если его содержание больше $C_{пр}$:

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

где $C_{пр}$ — предел обнаружения (% масс.), M_ϕ и M_1 — скорости счета (с) в области фона и от 1 % данного элемента, t — время экспозиции. При токе 80 нА предел обнаружения углерода в карбамиде составил 0,33 % масс., а пределы обнаружения кислорода и азота в нитрате натрия — 0,46 и 0,86 % масс. соответственно.

Заключение

В данной работе установлено, что при рентгеноспектральном микроанализе различных минералов и химических соединений, в состав которых совместно входят углерод, азот и кислород, помимо стандартных поправочных факторов программы RAP при анализе по пиковым интенсивностям K α -линий этих элементов следует использовать также нетрадиционные поправки. Так как K α -линии C, N, O возникают при электронных переходах из валентных 2*p*-состояний во внутренние 1*s*-состояния, необходимо учиты-

вать влияние химической связи на результаты РСМА. Были определены поправки, учитывающие интегральную интенсивность линий, эффекты самопоглощения линии азота и поглощения азотом фонового излучения. С другой стороны, характерные особенности спектров могут быть использованы для идентификации типов функциональных групп в исследуемых образцах, например, детонационных алмазах. Однако это требует тщательного учета устойчивости образцов к воздействию электронного пучка зондом, особенностей пробоподготовки и других экспериментальных факторов.

Из-за высоких значений коэффициентов поглощения (например, $\mu(C; NK\alpha) = 25\,500\text{ см}^2/\text{г}$) приходится использовать большие токи электронного пучка, существенно увеличивать время счета, что приводит к образованию статического заряда на поверхности образца. В работе исследованы различные способы борьбы с эффектом зарядки образцов. Стабильность интенсивности повышается при анализе в режиме раstra до $40 \times 40\text{ мкм}^2$ с перемещением поверхности образца относительно пучка зонда. Была определена эмпирическая формула для описания формы фона в области линии азота — универсальная для любых азотсодержащих образцов.

При рентгеноспектральном микроанализе ультрадисперсных алмазов, образцов, выращенных из наноалмазных коллоидов, и т.д. в первую очередь следует обращать внимание на основную проблему — устойчивость образцов под действием электронного пучка зонда.

Таблица 7. Концентрации определяемых элементов и коэффициенты в химических формулах соединений

Table 7. Analyte concentrations and coefficients in chemical formulae

Соединение	N	O	C	Na	K	Rb	H*	Сумма
Концентрация, % масс.								
NaNO ₃	17,19	57,28	—	24,61	—	—	—	99,08
	16,30	57,03	—	24,62	—	—	—	97,95
KNO ₃	13,55	46,42	—	—	39,23	—	—	99,20
RbNO ₃	9,13	31,93	—	—	—	57,95	—	99,01
NH ₄ NO ₃	35,63	57,60	—	—	—	—	6,78	100,00
(NH ₂) ₂ CO	46,81	26,29	19,55	—	—	—	7,36	100,00
Коэффициенты в химических формулах								
NaNO ₃	1,04	3,04	—	0,91	—	—	—	4,99
	1,00	3,07	—	0,93	—	—	—	5,00
KNO ₃	0,99	2,98	—	—	1,03	—	—	5,00
RbNO ₃	0,97	3,02	—	—	—	1,01	—	5,00
NH ₄ NO ₃	2,07	2,93	—	—	—	—	—	5,00
(NH ₂) ₂ CO	2,02	0,99	0,99	—	—	—	—	4,00

* Содержание H оценивали по разности от 100 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Batsanov S. S., Guriev D. L., Gavrilkin S. M., et al.** On the nature of fibres grown from nanodiamond colloids / *Mater. Chem. Phys.* 2016. Vol. 173. P. 325 – 332.
2. **Tomchuk O., Volkov D., Bulavin L., et al.** Structural characteristics of aqueous dispersions of detonation nanodiamond and their aggregate fractions as revealed by small-angle neutron scattering / *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119. N 1. P. 794 – 802.
3. **Кулакова И. И.** Химия поверхности наноалмазов / *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. № 4. С. 621 – 628.
4. **Куликова И. М., Набелкин О. А.** Определение легких элементов C, N, O в различных минералах и синтетических соединениях методом рентгеноспектрального микроанализа / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85. № 3. С. 5 – 13.
5. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron / *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 154. P. 177 – 187.
6. **Куликова И. М., Баринский Р. Л., Руднев В. В. и др.** Микрозондовое исследование химического состава разновалентных ионов в образцах людовигита и пинакиолита / *Доклады АН.* 1999. Т. 367. № 3. С. 394 – 396.
7. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Carbon in binary Carbides. Parts I and II / *X-Ray Spectrom.* 1986. Vol. 15. N 2. P. 135 – 150.
8. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Ultra Light Elements / *J. Microsc. Spectr. Electron.* 1986. Vol. 11. P. 215 – 228.
9. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Oxygen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1989. — 165 p.
10. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Nitrogen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1988. — 137 p.
11. **Блохин М. А.** Физика рентгеновских лучей. — М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1957. — 518 с.
12. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. — М.: Мир, 1986. — 352 с.
13. **Bearden J. A.** X-Ray Wavelengths / *Rev. Mod. Phys.* 1967. Vol. 19. N 1. P. 78 – 138.
14. **Мазалов Л. Н., Федоренко А. Д., Овчаренко В. И. и др.** Рентгеноэлектронные спектры свободных нитроксильных радикалов и их электронное строение / *Журн. структур. химии.* 2011. Т. 52. № 7. С. S106 – S112.
15. **Миклин М. Б.** Электронно-энергетическая структура кристаллических нитратов. Обзор / *Вест. Кемеровского гос. ун-та.* 2014. Т. 3. № 3(59). С. 234 – 238.
16. **Freund H. J., Slaughter A. R., Ballina S. M., et al.** Comparison of core-hole excitation spectra of organic donor/acceptor molecules in the vapor and condensed phases: p-Nitroaniline, 2-amino-6-nitronaphthalene, and 1-amino-4-nitronaphthalene / *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. N 6. P. 2535 – 2555.
17. **Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J., et al.** Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection / *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* 1982. Vol. 27. P. 1 – 144.
18. **Сивков В. Н., Виноградов А. С.** Сила осцилляторов Π_g -резонанса формы в K-спектре поглощения молекулы азота / *Оптика и спектроскопия.* 2002. Т. 93. № 3. С. 431 – 434.
19. **Некипелов С. В., Виноградов А. С., Сивков В. Н.** Закономерности в распределениях сил осцилляторов атомов второго периода в ультрамягкой рентгеновской области спектра / *Изв. Коми науч. центра УрО РАН.* 2011. № 2(6). С. 12 – 18.
20. **Pouchou J.-L., Pichoir F.** Quantitative analysis of homogeneous or stratified micro volumes applying the model “PAP” / *K. F. J. Heinrich and Dale E. Newbury, Eds. Electron Probe Quantitation.* — N.Y.: Plenum Press, 1991. P. 31 – 59.

REFERENCES

1. **Batsanov S. S., Guriev D. L., Gavrilkin S. M., et al.** On the nature of fibres grown from nanodiamond colloids / *Mater. Chem. Phys.* 2016. Vol. 173. P. 325 – 332.
2. **Tomchuk O., Volkov D., Bulavin L., et al.** Structural characteristics of aqueous dispersions of detonation nanodiamond and their aggregate fractions as revealed by small-angle neutron scattering / *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119. N 1. P. 794 – 802.
3. **Kulakova I. I.** Chemistry of a surface of nanodiamonds / *Fiz. Tv. Tela.* 2004. Vol. 46. N 4. P. 621 – 628 [in Russian].
4. **Kulikova I. M., Nabelkin O. A.** Determination of light elements C, N, O in various minerals and synthetic compounds using X-ray microanalysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 3. P. 5 – 13 [in Russian].
5. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron / *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 154. P. 177 – 187.
6. **Kulikova I. M., Barinskii R. L., Rudnev V. V., et al.** Microprobe research of the chemical composition of different valence ions in samples of ludwigite and pinakiole / *Dokl. RAN.* 1999. Vol. 367. N 3. P. 394 – 396 [in Russian].
7. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Carbon in binary Carbides. Parts I and II / *X-Ray Spectrom.* 1986. Vol. 15. N 2. P. 135 – 150.
8. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Ultra Light Elements / *J. Microsc. Spectr. Electron.* 1986. Vol. 11. P. 215 – 228.
9. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Oxygen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1989. — 165 p.
10. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Nitrogen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1988. — 137 p.
11. **Blokhin M. A.** Physics of X-rays. — Moscow: Gos. izd. tekhn.-teor. lit., 1957. — 518 p. [in Russian].
12. Quantitative electron-probe microanalysis / *V. B. Scott and G. Love, Eds. — Ellis Horwood,* 1983. — 345 p.
13. **Bearden J. A.** X-Ray Wavelengths / *Rev. Mod. Phys.* 1967. Vol. 19. N 1. P. 78 – 138.
14. **Mazalov L. N., Fedorenko A. D., Ovcharenko V. I., et al.** XPS spectra of free nitroxyl radicals and their electronic structure / *J. Struct. Chem.* 2011. Vol. 52. Suppl. 1. P. 102 – 108.
15. **Miklin M. B.** Electron. energy structure of crystal line alkali nitrates — review / *Vestn. Kemerov. Gos. Univ.* 2014. Vol. 3. N 3(59). P. 234 – 238 [in Russian].
16. **Freund H. J., Slaughter A. R., Ballina S. M., et al.** Comparison of core-hole excitation spectra of organic donor/acceptor molecules in the vapor and condensed phases: p-Nitroaniline, 2-amino-6-nitronaphthalene, and 1-amino-4-nitronaphthalene / *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. N 6. P. 2535 – 2555.
17. **Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J., et al.** Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection / *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* 1982. Vol. 27. P. 1 – 144.
18. **Sivkov V. N., Vinogradov A. S.** The Oscillator Strength of the Π_g Shape Resonance in the Absorption K-spectrum of a Nitrogen Molecule / *Opt. Spectrosc.* 2002. Vol. 93. N 3. P. 395 – 398.
19. **Nekipelov S. V., Vinogradov A. S., Sivkov V. N.** Regularities in oscillator strength distributions of second row atoms in ultra soft X-Ray range spectrum / *Izv. Komi Nauch. Tsentra UrO RAN.* 2011. N 2(6). P. 12 – 18 [in Russian].
20. **Pouchou J.-L., Pichoir F.** Quantitative analysis of homogeneous or stratified micro volumes applying the model “PAP” / *K. F. J. Heinrich and Dale E. Newbury, Eds. Electron Probe Quantitation.* — N.Y.: Plenum Press, 1991. P. 31 – 59.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-19-25>

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОПИРОВАННОГО НАТРИЙ-КАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В ПРОЦЕССЕ ВТОРИЧНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

© Максим Николаевич Андреев¹, Андрей Анатольевич Дроздов^{1*},
Максим Игоревич Козлов¹, Владимир Борисович Зайцев²,
Сергей Олегович Климонский¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Россия, 119899, Москва, Ленинские горы, д. 1, корп. 3; *e-mail: camertus@mail.ru

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, Россия, 119899, Москва, Ленинские горы, д. 1, корп. 2

*Статья поступила 20 августа 2019 г. Поступила после доработки 20 августа 2019 г.
Принята к публикации 25 сентября 2019 г.*

В работе рассмотрены процессы фазового разделения, происходящие в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (NCS), содержащей одновременно четыре различных микрокомпонента (Fe_2O_3 , P_2O_5 , Ag, Au). Синтезировали два стекла близкого состава с одним и тем же набором микрокомпонентов, но с различным содержанием золота и серебра. Варку стекла проводили в открытом платиновом тигле в электропечи при 1400 °C в течение 3 ч. Стекло выработывали на чугунную плиту с ограничителями и отжигали при 520 °C 1 ч. Формирование наночастиц происходило при вторичной термообработке при 550 – 600 °C. Показано, что фазовое разделение в образце, состав которого лежит на линии предела несмешиваемости в NCS-системе, происходит через образование наночастиц золота – серебра, построенных по типу ядро – оболочка: они служат центрами образования капель второй стеклофазы, обогащенной кремнеземом. Со временем внутри капель происходит кристаллизация кварца. Обсуждено влияние этих процессов на оптические свойства материала, в том числе дихроизм. Фазовое разделение подтверждено методом РЭМ, образование кварца доказано методом рентгенофазового анализа. Размер наночастиц рассчитан из электронных спектров методом компьютерного моделирования. Железо в полученных стеклах находится в степенях окисления +2 и +3, что определяет окраску стекла до вторичной термообработки и окраску термообработанного стекла в отраженном свете. Окраска стекла в проходящем свете после вторичной термообработки обусловлена поглощением света наночастицами. Показана зависимость формы наночастиц от соотношения золото – серебро в стекле: при исследуемых соотношениях она представляет собой удлинённый или сплюснутый эллипсоид.

Ключевые слова: силикатные стекла; оптические свойства; дихроизм; наночастицы; фазовое разделение.

CHANGES IN THE MICROSTRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF DOPED SODIUM-CALCIUM SILICATE GLASS UPON SECONDARY HEAT TREATMENT

© Maksim N. Andreev¹, Andrei A. Drozdov^{1*}, Maksim I. Kozlov¹,
Vladimir B. Zaitsev², Sergei O. Klimonskii¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 1 bld. 3 Leninskiye Gory, Moscow, 119899, Russia; *e-mail: camertus@mail.ru

² Lomonosov Moscow State University, Department of Physics, 1 bld. 2 Leninskiye Gory, Moscow, 119899, Russia.

Received August 20, 2019. Revised August 20, 2019. Accepted September 25, 2019.

The phase separation in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ system containing four different microcomponents (Fe_2O_3 , P_2O_5 , Ag, Au) is studied. Two glass samples of close composition have been synthesized with the same set of the microcomponents and different content of gold and silver. Both glass samples have been melted in an open platinum crucible in an electric furnace at 1400°C for three hours and then poured and quenched on a cast iron plate and annealed at 520°C for one hour. Formation of the nanoparticles occurred upon secondary heat treatment at 550 – 600°C. The phase separation in the glass sample with a composition corresponding to the immiscibility limit in the NCS system occurs through formation of the core – shell type gold-silver nanoparticles, which serve as nucleation centers for the droplets of the second glass phase enriched in silica. Eventually, quartz crystallizes inside the droplets. The impact of these processes on the optical prop-

erties of the material including dichroism is discussed. The phase separation and quartz formation are confirmed by SEM and X-ray analysis data, respectively. The size of the nanoparticles was calculated from electron spectra using computer simulation. Iron in the glass samples thus obtained is in oxidation states +2 and +3, which determines the color of the glass before and after the secondary heat treatment in reflected light. The glass color in the transmitted light after the secondary heat treatment is attributed to the light absorption by nanoparticles. The dependence of the nanoparticle shape on the gold-silver ratio in glass is presented. The shape of nanoparticle is close to oblong or oblate ellipsoid within the range of the gold – silver ratios considered in the study.

Keywords: silicate glass; optical properties; dichroism; nanoparticles; phase separation.

Введение

Известно, что в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (NCS) в области, богатой кремнеземом, происходит фазовое разделение. Движущей силой этого процесса является образование кварца или других полиморфных модификаций кремнезема, термодинамически устойчивых при данной температуре. Процесс фазового разделения определяется вязкостью, так как его скорость лимитирована диффузией. В треугольнике, расположенном выше линии 2, ликвация происходит по механизму спиноподального распада (рис. 1). При этом исходный метастабильный твердый раствор при небольшой флуктуации состава распадается на две жидкости. В примыкающей к ней области (между линиями 2 и 3) расслаивание происходит по механизму нуклеации и роста через образование зародышей, которые при достижении крити-

ческого размера приобретают отрицательную свободную энергию образования, что обеспечивает их рост. В данной области стекло представляет собой непрерывную фазу, в которой распределены капли второй стеклофазы. Области состава NCS-системы, соответствующие промышленно производимым стеклам, лежат вблизи границы фазового разделения [1, 2].

Цель данной работы — изучение процесса фазового разделения в NCS-системе, состав которой находится вблизи предела несмешиваемости, и влияния фазового разделения на окраску стекла.

Экспериментальная часть

Варка стекла. В качестве базового был выбран состав $\text{N}_{14,2}\text{C}_{7,8}\text{S}_{78,0}$, соответствующий промышленным NCS-стеклам и лежащий вблизи границы фазового разделения. Использовали шихту, составленную из карбоната натрия (22,42 % масс.), кварцевого песка (73,5 % масс.; ВС-050-1) и карбоната кальция (11,15 % масс., чда).

Варку стекла проводили в открытом платиновом тигле в электропечи Nabertherm LHT17/3 при 1400 °C в течение 3 ч. Стекло выработывали на чугунную плиту с ограничителями и отжигали при 520 °C 1 ч. Состав стекла был определен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС). Вторичную термообработку проводили в муфельной печи при 550 – 600 °C. О протекании фазового разделения судили по увеличению мутности, которое определяли по коэффициенту светопропускания (доле падающего света, проходящего через образец).

Полученное стекло бесцветно, так как не содержит красителей. В отсутствие микропримесей вторичная термообработка полученного нами стекла не приводит к фазовому разделению, стекло остается прозрачным. Изменения оптических свойств стекла не происходит.

Используя имеющиеся в литературе сведения об исторических стеклах в NCS-системе, близких по составу к синтезированному нами образцу стекла, обладающих эффектом дихроизма, мы определили, что фазовое разделение возможно только при одновременном введении в исходную

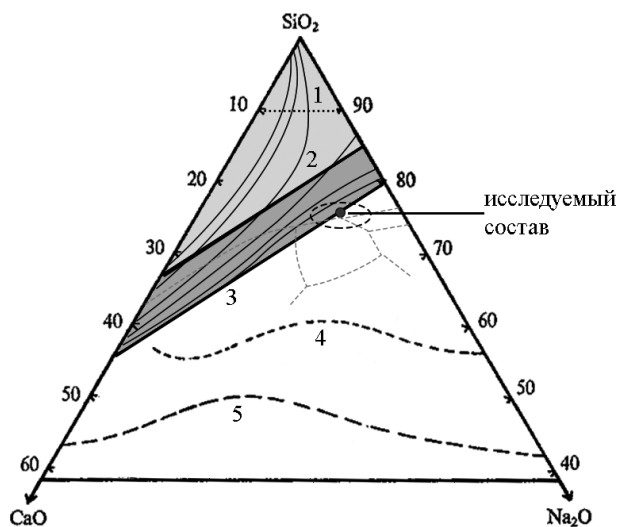


Рис. 1. Значимые области состава NCS-системы (1 — критическая температура расслаивания; 2 — предел спиноподального распада; 3 — предел несмешиваемости; 4 — граница образования стекол при закалке; 5 — граница образования стекол при медленном охлаждении; область, соответствующая составу промышленных стекол, заключена в овал)

Fig. 1. Significant zones in NCS system (1 — critical temperature of phase separation; 2 — spinodal decomposition limit; 3 — limit of liquid-liquid phase separation; 4 — boundary of glass formation upon quenching; 5 — boundary of glass formation upon slow cooling; the area corresponding to composition of industrial glass is enclosed in an oval)

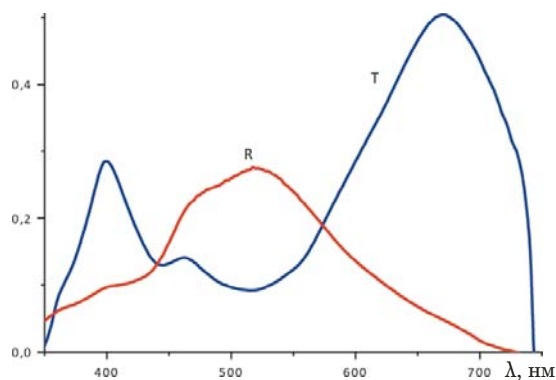


Рис. 2. Спектры диффузного отражения и пропускания образца 2 (5 ч 550 °С + 5 ч 600 °С)

Fig. 2. Diffuse reflection and transmission spectra of sample 2 (5 h 550 °C + 5 h 600 °C)

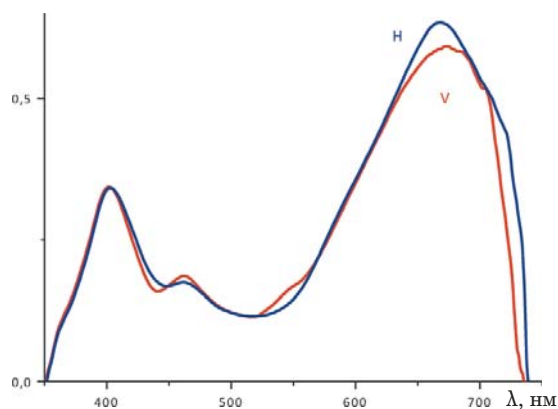


Рис. 3. Спектр пропускания образца 2 (5 ч 550 °С + 5 ч 600 °С) в свете разной поляризации (H — горизонтальное, V — вертикальное направление поляризации)

Fig. 3. Transmission spectra of sample 2 (5 h. 550 °C + 5 h. 600 °C) in the light of horizontal (H) and vertical (V) direction of polarization

шихту нескольких добавок. Мы получили стекла на основе той же шихты, что и базовое стекло, но с введением (сверх 100 % массы шихты) в нее добавок оксида железа (III), оксида фосфора (V) (в виде бета- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), золота и серебра. Золото вводили в шихту в виде свежеприготовленного раствора золотохлористоводородной кислоты, получаемой растворением навески золота в минимальном объеме горячей царской водки. Серебро вводили в виде нитрата AgNO_3 . Были синтезированы два образца, отличающиеся соотношением Ag: Au (табл. 1).

Методы исследования. Полученные стекла были изучены методом электронной спектроскопии (Lambda 950 PerkinElmer в диапазоне 200 – 1200 нм), оптической спектроскопии в поляризованном свете (LS-55 PerkinElmer в диапазоне 200 – 900 нм, спектральная ширина щелей — 2,5 – 20 нм) и электронной микроскопии (ПЭМ Libra 200, Carl Zeiss и ПЭМ LEO Supra 50VP, Carl Zeiss).

Обсуждение результатов

Оптические свойства стекол до вторичной термообработки. Стекла, одновременно содержащие все эти добавки, после варки прозрачные и имеют зеленый цвет, обусловленный поглощением света ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Широкий пик с пологим максимумом в районе 1100 нм соответ-

ствует переходу $^5\text{T}_2(\text{D}) - ^5\text{E}(\text{D})$ в октаэдрах $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$. Полосы поглощения иона Fe^{3+} представлены в ближней УФ и фиолетовой областях спектра с максимумами на длинах волн 380, 414 и 438 нм, соответствующих $^6\text{A}_1 - ^4\text{T}_2$, $^6\text{A}_1 - ^4\text{T}_1$ и $^6\text{A}_1 - ^2\text{T}_2$ переходам (наибольшей интенсивностью обладает первый пик). О соотношении $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ можно судить по относительной интенсивности полос поглощения при 1050 и 380 нм по формуле

$$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} = \frac{0,133(E_{1050} - 0,036)}{E_{380} - 0,036},$$

где E — экстинкция ($E = -\lg D$) [3]. В стеклах исследуемого состава это отношение составляет 0,14 – 0,15, что определяется временем варки.

Оптические свойства стекол после вторичной термообработки. В процессе вторичной термообработки при 500 – 600 °С образцы изменяли окраску и становились полупрозрачными. При этом они приобретали дихроизм, имея красную окраску в проходящем и зеленую — в отраженном свете (рис. 2).

В отличие от истинного дихроизма, который достигим в стеклах лишь при наличии в них определенным образом ориентированных наночастиц эллиптической формы, наблюдаемый

Таблица 1. Состав стекол по данным ИСП-АЭС, ИСП-МС

Table 1. Glass composition determined by ICP-AES, ICP-MS

Номер образца	Состав стекла, % масс. или ppm (для Ag, Au)							Мольное отношение Ag:Au
	Макрокомпоненты			Микрокомпоненты				
	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ag	Au	
1	14,9	7,2	74,9	1,65	0,29	257	22	21,3:1
2	14,0	7,6	75,5	1,63	0,18	226	32	12,9:1

нами оптический спектр не зависит от плоскости поляризации света (рис. 3).

Образование наночастиц. Фазовые изменения в образцах при вторичной термообработке можно условно разделить на три последовательные стадии: образование наночастиц, фазовое разделение, кристаллизация в каплях второй стеклофазы.

Образующиеся при нагревании образцов наночастицы формируют отдельную подсистему внутри стеклофазы. Скорость ее образования определяется вязкостью стекла, которая понижается в присутствии ионов железа (III). Находясь в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, они ослабляют связи между отдельными силикатными группировками. Так, уже при введении в 78,7 г SiO_2 1,6 г оксида Fe_2O_3 температура ликвидуса в бинарной системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ понижается примерно на 10 °С. При введении такого же количества железа в SiO_2 в виде FeO температура плавления понижается на 23 °С (в силу большей ионности связи железа (II) с концевыми атомами кислорода). С другой стороны, железо, присутствующее в стекле одновременно в двух степенях окисления, выступает в роли восстановителя, что ускоряет процесс образования отдельных атомов и кластеров золота, являющихся зародышами наночастиц. Их образование подтверждается появлением (15 мин при 600 °С) небольшого симметричного пика плазмонного резонанса при 415 – 420 нм, который при дальнейшей термообработке уширяется, его интенсивность растет, а максимум претерпевает слабый батохромный сдвиг (табл. 2). В образце 1 он приобретает характер широкой асимметричной полосы с максимумом поглощения в интервале 420 – 460 нм.

При этом в красной области появляется дополнительный пик, который при увеличении времени выдержки последовательно смещается вправо с 560 до 590 нм. Это соответствует последовательному вытягиванию наночастиц во время вторичной термообработки. В образце 2, напротив, широкий «горб» плазмона находится при 440 – 510 нм, а дополнительный пик появляется в синей области при 400 – 410 нм. Это соответствует сжатию эллипса вдоль одной из осей. Таким образом, в образцах 1 и 2 присутствуют наночастицы эллиптической формы, причем геометрия эллипса определяется соотношением золота и серебра. Образование в образцах 1 и 2 частиц в виде различных типов сфероидов, возможно, определяется соотношением золота и серебра в стекле, которое различается в них практически в два раза. При большем отношении Ag/Au образуются сфероиды вытянутой формы, а при меньшем — сплюснутые.

Рост наночастиц условно может быть описан как процесс псевдопервого порядка: $m = kt$, где m — это масса образующейся новой фазы, а k — константа скорости. Серебро медленнее выделяется из стеклофазы, чем золото, поэтому ядро наночастицы растет быстрее, чем ее оболочка. Сначала образуются наночастицы, обогащенные серебром, а с течением времени соотношение $\text{Ag}:\text{Au}$ стремится к предельному значению, определяемому скоростями осаждения золота и серебра на поверхности наночастицы (1,35 в стекле 1 и 1,45 в стекле 2).

Размеры наночастиц рассчитывали из оптических спектров по теории Ми методом компьютерного моделирования. Величину диэлектрической проницаемости наночастицы находили, ис-

Таблица 2. Спектральные характеристики и рассчитанные размеры наночастиц в образцах 1 и 2 с различным временем вторичной термообработки

Table 2. Spectral characteristics and calculated radii of nanoparticles in samples 1 and 2 after heat treatment

Номер образца в серии	Время, мин	Максиму- мы плаз- мона, нм	Оси эллипса ядра (Au) r_1, r_2, r_3 , нм	Радиус оболочки r_2 (Ag), нм	Количество Ag (x) в час- тице Ag_xAu	Координаты цвета в CIE-Lab			RGB
						L	a	b	
Образец 1									
1	30	471	7,0, 7,0, 7,0	1,8	1,00	82,8676	-3,7666	87,2709	230 206 0
2	60	495, 555	7,7, 7,7, 14,8	2,5	1,05	52,7652	37,1125	34,9122	193 98 68
3	240	505, 647	8,1, 8,1, 17,6	3,3	1,35	49,4828	1,4905	74,03	139 115 0
Образец 2									
1	15	416	3,8, 3,8, 3,8	1,5	1,12	97,1487	-2,0609	2,5141	245 248 242
2	30	429	4,6, 4,6, 4,6	2,1	1,35	88,5254	-11,2795	36,7776	226 227 151
3	60	447	5,4, 5,4, 5,4	2,9	1,25	78,8124	6,1077	93,9378	243 188 0
4	120	399, 465	6,7, 6,7, 5,8	3,0	1,38	91,1693	-9,8934	36,1196	236 233 160
5	180	400, 482	10,7, 10,7, 6,6	3,1	1,46	78,9146	14,9032	41,7294	245 184 118
6	240	405, 475	11,3, 11,3, 7,0	3,3	1,45	33,085	41,4055	34,989	143 43 24
7	300	402, 480	11,7, 11,7, 7,2	3,4	1,44	27,2244	32,5399	13,0383	112 40 46

пользуя модель Друде – Зоммерфельда. На языке программирования C++ была составлена программа, которая для заданных диэлектрических проницаемостей ядра и оболочки наночастицы рассчитывала спектр. Полученный спектр сравнивали с экспериментальным и подбирали радиусы наночастиц, соответствующие экспериментальным данным. Для этой цели экспериментальный спектр разделяли на гауссовы компоненты, выделяли из него гауссовы компоненты плазмона. Из положения максимума плазмонного пика определяли β -соотношение объемов ядра и частицы, а из высоты гауссовой компоненты — радиус.

Увеличение температуры приводит к батохромному смещению пика плазмонного резонанса, широкая асимметричная полоса с максимумом при 650 – 700 нм заходит в ближнюю ИК-область. Это соответствует образованию небольшого числа крупных асимметричных наночастиц. Первоначально наблюдающиеся пики при 400 – 500 нм в процессе термообработки постепенно исчезают, что говорит о растворении более мелких частиц и их перекристаллизации в более крупные. Так, образец 2 после нагревания в течение одного часа при 700 °C содержит наночастицы с $r_1 = r_2 = 12,4$ нм, $r_3 = 8,1$ нм, $r_{Ag} = 3,5$ нм и соотношением Ag:Au = 1,35. Постепенно стекло приобретает слабую фиолетовую окраску, возрастает доля рассеянного света. При последующем нагревании размер наночастиц увеличивается, достигая 50 – 100 нм.

Наночастицы, возникающие в результате термообработки, служат центрами образования новой фазы, имеющей вид каплевидных включений различной формы. Процесс фазового разделения сопровождается потерей стеклом прозрачности за счет диффузного отражения на границе раздела фаз, имеющих различную диэлектрическую проницаемость. Именно стекла, содержащие несферические наночастицы Ag – Au и одновременно являющиеся двухфазными, имеют различную окраску в проходящем и отраженном свете, т.е. обладают дихроизмом. Отсутствие поляризационного дихроизма при наличии в стеклах наночастиц несферической формы объясняется их произвольной ориентацией в пространстве. Чтобы соориентировать наночастицы вдоль одного направления, необходимо проводить их синтез в электрическом поле с большой напряженностью, которое может быть генерировано фемтосекундным лазером. Такая задача в данной работе не ставилась.

Красная или красно-коричневая окраска в проходящем свете вызвана поглощением энергии наночастицами, а зеленая окраска в отраженном свете — рассеянием на границе раздела фаз. Само по себе диффузное отражение окраски не

создает, она возникает в результате взаимодействия отраженного света с ионами железа, находящимися в стеклофазе. Так как основная часть светового потока рассеивается из поверхностного слоя небольшой толщины порядка свободного пробега фотонов, окраска рассеянного света вызвана именно ионами железа, а не наночастицами, концентрация которых в поверхностном слое стекла недостаточна для окрашивания рассеянного света. Именно вблизи поверхности образца, которую также можно рассматривать как дефект, фазовое разделение протекает наиболее интенсивно. Это приводит к тому, что наночастицы, находящиеся в приповерхностном слое, оказываются теми зародышами, на которых формируется новая фаза, что не позволяет им увеличиваться в размерах и играть заметную роль в поглощении света. Зеленый цвет возникает как результат наложения полос поглощения ионов железа (II) и (III), а также релеевского рассеяния на каплях второй стеклофазы. Температурный контроль позволяет видоизменять форму и размер наночастиц, тем самым изменяя окраску стекла в проходящем свете. Именно поэтому спектры пропускания образцов 1 и 2 с различным соотношением Ag:Au и различной термической предысторией различаются, в то время как их спектры отражения выглядят одинаково. Так, образец 1 после вторичной термообработки продолжительностью 2 – 4 ч имеет в проходящем свете красно-коричневую окраску, вызванную наличием двух полос пропускания — в сине-зеленой (550 – 600 нм) и красно-оранжевой (750 нм) областях. Он поглощает практически весь синий и фиолетовый свет с длиной волны менее 500 нм и часть светового потока в желто-оранжевой (600 – 700 нм) области спектра. Продолжительное нагревание при более высокой температуре (25 ч при 650 °C) сильно изменяет спектр пропускания, смещая его максимум в оранжево-красную область. В проходящем свете образец приобретает коричневую окраску. Стекло 2 пропускает красные, оранжевые, желтые лучи, а также часть фиолетовых. Это приводит к оранжево-красной окраске в проходящем свете.

Положение максимумов в спектре отражения не зависит от термической предыстории образца и от содержания в нем наночастиц. Интенсивность отражения определяется условиями вторичной термообработки. Таким образом, для возникновения оптического дихроизма требуется одновременное наличие в стекле фазового разделения, ионного красителя в стеклофазе и наночастиц. Наибольший эффект проявляется в том случае, когда фазовое разделение имеет место не во всем объеме, а во внешнем поверхностном слое. Именно этого, по-видимому, и добивались древние мастера в процессе вторичной термооб-

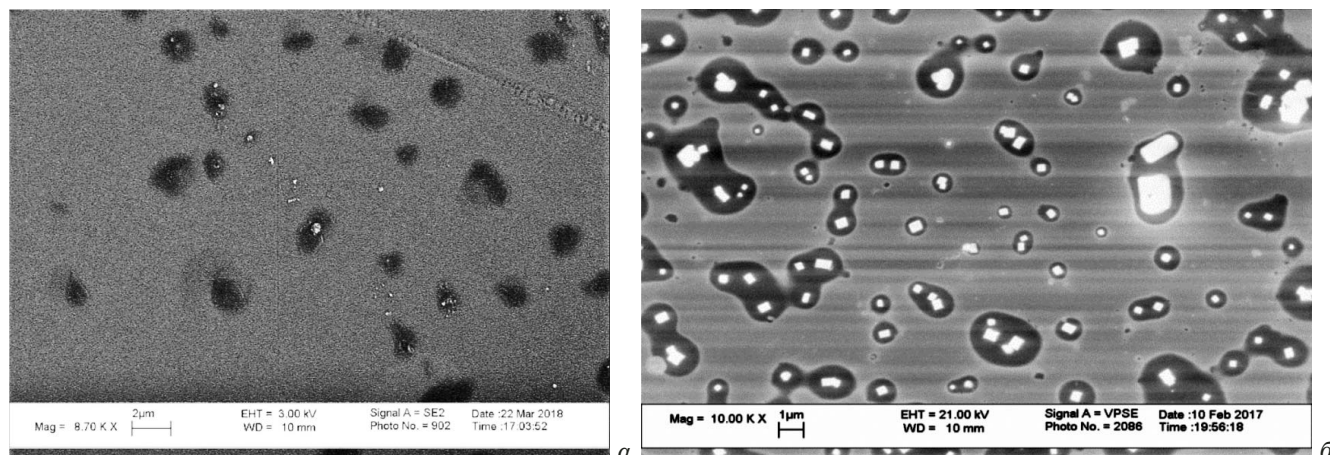


Рис. 4. Микрофотографии образца 1 после вторичной термообработки: *а* — 600 °С, 4,5 ч; *б* — 600 °С, 6 ч

Fig. 4. SEM images of sample 1 after secondary heat treatment: *a* — 600°C, 4.5 h; *b* — 600°C, 6 h

работки уже извлеченной из формы заготовки для кубка Ликурга, которую разогревали в устье печи.

Состав и форма наночастиц определяют только окраску в отраженном свете, но никак не влияют на сам дихроизм.

Рассмотрим условия, необходимые для возникновения фазового разделения в NCS-системе, состав которой соответствует области вблизи предела несмешиваемости. Оно имеет место лишь при одновременном введении золота, серебра, оксида железа и оксида фосфора, т.е. минимального набора микрокомпонентов, перечисленных выше. В результате получается двухфазная система, состоящая из каплевидных включений выделившейся стеклофазы в силикатную матрицу. Размер этих включений по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) — 0,5 – 2 мкм (рис. 4, *а*).

Капли оказываются более твердыми, чем основная стеклофаза. При пробоподготовке образца для микроскопии как методом шлифовки стекла, так и травлением плавиковой кислотой, они остаются на его поверхности, придавая ей характерный бугристый нанорельеф.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) определено повышенное содержание оксида кремния в каплевидных включениях по сравнению с основной стеклофазой. Это согласуется с литературными данными о метастабильной ликвации в NCS-системе в области, богатой SiO_2 , что сопровождается выделением обогащенного кремнеземом стекла.

Дальнейшее выдерживание образца при 600 °С приводит к кристаллизации кварца в каплях второй стеклофазы (рис. 4, *б*, подтверждено РФА).

Важную роль в фазовом разделении играет железо. Из литературы известно, что введение

0,5 % мол. оксида железа (III) в двойную систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ понижает T_c примерно на 25 °С [2]. Исследование влияния третьего компонента на фазовое разделение в бинарных системах показывает, что оксиды железа расширяют области расслаивания. На микроуровне это объясняется сильным взаимодействием катиона с кислородом, когда основное количество атомов кислорода окружает катион железа, удаляясь от атома кремния. Это приводит к тому, что образуются области, обогащенные железом, и области, обогащенные кремнием, т.е. жидкость расслаивается. Показано, что введение в систему веществ, уменьшающих количество концевых атомов кислорода (P_2O_5), приводит к понижению конфигурационной энтропии и, как следствие, к повышению температуры плавления и верхней температуры фазового разделения. Если добавка (Al_2O_3 , Fe_2O_3) уменьшает количество концевых атомов кислорода, ее введение понижает эти температуры, тем самым облегчая фазовое разделение. Обе температуры (T_L — температура ликвидуса и T_M — температура несмешиваемости) в первом приближении меняются сходным образом: $\Delta T_M = \Delta T_L$ [4]. Качественно факт расслаивания подтверждает и наличие широкой области ликвации в бинарной системе $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. При введении в систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с тем же мольным отношением, что в стеклах серии 6, оксида железа (III) поверхность ликвидуса понижается, что соответствует уменьшению T_M , т.е. понижению свободной энергии образования новой фазы.

Добавка фосфата кальция также способствует фазовому разделению. С одной стороны, фосфаты являются классическими глушителями, и в этом смысле добавка фосфата кальция в шихту вполне объяснима. В то же время создаваемая в стекле концентрация фосфата в пересчете на оксид фосфора составляет всего 0,1 %. Фазовое

разделение в NCS-системе с выделением фосфатной фазы наступает при замещении 2 % и более SiO_2 на аналогичное количество P_2O_5 [5]. Роль фосфатных группировок сводится к увеличению неоднородности системы на микроуровне, т.е. на уровне отдельных кластеров, что постепенно проявляется на макроуровне в виде фазового разделения [6]. С этим связано использование добавки фосфатов при производстве стеклокерамических материалов [7]. По данным ЭДС капли второй стеклофазы содержат увеличенное количество фосфора и кремния, а также натрия. Введение фосфата, таким образом, благоприятствует процессу фазового разделения путем понижения свободной энергии поверхности капель новой фазы.

Хотя серебро входит в состав наночастиц и, соответственно, влияет на окраску стекол в проходящем свете, его роль в системе оказывается более сложной. Так, в отсутствие ионов серебра фазовое разделение не происходит. Это говорит о том, что часть серебра остается в стеклофазе и влияет на процесс образования капель новой фазы. Аналогичное действие серебра было обнаружено и в системе $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--NaNbO}_3$, где кристаллизация ниобата натрия $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ происходила только в присутствии ионов серебра [8]. Важно, что авторы не фиксируют плазмонный пик серебра, что исключает участие наночастиц в образовании новой фазы. Образованию кристаллов предшествовало образование капель стеклофазы размером 100 нм с повышенным содержанием ниобия и натрия. Причину этого авторы видят в большей подвижности ионов серебра по сравнению с ионами натрия. Действительно, ионы серебра, присутствующие в стеклах в линейном окружении $[\text{O--Ag--O}]$ (по данным спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) расстояние Ag--O в стекле $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--Ag}_2\text{O}$ составляет 2,07 Å [9]), менее прочно связывают фрагменты кремне-кислородного каркаса, что приводит к локальному понижению вязкости на границе отдельных кластеров $[\text{O--SiO}_3\text{Ag}]$, возрастанию скорости диффузии и понижению свободной энергии поверхности. Это обеспечивает контроль ионами серебра процесса фазового разделения.

Заключение

Таким образом, фазовое разделение в изученных нами условиях возможно только при одно-

временном введении четырех микродобавок: оксида железа (III), фосфата кальция, соединений золота и серебра. Данный факт можно рассматривать как проявление синергизма, так как использование каждой из добавок в отдельности даже в десятикратном количестве не приводит к образованию капель новой фазы. В основе его лежит поверхностная сегрегация, происходящая через образование монослоя или отдельных кластеров. Как известно [10], это облегчает гетерогенное зародышеобразование в стеклофазе и ускоряет фазовое разделение. Аналогичные явления описаны в патенте США [11], однако состав микродобавок в нем не указан.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Romero M., Rincon J. Ma., Acosta A.** Effect of iron oxide content on the crystallization of a diopside glass-ceramic glaze / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 2. P. 883 – 890. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00395-8.
2. **Jeoung J. -S., Poisl W. H., Weinberg M., et al.** Effect of oxidation state of iron on phase separation in sodium silicate glasses / *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. N 8. P. 1859 – 1864. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00927.x.
3. **Jebesen Marwedel H., Brückner R. (Hrsg.).** Glastechnische Fabrikationsfehler. Pathologische Ausnahmezustände des Werkstoffes Glas und ihre Behebung, eine Brücke zwischen Wissenschaft, Technologie und Praxis. — Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1980. — 623 s.
4. **Tomozawa M., Obara R. A.** Effect of minor third components on metastable immiscibility boundaries of binary glasses / *J. Am. Ceram. Soc.* 1973. Vol. 56. N 3. P. 3378 – 3381. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12690.x.
5. **Commons C. H.** Past and present practice and theory of opaque glass / *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1948. Vol. 27. N 9. P. 337 – 344.
6. **Sitarz M., Szumera M.** Crystallization of silico-phosphate glasses / *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 91. P. 255 – 260. DOI: 10.1007/s10973-007-8374-3.
7. **Abdel-Halmeed S. A. M., Marzouk M. A., Farag M. M.** Effect of P_2O_5 and MnO_2 on crystallization of magnetic glass ceramics / *J. Adv. Res.* 2014. Vol. 5. N 5. P. 543 – 550. DOI: 10.1016/j.jare.2013.07.001.
8. **Smogor H., Cardinal T., Jubera V., et al.** Effect of silver on phase separation and crystallization of niobium oxide containing glasses / *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 1351 – 1358. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.02.028.
9. **Inman J. M., Houde-Walter S. N., Greaves G. N., et al.** Structural characterisation of silver ion exchange in aluminosilicate glasses / *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32. P. 667 – 669. DOI: 10.1016/JJAPS.32S2.667.
10. **Weyl W. A.** Structure of subsurface layers and their role in glass technology / *J. Non-Cryst. Solids.* 1975. Vol. 19. P. 1 – 25. DOI: 10.1016/0022-3093(75)90066-6.
11. **Bogaerts M., Godet St.** Phase-separated soda-lime silica glass. US Patent 8,853,109 B2, Oct. 7, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-26-30>

КОНТРОЛЬ СОСТАВА И УТИЛИЗАЦИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ЭКСИМЕРНЫХ ЛАЗЕРОВ

© Анна Сергеевна Кузнецова^{1*}, Георгий Михайлович Мочалов¹, Сергей Сергеевич Суворов²

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24; *e-mail: ann19ya@yandex.ru

² ООО «Фирма «ХОРСТ», Россия, 117545, Москва, ул. Подольских курсантов, 3.

Статья поступила 18 апреля 2019 г. Поступила после доработки 9 августа 2019 г. Принята к публикации 25 сентября 2019 г.

Описана методика анализа фторсодержащих газовых смесей для эксимерных лазеров, которая позволяет определять от 0,1 до 5 % мол. фтора с относительной погрешностью не более 6 % и представлена установка для контроля состава этих смесей. В промышленности фтор из газообразных отходов удаляют с помощью оксида алюминия. В связи с этим в работе была определена адсорбционная активность оксида алюминия по отношению к элементному фтору, рассчитанное значение которой в предположении мономолекулярной адсорбции составило 0,255 г/г, однако ее экспериментально измеренное значение оказалось на два порядка величины меньше. Вероятно, это связано с низкой адсорбционной активностью поверхности оксида алюминия. Для активации поверхности адсорбента были опробованы галогенсодержащие активаторы — бромид и йодид калия, которые взаимодействуют со фтором, превращая его в нелетучий фторид калия и свободный бром или йод. Эти компоненты хорошо адсорбируются на оксиде алюминия, придавая ему желтую или бурю окраску. Экспериментально установлено, что происходит именно активация поверхности адсорбента, поскольку емкость активированного сорбента в 15 раз превышает количество фтора, связанного за счет химической реакции, а суммарная адсорбционная емкость оксида алюминия возрастает в 80 раз по сравнению с неактивированным адсорбентом.

Ключевые слова: газовые смеси; эксимерные лазеры; контроль состава; экологическая безопасность; активация адсорбента; адсорбционная емкость; адсорбция фтора; оксид алюминия.

ANALYSIS OF THE COMPOSITION AND UTILIZATION OF FLUORINE-CONTAINING GAS MIXTURES FOR EXCIMER LASERS

© Anna S. Kuznetsova^{1*}, Georgy M. Mochalov¹, Sergey S. Suvorov²

¹ Nizhny Novgorod State Technical University, 24 Minina st., Nizhny Novgorod, 603950, Russia; *e-mail: ann19ya@yandex.ru

² HORST, Ltd., 3 Podolskikh kursantov st., Moscow, 117545, Russia.

Received April 18, 2019. Revised August 9, 2019. Accepted September 25, 2019.

A technique for analysis of fluorine-containing gas mixtures for excimer lasers, which provides fluorine determination in the range of 0.1 – 5 % mol. with a relative error of less than 6 % is presented along with an installation intended for the composition control of the aforementioned mixtures. Known industrial processes of removing fluorine from gaseous wastes suggest using of active alumina. We measured the adsorption capacity of alumina with respect to elemental fluorine, however, the measured value turned out to be two orders of magnitude less than the theoretical value calculated under the assumption of monomolecular adsorption (0.255 g F/1 g of adsorbent) which can be attributed to a low adsorption activity of the alumina surface. To activate the adsorbent surface, halogen-containing activators — potassium bromide and potassium iodide — were tested, which interact with fluorine, turning it into non-volatile potassium fluoride and free bromine or iodine. These components are well adsorbed on alumina, giving it a yellow or brown color. Activation of the adsorbent surface is proved experimentally, since the capacity of the activated sorbent is fifteen times as much the amount of fluorine bound by a chemical reaction, and the total adsorption capacity of aluminum oxide increases by a factor of 80 compared with an inactive adsorbent.

Keywords: gas mixtures; excimer lasers; chemical analysis; environmental protection; activation of adsorbent; adsorption capacity; fluorine adsorption; aluminum oxide (alumina).

Введение

Эксимерные лазеры появились в начале 70-х годов прошлого века и среди других газовых лазеров заняли важную нишу в квантовой оптике. Благодаря малым длинам волн, находящимся в ультрафиолетовой области (от 120 до 350 нм), лазерный пучок может быть сфокусирован в пятно диаметром менее 1 мкм с высокой мощностью светового потока [1]. Это позволяет применять эксимерные лазеры в медицине, микроэлектронике и научных исследованиях, но для достижения желаемых характеристик приходится создавать сложные технологические системы для реализации накачки, использовать определенные конструкционные материалы для резонаторов, решать проблемы утилизации деградировавшей газовой смеси, а при приготовлении новой — контролировать ее состав с высокой точностью.

В эксимерных лазерах активной средой для генерации излучения являются смеси инертных газов и галогенов. Для получения необходимой длины волны излучения используют газовые смеси различного состава, содержащие от 0,1 до 5 % мол. фтора и гелий, неон или их смесь в качестве матричных компонентов [1, 2].

В процессе эксплуатации рабочее тело — газовая смесь — постепенно деградирует, что ухудшает стабильность генерации лазера. При достижении минимальной допустимой мощности излучения отработанную газовую смесь заменяют свежей из баллона после предварительной откачки вакуумным насосом газовой камеры. При этом токсичный фтор ($\text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 0,03 \text{ мг/м}^3$ [3]) может попасть в воздух рабочей зоны и атмосферу. Очевидно, что с точки зрения экологии и безопасности эксплуатации лазера необходимо поглощать фтор из отработанной смеси.

Кроме того, для каждой модели эксимерного лазера используют смесь газов определенного состава, поэтому при производстве газовых смесей необходим контроль содержания компонентов. Если для смесей инертных газов их состав контролируют методами газовой хроматографии [4], то для определения фтора в смеси газов необходима разработка специальной аппаратуры и методики контроля.

В настоящей работе будут рассмотрены две проблемы:

- 1) контроль содержания фтора в газовой смеси для эксимерных лазеров;
- 2) поглощение фтора при утилизации деградировавшей газовой смеси.

Для решения поставленной задачи целесообразно рассмотреть состав наиболее часто применяемых фторсодержащих газовых смесей. Обычно активной средой для эксимерного лазера служат чистые инертные газы (аргон, ксенон или

криптон) с добавлением галогена [6]. В рабочее тело лазера также добавляют матричный газ, обычно — Не с Не. От состава используемой газовой смеси зависит длина волны лазерного излучения.

Как следует из литературных данных [1, 2], во многих смесях присутствует элементный фтор, воздействие которого на организм человека приводит к тяжелым заболеваниям, а при больших дозах (более $0,03 \text{ мг/м}^3$) — к летальному исходу [7].

Из литературы [8] известно, что для решения проблемы поглощения фтора из отходов анодного газа при производстве алюминия используют оксид алюминия. Это связано, во-первых, с его доступностью, а во-вторых, с высокой пористостью, что позволяет достаточно полно адсорбировать фтор и существенно уменьшить загрязнение атмосферы.

Проблема поглощения фтора при утилизации деградировавших газовых смесей для эксимерных лазеров в литературе не освещена, однако эта проблема актуальна, поскольку эксимерные лазеры с каждым годом применяют все шире.

В литературе также не удалось найти описание методики определения фтора в газовых смесях.

Представленная в работе [9] методика относится к определению фтора в воздухе. Она заключается в предварительном пропускании заданного количества воздуха через водный раствор йодида калия. Затем aliquоту раствора окрашивают с помощью йодокрахмальной реакции и титруют водным раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания. Однако предварительные эксперименты показали, что данный способ не позволяет полностью перевести фтор в раствор при его содержании в газе более 0,1 %. Идея химического преобразования фтора в йод с помощью йодида калия с дальнейшим определением йода титрованием была развита в настоящей работе для определения фтора в газовой смеси.

Экспериментальная часть

Для определения фтора в газовой смеси для эксимерных лазеров мы разработали установку, схема которой представлена на рисунке. Для дозирования газовой смеси использовали шестипортовый кран-дозатор. В одном из положений крана-дозатора газ идет по сплошным линиям (отбор пробы), а в другом — по пунктирным (анализ). По вспомогательной линии пропускали азот чистотой 99,99 %, содержащий не более 10^{-4} % мол. влаги. Объем дозы (линия в виде зигзага) составляет $26,8 \text{ см}^3$. Все детали и узлы, контактирующие со фтором, изготовлены из меди.

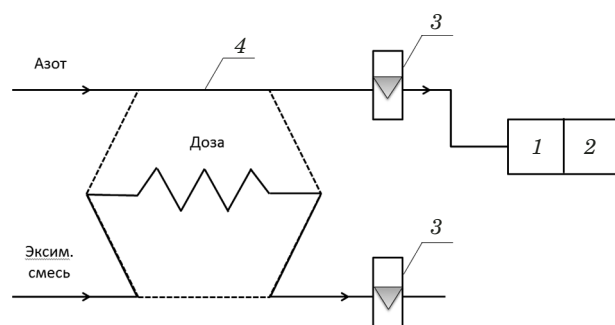


Схема экспериментальной установки для определения фтора в газовых смесях для эксимерных лазеров: 1 — трубка с увлажненными кристаллами йодида калия; 2 — емкость с водным раствором йодида калия; 3 — ротаметр; 4 — шестиportовый кран-дозатор

Experimental setup for fluorine determination in gas mixtures for excimer lasers: 1 — tube filled by wet KI crystals; 2 — test-tube with KI water solution; 3 — flowmeter; 4 — 6-way valve

Она реагирует со фтором, но затем в результате образования на поверхности металла сплошной пленки фторида меди происходит ее пассивация и прекращается дальнейшее поглощение фтора из газовой смеси.

Ротаметры 3 предварительно градуировали по пенному ротаметру потоком азота. Подачу азота и анализируемой смеси осуществляли через регулирующие краны с потоком 20 и 50 мл/мин соответственно.

После установления потоков к установке подсоединяли стеклянную поглотительную трубку 1 с 0,5 г увлажненных кристаллов йодида калия, которую помещали в стеклянную емкость с 10 мл 5 %-ного водного раствора йодида калия, на выходе из трубки газ барботировали через раствор. В положении крана-дозатора «отбор пробы» газовая смесь шла через дозу, а азот — через йодид калия, как показано на рисунке сплошными линиями. Таким образом продували систему в течение 15 мин. Затем переключали кран-дозатор в позицию «анализ», при этом азот, поступая в дозу, вытеснял анализируемую смесь в поглотительную трубку, где поглощалась большая часть фтора из газовой смеси, а затем в емкость с раствором йодида калия, который поглощал оставшиеся следы фтора.

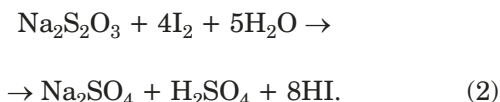
После этого наполнитель из поглотительной трубки смывали дистиллированной водой в емкость 2, получая анализируемый раствор.

При поглощении из газовой смеси фтора в поглотительной трубке и далее в растворе образуется равное количество йода:



Перед титрованием полученного раствора его окрашивали крахмалом, подкисляли тремя кап-

лями 10 %-ного раствора серной кислоты и титровали тиосульфатом натрия 0,0025 М до обесцвечивания:



По титру рассчитывали количество йода в растворе, численно равное количеству поглощенного фтора, которое пересчитывали в концентрацию фтора в анализируемом газе на основе данных о температуре, объеме и давлении дозы анализируемого газа.

Данную установку также применяли для определения адсорбционной емкости исходного и активированного оксида алюминия. Для этой цели в стеклянную трубку 1 вместо йодида калия помещали навеску исследуемого адсорбента. После адсорбента устанавливали поглотительную емкость 2 с 5 %-ным раствором йодида калия. Затем производили серию напусков проб эксимерной смеси из дозирующего устройства (см. рисунок, позиция крана-дозатора 4) до появления желтоватой окраски йода в поглотительной емкости. Это свидетельствовало о пропуске фтора через адсорбент. Зная количество доз, рассчитывали суммарный объем газовой смеси и количество поглощенного фтора.

Для приготовления образцов адсорбента использовали пористый оксид алюминия производства НКС Corp. Hong Kong, предварительно прокаленный при 300 °С. Далее его размалывали и отсеивали фракцию размером 0,1 – 0,25 мм. После этого его активировали и заполняли поглотительную трубку для определения адсорбционной емкости.

Активацию оксида алюминия проводили следующим образом. Вначале определяли количество удерживаемой на слое сорбента воды, рассчитывая разницу масс сухого и смоченного водой сорбента (смачивали, поливая сорбент водой, а затем давали ей стечь в токе азота). Предполагая, что водный раствор активатора удерживается на слое сорбента в том же количестве, готовили его раствор требуемой концентрации, а затем смачивали им слой сорбента. После этого высушивали сорбент в токе азота и взвешивали для определения массы нанесенного активатора. При необходимости корректировали концентрацию водного раствора активатора и повторяли нанесение на новую порцию оксида алюминия.

Обсуждение результатов

Метрологические характеристики определения фтора. Мы определяли количество поглощенного йодидом калия фтора по эквивалентно-

му количеству I_2 . Известно, что йод обладает высокой летучестью, что может приводить к его частичной потере в процессе отбора пробы. Для предотвращения этого мы использовали способность йода к образованию нелетучего комплексного соединения KI_3 . Обратную реакцию разложения KI_3 до йода и йодида калия мы подавляли путем применения более чем тысячекратного избытка йодида калия.

Для проведения анализа использовали лабораторную посуду второго класса точности: мерный цилиндр на 50 см^3 для измерения объема дозы $26,8\text{ см}^3$; титровальную бюретку на 5 см^3 , две колбы объемом 1000 см^3 и пипетку на 25 см^3 для приготовления титранта. Неисключенная относительная систематическая погрешность мерного цилиндра равна $0,08\%$, бюретки — $0,4\%$, колбы — $0,08\%$ и пипетки — $0,24\%$. При расчете суммарной погрешности учитывали также и случайную погрешность, вносимую при повторных измерениях, проведенных с одинаковой тщательностью. В итоге после проведенных по методике [10] расчетов абсолютная погрешность анализа составила $\Delta = \pm 0,01\%$ мол. F_2 . Используя 3S-критерий и значение дисперсии случайной погрешности, вычислили предел обнаружения фтора, который составил $0,006\%$ мол.

Правильность результатов анализа оценили методом «введено – найдено» с использованием фторсодержащей сертифицированной газовой смеси фтора с инертным газом, содержащей $0,17 \pm 0,01\%$ мол. F_2 . Сравнение полученного результата определения фтора ($0,17 \pm 0,01\%$ мол.) с этим значением свидетельствует о правильности предложенной методики анализа.

Из литературы [1, 2] известно, что допустимая относительная погрешность приготовления фторсодержащих газовых смесей для эксимерных лазеров не превышает 10% . По результатам расчета относительная погрешность анализа, достигнутая с использованием метода «введено – найдено», равна 6% , что удовлетворяет требованиям к точности анализа фторсодержащей газовой смеси.

Результаты эксперимента по поглощению фтора активированным оксидом алюминия. На предварительном этапе рассчитали статическую адсорбционную емкость активного оксида алюминия производства HKC Corp. Hong Kong

(удельная поверхность — $358\text{ м}^2/\text{г}$; общий объем пор — $0,6\text{ см}^3/\text{г}$): в приближении монослоя фтора она составляет 255 мг/г . Такое высокое значение статической адсорбционной емкости позволяет предположить перспективность использования данного адсорбента для улавливания фтора из отработанной газовой смеси для эксимерных лазеров.

При обработке экспериментальных данных по поглощению фтора адсорбентом предварительно оценили погрешность количества нанесенного активатора. Установлено, что основной вклад в нее вносят степень осушки адсорбента и неисключенная систематическая погрешность аналитических весов. Статистическая обработка результатов осушки и взвешивания адсорбента показала, что относительная погрешность количества нанесенного галогенидного активатора составляет 1% .

В результате эксперимента было установлено, что навеска $0,5\text{ г}$ оксида алюминия удержала фтор из $241,2\text{ см}^3$ фторсодержащей смеси, содержащей $0,24\%$ мол. фтора, что соответствует $1,8\text{ мг } F_2$ на 1 г адсорбента.

Аналогично навеска $0,5\text{ г}$ оксида алюминия с галогенидным активатором удержала фтор из $20\,100\text{ см}^3$ фторсодержащей смеси. Результаты эксперимента приведены в таблице (погрешность была рассчитана путем перевода относительной погрешности взвешивания в вещественную погрешность).

Из таблицы видно, что использование активаторов позволяет повысить адсорбционную емкость оксида алюминия почти на два порядка величины. Рассчитанное количество фтора, которое может химически прореагировать с галогенидным активатором, составляет $10,3\text{ мг}$. Таким образом, установлено, что происходит именно активация поверхности оксида алюминия, так как сам активатор не может химически прореагировать со 150 мг фтора на грамм адсорбента.

Оценка показывает, что патрон с $0,5\text{ кг}$ активированного адсорбента способен дезактивировать $7,5\text{ м}^3$ отработанной фторсодержащей газовой смеси для эксимерных лазеров.

Заключение

Таким образом, разработана методика, позволяющая контролировать содержание фтора в га-

Результаты эксперимента по поглощению фтора различными адсорбентами

Experimental data on the fluorine absorption

Адсорбент	Удержанный объем $0,24\%$ мол. смеси фтора, $\text{см}^3/\text{г}$	Масса поглощенного фтора, мг/г
Оксид алюминия	482,4	$1,8 \pm 0,2$
Оксид алюминия с галогенидным активатором	40 200	150 ± 15

зовых смесях для эксимерных лазеров с абсолютной погрешностью анализа $\pm 0,01$ % мол. F_2 . Методика включает проведение реакции газовой смеси с избытком йодида калия и последующее титриметрическое определение выделившегося йода по реакции с тиосульфатом натрия.

Изучена возможность поглощения фтора из газовой смеси оксидом алюминия: определена его адсорбционная емкость по отношению к элементному фтору, которая составила $1,8 \pm 0,2$ мг/г. При нанесении галогенидного активатора ее значение увеличилось до 150 ± 15 мг/г. Это позволяет использовать дополнительно активированный оксид алюминия для утилизации деградировавшей фторсодержащей газовой смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Газовые смеси для эксимерных лазеров. <http://horst.ru/products/excimer> (дата обращения 18 апреля 2019).
2. COMPeXPro Series 10/2005. <http://lasers.coherent.com/lasers/lambda-physik> (дата обращения 18 апреля 2019).
3. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — М.: Стандартинформ, 2003. — 201 с.
4. Другов Ю. С., Конопелько Ю. А. Газохроматографический анализ газов. — М.: МОИМПЕКС, 1995. — 464 с.
5. Лисицына Н. В. Эксимерные лазеры: уч.-метод. пособие. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. — 43 с.
6. Хофф П., Роудз Ч., Кросс М. и др. Эксимерные лазеры. — М.: Мир, 1981. — 248 с.
7. Шалина Т. И., Васильева Л. С. Общие вопросы токсического действия фтора / Сибирский мед. журн. 2009. № 5. С. 6 – 9.
8. Pat. US3780497A. Adsorption of fluorine and fluorine compounds on alumina / Muhlrad W. Air Industrie; N 173475; publ. 25.12.1973.
9. Вредные вещества в промышленности: справочник. Т. 3 / Под ред. Н. В. Лазарева, И. Д. Гадаскиной. — М.: Химия, 1977. — 608 с.
10. ГОСТ Р 8.736–2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. — М.: Стандартинформ, 2013. — 20 с.

REFERENCES

1. Gas mixtures for excimer lasers. <http://horst.ru/products/excimer> (accessed April 18, 2019) [in Russian].
2. COMPeXPro Series 10/2005. <http://lasers.coherent.com/lasers/lambda-physik> (accessed April 18, 2019).
3. Hygienic Regulations GN 2.2.5.1313-03. The maximum permissible concentrations (MPC) of harmful substances in the air of the working area. — Moscow: Standardinform, 2003. — 201 p. [in Russian].
4. Drugov Yu. S., Konopelko Yu. A. Analysis of gases by gas chromatography. — Moscow: MOIMPEKS, 1995. — 464 p. [in Russian].
5. Lisitsyna N. V. Teaching manual. Excimer lasers. — Moscow: MGTU im. N. É. Bauman, 2006. — 43 p. [in Russian].
6. Excimer lasers / Ch. K. Rhodes, Ed. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. — 74 p.
7. Shalina T. I., Vasilyeva L. S. General problems of toxic effect of fluorine / Sib. Med. Zh. 2009. N 5. P 6 – 9 [in Russian].
8. Pat. US3780497A. Adsorption of fluorine and fluorine compounds on alumina / Muhlrad W. Air Industrie; N 173475; publ. 25.12.1973.
9. Harmful substances in industry. Vol. 3 / N. V. Lazarev, I. D. Gaskina, Eds. — Moscow: Khimiya, 1977. — 608 p. [in Russian].
10. State Standard GOST R 8.736–2011. State system for ensuring the uniformity of measurements. Multiple direct measurements. Methods of measurement results processing. Main principles. — Moscow: Standardinform, 2013. — 20 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties investigation

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of investigation and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-31-36>

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛОКНИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

© **Василий Александрович Тюменцев***,
Альфия Габдиловна Фазлитдинова

Челябинский государственный университет; Россия, 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129;
*e-mail: tyum@csu.ru

*Статья поступила 10 апреля 2019 г. Поступила после доработки 19 августа 2019 г.
Принята к публикации 23 августа 2019 г.*

Представлены результаты исследования структуры углеродных материалов методом рентгеновской дифрактометрии. С использованием рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение) анализировали углеродные волокна с различными температурными (от ~ 2300 до ~ 3000 °C) режимами термообработки. Показано, что при проведении диагностики структуры волокнистых углеродных материалов, в которые рентгеновские лучи проникают на большую глубину, необходимо ограничивать толщину объекта исследования до $\sim 0,1$ мм для обеспечения условия самофокусировки всем объемом образца, формирующим дифрагированный пучок. Материал углеродных высоко-модульных волокон может быть гетерогенным, включать области когерентного рассеяния, параметры кристаллической структуры которых отличаются. В результате экспериментально наблюдаемые дифракционные максимумы 002, 004 и 006 становятся асимметричными и не описываются функциями Гаусса, Лоренца или Войта. Поэтому получаемые по стандартной методике средние значения межплоскостного расстояния и размеры областей когерентного рассеяния не отражают реальную структуру материала. Профиль асимметричного дифракционного максимума 002 анализировали с помощью программы Origin. Это позволило исследовать тонкую (гетерогенную) структуру волокна, которая во многом определяет физико-механические свойства материала. Приведены данные анализа профилей максимумов 002 углеродных образцов до и после удаления $\text{CuK}\alpha_2$ -составляющей. Выполнено сравнение результатов разделения экспериментально наблюдаемых асимметричных дифракционных максимумов 002 на симметричные максимумы, описываемые функциями Гаусса, Лоренца и Войта. Установлено, что предпочтительно разложение на компоненты, описываемые функциями Гаусса или Войта.

Ключевые слова: углеродное волокно; рентгеноструктурный анализ; область когерентного рассеяния; компонентный состав; метастабильные состояния.

STUDY OF THE STRUCTURE OF FIBROUS CARBON MATERIALS USING X-RAY DIFFRACTOMETRY

© **Vasiliy A. Tyumentsev***, **Alfiya G. Fazlitdinova**

Chelyabinsk State University; ul. Brat'yev Kashirinykh 129, Chelyabinsk, 454001, Russia; *e-mail: tyum@csu.ru

Received April 10, 2019. Revised August 19, 2019. Accepted August 23, 2019.

New possibilities for diagnosing the structure of carbon materials by X-ray diffraction analysis are described. The studies were performed on an X-ray diffractometer D8 ADVANCE (filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation) using carbon fibers (CF) differed in the mode of heat treatment (~ 2300 to $\sim 3000^\circ\text{C}$). It is shown that when studying the structure of fibrous carbon materials characterized by a large depth of X-rays penetration, it is necessary to limit the thickness of the object under study to ~ 0.1 mm to provide the self-focusing

condition for the entire sample volume engaged in formation of the diffracted beam. The material of high modulus carbon fibers can be heterogeneous and contain coherent scattering regions wherein the crystal structure parameters are somewhat different and experimentally observed diffraction peaks 002, 004, and 006 become asymmetric and are not described by the Gauss, Lorentz, or Voigt functions. Thus, the standard method used for determination of the average value of the interplanar spacing and the size of coherent scattering regions does provide reliable information on the real structure of the material. The profile of the asymmetric diffraction peak 002 was analyzed using the Origin program thus providing information about fine (heterogeneous) structure of the carbon fiber material which largely determines the physico-mechanical properties. The data on 002 diffraction peak profiles of carbon fibers before and after removal of the $\text{CuK}\alpha_2$ component are presented. The data on decomposition of the experimentally observed asymmetric 002 diffraction peaks into symmetric peaks described by the Gaussian, Lorentz, and Voigt functions are compared. The most preferable is the decomposition into the components described by the Gaussian or Voigt functions.

Keywords: carbon fiber; X-ray diffraction analysis; coherent scattering region; component composition; metastable states.

Введение

Необходимость определения параметров структуры наноструктурированных материалов возникает при решении как фундаментальных, так и прикладных задач, например, в случае исследования кристаллической решетки, определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстуры полимерных и углеродных волокнистых материалов на различных этапах получения углеродных волокон (УВ). Вместе с тем конечные свойства УВ зависят в том числе и от условий термостабилизации [1 – 8]. Так, в случае УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН) при температурах $\sim 250^\circ\text{C}$ в объеме исходной ПАН-нити формируется новая наноструктура термостабилизированного волокна, для диагностики которой широко применяют дифракционные методы исследования.

На стадии высокотемпературной (до $\sim 3000^\circ\text{C}$) термомеханической обработки в процессе активной перекристаллизации углеродного материала формируются заданный дисперсный состав и текстура конечного продукта, во многом определяющие его свойства [9 – 15]. Для определения оптимальных режимов термомеханического воздействия на исходное ПАН-волокно на всех этапах получения высококачественного УВ необходимо исследовать взаимосвязь между режимами обработки и структурными изменениями материала. В этом случае рентгеноструктурный анализ — один из наиболее распространенных и эффективных методов контроля параметров структуры.

Для диагностики структуры графитированных материалов и УВ на различных этапах длительного механического диспергирования или радиационного воздействия также применяют метод рентгеновской дифрактометрии [16 – 19]. Однако при его использовании для анализа структуры углеродных и полимерных материалов возникает ряд проблем. Во-первых, при стандартных методиках проведения эксперимента

большая глубина проникновения рентгеновских лучей в образец обуславливает участие в формировании дифрагированного пучка объемов исследуемого вещества, расположенных существенно (на миллиметры) ниже плоскости самофокусировки по Бреггу – Брентано, что приводит к искажению профиля дифракционного максимума. Во-вторых, материал может быть не монодисперсен, включать ОКР, параметры кристаллической структуры которых отличаются. В результате экспериментально наблюдаемые дифракционные максимумы таких структур становятся асимметричными и не описываются функциями Гаусса, Лоренца или Войта. В частности, на рентгеновских дифрактограммах высокомолекулярных УВ фиксируется существенная асимметрия максимумов 002, 004 и 006 как на «ближних» ($2\theta \approx 26^\circ$), так и на «дальних» ($2\theta \approx 54$ и $\sim 87^\circ$) углах дифракции ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) [12].

Асимметрия максимумов зависит от условий получения УВ. Так, асимметрия дифракционных максимумов 002 УВ и природного графита, которая наблюдается после длительного механического диспергирования [16, 19], вероятно, обусловлена одновременным присутствием в материалах компонент, отличающихся по размерам ОКР и величине межслоевого расстояния. Поэтому получаемая по центру тяжести и интегральной ширине асимметричных максимумов информация о среднем значении межплоскостного расстояния и средних размерах ОКР не отражает реальную структуру материала. Устранив искажение дифракционных максимумов, обусловленное большой глубиной проникновения рентгеновских лучей, можно получить более точные данные о тонкой структуре изучаемого материала.

Цель работы — исследование тонкой структуры УВ методом рентгеноструктурного анализа.

Оборудование, методы, материалы

С помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение)

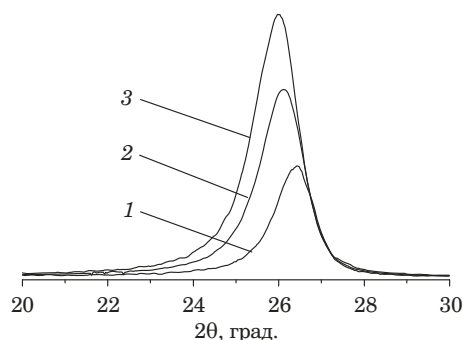


Рис. 1. Рентгенограммы образцов УВ-1 с толщиной слоя углеродных нитей ~0,1 (1), 2 (2) и 4 мм (3)

Fig. 1. Diffraction patterns of CF-1 samples with different thickness of the carbon filaments layer: ~0.1 (1), 2 (2), and 4 mm (3)

исследовали образцы УВ (УВ1, ... УВ-5), отличающиеся температурными (от ~2300 до ~3000 °С) режимами термообработки. Для обеспечения самофокусировки дифрагированного пучка по Брэггу – Брентано всем объемом вещества, с которым взаимодействует рентгеновский пучок, использовали образцы в виде тонкого (~0,1 мм) слоя нитей. $\text{CuK}\alpha_2$ -составляющую удаляли с помощью программы DIFFRAC plus. Профили дифракционных асимметричных максимумов 002 ОКР УВ анализировали, используя программу Origin. Для этого экспериментально полученные асимметричные максимумы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), а также максимумы после удаления $\text{CuK}\alpha_2$ -составляющей (соответствующие взаимодействию с образцом $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения) разлагали на компоненты, профили которых описываются функциями Гаусса, Лоренца или Войта. Минимальное количество таких компонент разложения определяли совпадением профилей суммарного и экспериментально полученного максимумов (коэффициент детерминации $R^2 = 0,9969 - 0,9998$). Межплоскостное расстояние d_{002} и средние размеры L_{002} ОКР выделенных компонент вычисляли по центру тяжести и полуширине максимумов (в уравнении Селякова – Шеррера константу k принимали равной единице). Количественное соотношение компонент в УВ определяли пропорционально отношению площадей максимумов компонент разложения.

Обсуждение результатов

Влияние условий получения рентгенограммы на положение и профиль дифракционных максимумов исследовали на трех образцах УВ-1 (рис. 1). В первом образце параллельно уложенные углеродные нити располагали в слое толщиной ~0,1 мм. Во втором и третьем — отрезки

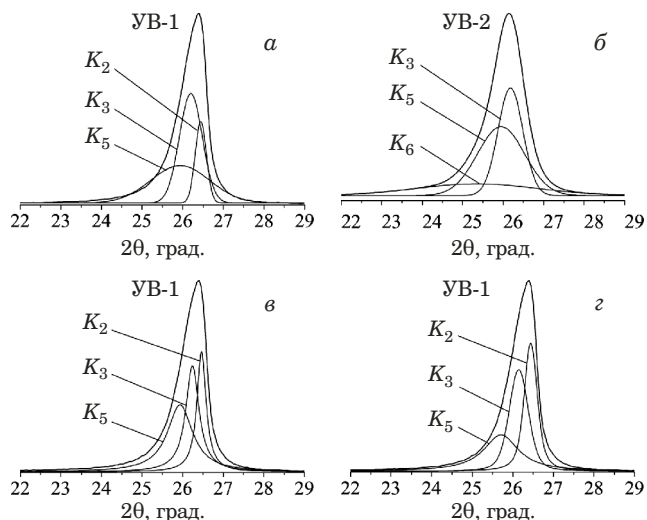


Рис. 2. Профили асимметричных дифракционных максимумов 002 образцов УВ-1 и УВ-2 и компонент, которые описываются функциями Гаусса (а, б), Лоренца (в) и Войта (г)

Fig. 2. Profiles of the asymmetric diffraction peaks 002 of CF-1 and CF-2 samples and components described by the Gaussian (a, b), Lorentz (c), and Voigt (d) functions

жгутов УВ укладывали параллельно друг к другу в кюветы глубиной 2 и 4 мм.

Вычисленные по рентгенограммам значения d_{002} и L_{002} составляли 3,401, 3,449, 3,463 Å и 8,2, 7,34, 7,28 нм соответственно.

Углеродный материал в процессе перехода из рентгеноаморфного состояния в графит проходит через несколько метастабильных состояний, которым соответствуют фиксированные значения межслоевого расстояния: $d_{002}^1 = 0,335$, $d_{002}^2 = 0,337$, $d_{002}^3 = 0,340$, $d_{002}^4 = 0,3425$, $d_{002}^5 = 0,3440$ и $d_{002}^6 = 0,355/0,368$ нм [17 – 20]. Состояния (компоненты), соответствующие этим значениям межслоевых расстояний, обозначили $K_1, K_2, \dots, K_6$.

На рис. 2 приведены экспериментальные профили дифракционных максимумов 002 образцов УВ-1 и УВ-2, а также профили трех компонент разложения асимметричных максимумов, которые описываются функциями Гаусса, Лоренца и Войта. Профили суммарного максимума компонент разложения и экспериментально полученных асимметричных дифракционных максимумов 002 УВ совпадают.

Значения коэффициента R^2 , вычисленные по результатам разложения образцов, оказались наибольшими при применении функций Войта и Гаусса (см. таблицу). Среднее значение R^2 , определенное по пяти исследованным УВ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), составило 0,9995, 0,9994 (функции Войта и Гаусса) и 0,9976 (функция Лоренца).

Для образца УВ-1 компоненты разложения асимметричного максимума 002 на симметрич-

Параметры тонкой структуры УВ

Parameters of the CF fine structure

Образец (излучение)	Функция	Компоненты разложения	Межслоевое расстояние d_{002} , Å	Средние размеры L_{002} , нм	Содержание компонент, %	Коэффициент детерминации R^2
Образцы с различными температурными режимами высокотемпературной термомеханической обработки						
УВ-1 (CuKα)	Гаусс	K_2	3,372	27,8	16	0,9989
		K_3	3,403	13,6	45	
		K_5	3,437	5,3	39	
	Лоренц	K_2	3,370	33,1	26	0,9974
		K_3	3,398	22,7	34	
		K_5	3,437	12,0	40	
	Войт	K_2	3,372	21,1	33	0,9994
		K_3	3,409	14,2	36	
		K_5	3,467	8,8	31	
УВ-2 (CuKα)	Гаусс	K_3	3,406	12,5	37	0,9990
		K_5	3,436	6,6	44	
		K_6	3,515	2,6	19	
	Лоренц	K_2	3,381	18,5	26	0,9969
		K_4	3,420	16,0	41	
		K_5	3,469	9,5	33	
	Войт	K_3	3,400	10,0	51	0,9990
		K_5	3,444	7,8	32	
		K_6	3,548	5,4	17	
УВ-3 (CuKα)	Гаусс	K_3	3,402	11,4	33	0,9997
		K_4	3,432	6,4	43	
		K_5	3,493	2,7	24	
	Лоренц	K_2	3,379	15,6	28	0,9981
		K_4	3,423	13,1	41	
		K_5	3,4978	67,5	31	
	Войт	K_3	3,399	10,1	27	0,9998
		K_4	3,423	6,2	50	
		K_6	3,545	4,0	23	
Образцы, полученные в результате высокотемпературной обработки отрезков жгутов в графитовом закрытом тигле						
УВ-4 (CuKα)	Гаусс	K_1	3,361	28,2	21	0,9994
		K_2	3,384	16,0	43	
		K_3	3,409	5,8	36	
	Лоренц	K_1	3,355	40,3	21	0,9977
		K_2	3,375	29,0	36	
		K_3	3,403	14,8	43	
	Войт	K_1	3,363	21,1	44	0,9997
		K_3	3,398	18,7	33	
		K_5	3,435	8,5	23	

ные можно отнести к компонентам K_2 , K_3 и K_5 (см. табл.). При этом в случае применения функций Гаусса и Войта для анализа профиля асимметричного максимума (разложения его на компоненты) средние размеры L_{002} выделенных компонент достаточно близки (27,8, 13,6, 5,3 и 21,1,

14,2, 8,8 нм соответственно). При использовании функции Лоренца значения L_{002} почти в 1,5 раза больше.

Компоненты разложения асимметричного максимума 002 образца УВ-2, полученного при более низкой температуре, при применении

Окончание таблицы

Образец (излучение)	Функция	Компоненты разложения	Межслоевое расстояние d_{002} , Å	Средние размеры L_{002} , нм	Содержание компонент, %	Коэффициент детерминации R^2
УВ-4 ($\text{CuK}\alpha_1$)	Гаусс	K_1	3,361	29,4	29	0,9992
		K_2	3,384	16,7	42	
		K_3	3,408	5,9	37	
	Лоренц	K_1	3,355	43,1	20	0,9974
		K_2	3,374	30,1	35	
		K_3	3,402	15,1	45	
	Войт	K_1	3,361	23,2	36	0,9996
		K_3	3,392	17,2	42	
		K_5	3,437	8,7	22	
УВ-5 ($\text{CuK}\alpha$)	Гаусс	K_2	3,367	26,4	44	0,9998
		K_3	3,388	14,8	32	
		K_4	3,412	5,3	24	
	Лоренц	K_1	3,353	47,3	23	0,9978
		K_2	3,375	34,7	42	
		K_3	3,400	18,4	35	
	Войт	K_1	3,363	18,8	49	0,9998
		K_2	3,383	14,0	30	
		K_5	3,442	8,9	21	
УВ-5 ($\text{CuK}\alpha_1$)	Гаусс	K_2	3,367	26,7	44	0,9978
		K_3	3,388	15,2	31	
		K_4	3,412	5,4	25	
	Лоренц	K_1	3,353	48,1	23	0,9978
		K_2	3,374	34,9	42	
		K_3	3,399	18,3	35	
	Войт	K_1	3,355	24,3	23	0,9997
		K_2	3,377	20,6	36	
		K_4	3,411	12,6	41	

функций Гаусса или Войта — K_3 , K_5 и K_6 . В случае функции Лоренца результаты анализа существенно отличались размерами ОКР, а компонентный состав соответствовал меньшим значениям межслоевого расстояния (K_2 , K_4 и K_5).

Для остальных исследованных УВ размеры ОКР разложения, полученные с помощью функций Гаусса и Войта, также заметно отличались от полученных при использовании функции Лоренца. Заметим, что средние размеры L_{002} ОКР выделенных компонент разложения всех исследованных волокон оказались наименьшими при применении функции Войта для анализа асимметричного максимума 002.

Анализ дифракционных максимумов 002 образцов УВ-4 и УВ-5 до и после удаления $\text{CuK}\alpha_2$ -составляющей показал, что как по компонентному составу (межслоевым расстояниям), так и по размерам ОКР, полученные данные близки.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что при рентгеноструктурных исследованиях материалов, характеризующихся большой глубиной проникновения рентгеновских лучей, необходимо ограничивать толщину объекта исследования для обеспечения выполнения условия самофокусировки всем объемом образца, формирующим дифрагированный пучок.

При анализе профиля асимметричных дифракционных максимумов 002 углеродного волокна предпочтительно разложение экспериментально полученного максимума на компоненты, описываемые функциями Гаусса или Войта. Это позволяет получить новые данные о тонкой (гетерогенной) структуре материала, которая во многом определяет его физико-механические свойства и наиболее чувствительна к изменению условий получения.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Zhua C. Zh., Yua X. L., Liua X. F., et al.** 2D saxs/waxd analysis of PAN carbon fiber microstructure in organic/inorganic transformation / *Chinese Journal of Polymer Science*. 2013. Vol. 31. N 5. P. 823 – 832.
2. **Rahaman M., Ismail A., Mustafa A.** A review of Heat Treatment on Polyacrylonitrile Fiber / *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Vol. 92. P. 1421 – 1432.
3. **Naraghi M., Chawla S.** Carbonized Micro- and Nanostructures: Can Downsizing Really Help? / *Materials*. 2014. N 7. P. 3820 – 3833.
4. **Wang B., Xiao Sh., Cao W., et al.** Evolution of Aggregation Structure of Polyacrylonitrile Fibers in the Cyclization Reaction / *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 124. P. 3413 – 3418.
5. **Liu J., Xiao S., Shen Z., et al.** Study on the oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers by microwave heating / *Polymer Degradation and Stability*. 2018. Vol. 150. P. 86 – 91.
6. **Yang J., Liu Y., Liu J., et al.** Radial and Continuous Preparation of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers with Electron-Beam Irradiation Pretreatment / *Materials*. 2018. Vol. 11. N 8. P. 1270 – 1280.
7. **Zhao W., Lu Y., Zhou L., et al.** Effects on the oriented structure and mechanical properties of carbon fibers by pre-irradiating polyacrylonitrile fibers with γ ray / *J. Mater. Sci.* 2016. Vol. 51. P. 7073 – 7084.
8. **Fazlitdinova A. G., Tuymentsev V. A., Podkopaev S. A., Shveikin G. P.** Changes of polyacrylonitrile fiber during thermal stabilization / *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 3998 – 4005.
9. **Ozbek S., Isaac D.** Strain-induced density changes in PAN-based carbon fibres / *Carbon*. 2000. Vol. 38. P. 2007 – 2016.
10. **Liu F., Wang H., Xue L., et al.** Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization / *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. N 12. P. 4316 – 4322.
11. **Li D., Wang H., Wang X.** Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during temperature treatment and hot stretching graphitization / *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 4642 – 4649.
12. **Tuymentsev V. A., Fazlitdinova A. G.** The relationship of production modes and the fine structure of carbon fiber / *JTF*. 2016. Vol. 86. Issue 3. P. 62 – 69.
13. **Bukalov S. S., Leytes L. A., Goloveshkin A. S., et al.** The research of carbon fiber structure obtained by high-temperature thermomechanical treatment of polyacrylonitrile filament using Raman scattering spectroscopy and X-ray diffraction / *Izv. RAN. Ser. Khim.* 2018. N 6. P. 1002 – 1009 [in Russian].
14. **Zhu H., Li X., Han F., et al.** The effect of pitch-based carbon fiber microstructure and composition on the formation and growth of SiC whiskers via reaction of such fibers with silicon sources / *Carbon*. 2016. Vol. 99. P. 174 – 185.
15. **Cao J., Zhao W., Gao S.** Properties and Structure of In Situ Transformed PAN-Based Carbon Fibers / *Materials*. 2018. Vol. 11. N 6. P. 1017 – 1026.
16. **Lee S., Kang D., Lee S., Roh J.** X-ray diffraction analysis of the effect of ball milling time on crystallinity of milled polyacrylonitrile-based carbon fibers / *Carbon letters*. 2018. Vol. 26. P. 11 – 17.
17. **Lachter J., Bragg R.** Interstitials in graphite and disordered carbons / *Phys. Rev. B*. 1986. Vol. 33. N 12. P. 8903 – 8905.
18. **Tadjani M., Lechter J., Kabret T., Bragg R.** Structural disorder induced in graphite by grinding / *Carbon*. 1986. Vol. 24. N 4. P. 447 – 449.
19. **Aladekomo J., Bragg R.** Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles / *Carbon*. 1990. Vol. 28. N 6. P. 897 – 906.
20. **Kawamura K., Bragg R.** Graphitization of pitch coke: changes in mean interlayer spacing, strain and weight / *Carbon*. 1986. Vol. 24. N 3. P. 301 – 309.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-37-40>

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ И ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ КРИОТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ

© Галина Евгеньевна Абросимова*, Никита Андреевич Волков, Александр Семенович Аронин

Институт физики твердого тела РАН; Россия, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2;

*e-mail: gea@issp.ac.ru

Статья поступила 18 апреля 2019 г. Поступила после доработки 19 сентября 2019 г. Принята к публикации 25 сентября 2019 г.

Создание новых технологий включает разработку новых материалов, среди которых выделяются композитные аморфно-нанокристаллические материалы, характеризующиеся уникальной комбинацией магнитных и механических свойств (последние включают высокие прочность, твердость, износостойкость и др.). Однако потенциальные возможности использования таких материалов ограничены, поскольку даже при комнатной температуре сравнительно быстро происходит их охрупчивание (потеря пластичности), которое не может быть восстановлено путем термообработки аморфной фазы. Установлено, что пластичность можно восстановить, применяя термоциклирование в интервале между температурами жидкого азота (77 K) и комнатной (295 K). Этот процесс обработки, получивший название «омоложение» (rejuvenation), оказался приемлемым только для массивных образцов, получаемых в виде стержней. Он непригоден для образцов в виде лент толщиной 20 – 50 мкм (а именно в таком виде получают абсолютное большинство аморфных сплавов). В работе представлена модернизированная методика обработки таких образцов аморфных и частично кристаллических сплавов с помощью криотермоциклирования, позволяющая восстанавливать аморфную структуру и пластичность тонких лент. Рентгенограммы предварительно отожженных при температуре 170 °С ленточных образцов сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ с долей нанокристаллической фазы, не превышающей 10 %, до и после нескольких последовательных циклов «охлаждение – нагрев» показали, что с увеличением количества циклов до двухсот аморфная структура исходного образца может быть полностью восстановлена.

Ключевые слова: аморфные материалы; восстановление структуры; кристаллизация; термоциклирование; криообработка.

RESTORATION OF THE STRUCTURE OF AMORPHOUS AND PARTIALLY CRYSTALLINE ALLOYS USING CRYOGENIC THERMOCYCLING

© Galina E. Abrosimova*, Nikita A. Volkov, Aleksandr S. Aronin

Institute of Solid State Physics, RAS; ul. Akademika Osipyana 2, Chernogolovka, Moscow obl., 142432, Russia;

*e-mail: gea@issp.ac.ru

Received April 18, 2019. Revised September 19, 2019. Accepted September 25, 2019.

Creation of the new technologies includes the development of the materials, among which composite amorphous-nanocrystalline materials, characterized by a unique combination of the magnetic and mechanical properties (high strength, hardness, wear resistance, etc.) hold a specific position. However, their potential application is limited due to the loss of plasticity (embrittlement) which occurs relatively soon even at room temperature and cannot be restored by heat treatment of the amorphous phase. The plasticity can be restored when thermocycling is carried out in a temperature range between the temperature of liquid nitrogen (77 K) and room (295 K) temperature. This process dubbed “rejuvenation” turned out to be acceptable only for bulk samples obtained in the form of rods etc. and appeared to be entirely unsuited for ribbon samples with a thickness of 20 – 50 μm (i.e., the thickness of the absolute majority of amorphous alloys currently obtained). We present a modernized method for processing thin samples of amorphous and partially crystalline alloys using cryogenic thermocycling, which provides restoration of the amorphous structure and ductility of the samples. X-ray diffraction patterns of tape samples of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ alloy annealed at 170°C with a fraction of the nanocrystalline phase not exceeding 10% before and after several successive cooling-heating cycles show that with an increase in the number of cycles up to two hundred the amorphous structure of the initial sample can be completely restored.

Keywords: amorphous materials; structure restoration; crystallization; thermal cycling; cryogenic processing.

Введение

Создание новых технологий базируется на разработке новых материалов, что, в свою очередь, требует исследования процессов, протекающих в материалах при различных внешних воздействиях.

В последние годы наиболее активно исследуют композитные аморфно-нанокристаллические материалы, характеризующиеся уникальной комбинацией магнитных и механических свойств [1 – 7]. Среди последних выделим высокие прочность, твердость, износостойкость и др. К сожалению, потенциальные возможности использования таких материалов ограничены, поскольку даже при комнатной температуре сравнительно быстро происходит их охрупчивание (потеря пластичности), которая не может быть восстановлена путем термообработки аморфной фазы. Восстановление пластичности с помощью интенсивной пластической деформации [8 – 10] также не привело к заметным результатам. Однако обнаружили, что пластичность можно восстановить при проведении термоциклирования в интервале между температурами жидкого азота (77 К) и комнатной (295 К) [11 – 13]. Этот процесс получил название «омоложение» (rejuvenation).

Термообработку с помощью термоциклирования применяют к самым разным кристаллическим материалам. При этом, как правило, происходят заметные изменения морфологии структуры, размера структурных составляющих, а в ряде случаев — и фазового состава. Установлено, что термоциклирование образцов из аморфных сплавов в традиционном интервале температур (между комнатной и повышенной температурами) неизбежно приводит к деградации аморфной фазы и постепенной ее кристаллизации. Поэтому в качестве нижней границы интервала выбрали температуру жидкого азота, предполагая, что в процессе подобного криотермоциклирования в неоднородной аморфной фазе может происходить изменение структуры за счет увеличения доли избыточного свободного объема, обусловленного значительными внутренними напряжениями [11]. Было обнаружено, что после такой обработки, например, массивные образцы из аморфного сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ становились более пластичными, однако изменений структуры не фиксировали [11]. Полученные результаты указывали на возможность применения метода криотермоциклирования для восстановления не только свойств, но и структуры материала, собственно и определяющей эти свойства.

Первоначально при криотермоциклировании использовали массивные образцы из аморфных сплавов в форме стержней, полученные при за-

калке расплава с относительно небольшой скоростью охлаждения ($10^3 - 10^4$ К/с) [11]. Однако таким способом можно готовить образцы из сравнительно немногих сплавов, имеющих высокую склонность к стеклованию. Абсолютное большинство образцов из аморфных сплавов получают скоростной закалкой расплава (скорость охлаждения — $\sim 10^6$ К/с) в виде лент толщиной 20 – 50 мкм, которые при криотермоциклировании легко гнутся. В случае охрупчивания их при изгибе очень сложно предотвратить разрушение образца. Это означает, что в процессе обработки форма образца должна оставаться неизменной. Поскольку при термоциклировании меняются структурные характеристики образца (в частности, морфология частиц), при криообработке аморфных или частично кристаллических сплавов важно не допустить развития процессов кристаллизации, а в идеале — восстановить исходную аморфную структуру.

Цель работы — разработка метода криотермоциклирования, который можно использовать для восстановления аморфной структуры и пластичности тонких лент из аморфных и частично кристаллических сплавов.

Материалы, методы, оборудование

Ленты аморфных сплавов на основе алюминия номинального состава $Al_{87}Ni_8Gd_5$ получали методом скоростной закалки расплава на быстро движущейся подложке (толщина лент — 30 мкм, ширина — 1 см). Образцы обрабатывали по нескольким схемам криотермоциклирования: охлаждение в криостате с жидким азотом и затем выдержка при комнатной температуре на воздухе, то же плюс нагрев теплым воздухом с помощью фена или в кипящей воде. Продолжительность выдержки при температуре жидкого азота и комнатной (или повышенной) температуре в разных экспериментах менялась от 0,5 до 3 мин, количество циклов обработки составляло 30 – 200.

На рис. 1 показана схема обработки для случая термоциклирования с выдержкой при комнатной температуре.

Чтобы обеспечить возможность полного погружения образца в жидкий азот без изгиба, использовали специальный держатель с грузом (рис. 2). Металлический стакан груза 3 закрепляли на стальной проволоке 1 (диаметр проволоки — 2 мм, длина — 70 см). Внутрь стакана закладывали подготовленный заранее «конверт» 2 с образцом. Поскольку и нагрев, и охлаждение должны проходить очень быстро, стакан и «конверт» изготавливали из материала с высоким коэффициентом теплопроводности (в нашем случае — алюминия). Внутренний диаметр стакана составлял 1,5, длина — 5 см, толщина стенок —

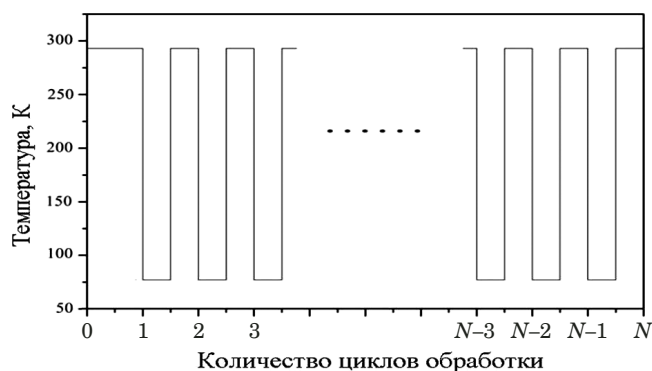


Рис. 1. Схема криотермоциклирования в температурном интервале 77 – 295 К

Fig. 1. A scheme of cryogenic thermocycling within a temperature range of 77 – 295 K

3 мм, толщина алюминиевой фольги — материала «конверта» — 11 мкм. Размеры образцов варьировали в следующих пределах, см: 0,5 – 1 — ширина, 0,7 – 3 — длина. Размеры «конверта» — 1,3 × 3,5 см.

Длительность процесса обработки зависела от скоростей нагрева до заданной температуры и изменения структуры в объеме образца. Температуру образца, извлеченного из жидкого азота, контролировали с помощью термопары, которая находилась внутри «конверта» и касалась образца.

При термоциклировании с погружением стакана с образцом в жидкий азот и затем естественным нагревом на воздухе оказалось, что нагрев происходит недостаточно быстро, поэтому в дальнейшем стакан обдували теплым воздухом с помощью фена. Это позволяло нагреть образец до 20 – 30 °С за примерно 30 с. Применяли также нагрев в кипящей воде (держатель с образцом вначале погружали в криостат с жидким азотом, а затем — в сосуд с кипятком). При такой обработке стакан полностью заполнялся кипящей жидкостью, так что охлаждение и нагрев образца проходили максимально быстро (не более 10 с).

Изменение структуры образцов контролировали методом рентгенографии, для чего использовали дифрактометр Siemens D500 (CoK α -излучение). При рентгеноструктурных исследованиях применяли специальные подложки, не дающие собственных отражений [14]. Рентгенограммы снимали при комнатной температуре после завершения процесса криотермоциклирования. Хранившиеся в жидком азоте образцы извлекали непосредственно перед началом съемки.

Обсуждение результатов

Исследовали частично закристаллизованные образцы аморфного сплава Al₈₇Ni₈Gd₅, имеющего высокие прочностные характеристики [15, 16].

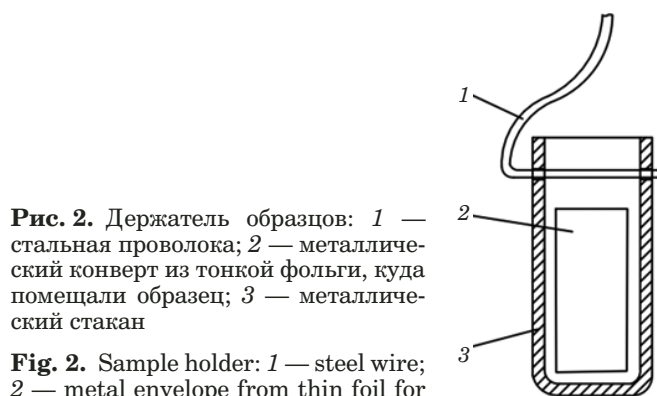


Рис. 2. Держатель образцов: 1 — стальная проволока; 2 — металлический конверт из тонкой фольги, куда помещали образец; 3 — металлический стакан

Fig. 2. Sample holder: 1 — steel wire; 2 — metal envelope from thin foil for

Для формирования частично кристаллической структуры исходные аморфные ленты подвергали изотермическому отжигу при температуре 170 °С в течение 1 ч, затем осуществляли криотермоциклирование.

На рис. 3 приведена рентгенограмма образца до и после криотермоциклирования (200 циклов продолжительностью 3 мин каждый, стрелками отмечены отражения от нанокристаллов Al). Видно, что основная структурная составляющая — аморфная фаза, однако вершина максимума заострена, что указывает на наличие кристаллических выделений в ней (кривая 1). На врезке — пример разложения на диффузную (от аморфной фазы) и дифракционную (от кристаллов алюминия) составляющие (без учета отражения (200) Al). После криотермоциклирования интенсивность дифракционных отражений уменьшается, что свидетельствует о снижении доли кристаллической фазы в образце, т.е. восстановлении аморфной структуры. Степень восстановления зависит от длительности криотермоциклирования и доли нанокристаллической составляющей до начала обработки.

На рис. 4 показано изменение формы максимума в зависимости от количества циклов термоциклирования.

После минимального количества циклов обработки (кривая 1) рентгенограмма образца мало отличается от рентгенограммы отожженного сплава (кривая 1, см. рис. 3). Однако по мере увеличения циклов (кривые 2 и 3) интенсивность отражения от нанокристаллической фазы снижается. При росте продолжительности обработки сплава Al₈₇Ni₈Gd₅ с долей нанокристаллической фазы, не превышающей 10 %, до 200 циклов аморфная структура практически полностью восстанавливается.

Заключение

Проведенные исследования показали, что возможно восстановление аморфной структуры в частично закристаллизованных образцах с помо-

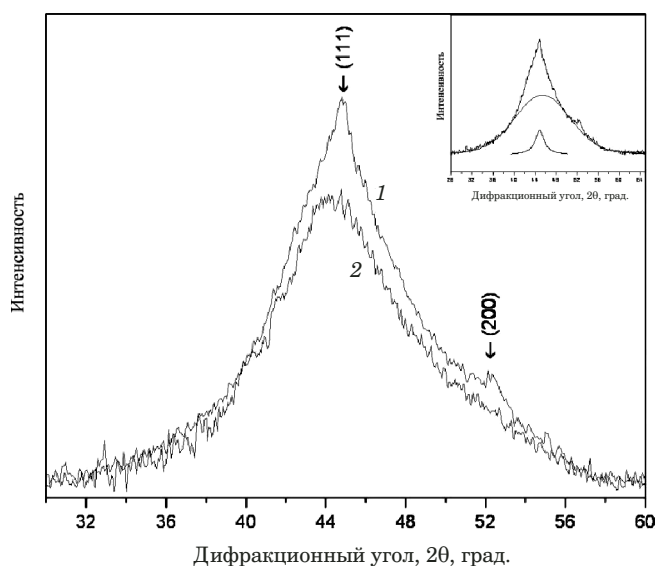


Рис. 3. Рентгенограмма образца из отожженного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ до (1) и после (2) криотермоциклирования

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of annealed $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ sample before (1) and after (2) cryogenic thermocycling

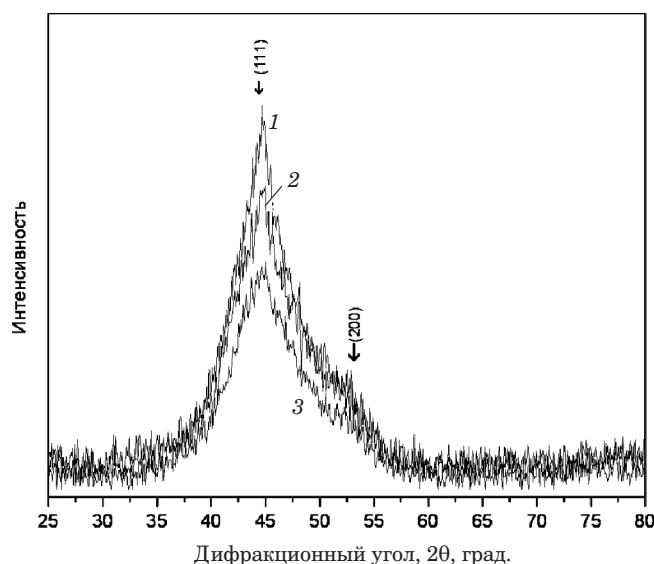


Рис. 4. Рентгенограмма образца после криотермоциклирования: 10 (1), 100 (2) и 150 циклов (3)

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the sample after cryogenic thermocycling: 10 (1), 100 (2) and 150 cycles (3)

стью метода криотермоциклирования. На основании полученных данных модернизирована методика обработки аморфных и частично кристаллических сплавов в разных температурных интервалах. Предложенный подход позволяет осуществлять криотермоциклирование тонких (толщина — 20 – 50 мкм) лент без изгиба. Установлено, что обработка тонких лент из частично кристаллического сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ методом криотермоциклирования дает возможность восстановить аморфную структуру и пластичность образцов. При этом степень восстановления аморфной структуры зависит от длительности криообработки.

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Chunchu V., Markandeyulu G. Magnetoimpedance studies in as quenched $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_8\text{CuV}_{3-x}\text{AlNb}_x$ nanocrystalline ribbons / *Appl. Phys.* 2013. Vol. 113. P. 17A321. doi: 10.1063/1.4795800.
2. Guo W., Kato H. Development and microstructure optimization of Mg-based metallic glass matrix composites with in situ B2-NiTi dispersoids / *Mater. Des.* 2015. Vol. 83. P. 238 – 248. doi: 10.1016/j.matdes.2015.06.033.
3. Eckert J., Calin M., Yu P., et al. Al-Based Alloys Containing Amorphous and Nanostructured Phases / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. Vol. 18. P. 169.
4. Aronin A., Abrosimova G., Matveev D., Rybchenko O. Structure and Properties of Nanocrystalline Alloys Prepared by High Pressure Torsion / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. Vol. 25. P. 52.
5. Gunderov D., Kuranova N., Lukyanov A., et al. Structure and Properties of Ageing and Nonageing Alloys $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ and $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ Subjected to High Pressure Torsion / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. Vol. 25. P. 58 – 66.
6. Zheng Q. Design Strategies to Improve the Plasticity of Bulk Metallic Glasses / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2015. Vol. 40. P. 1 – 14.
7. Xiang R., Zhou Sh., Dong B., et al. Effect of Co addition on crystallization and magnetic properties of FeSiBPC alloys / *Progr. Nat. Sci. Mater. Int.* 2014. Vol. 24. P. 649.
8. Meng F., Tsuchiya K., Yokoyama Y. Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass / *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101. P. 121914. doi: 10.1063/1.4753998.
9. Tong Y., Iwashita T., Dmowski W., et al. Structural rejuvenation in bulk metallic glasses / *Acta Mater.* 2015. Vol. 86. P. 240 – 246. doi: 10.1016/j.actamat.2014.12.020.
10. Dmowski W., Yokoyama Y., Chuang A., et al. Structural rejuvenation in a bulk metallic glass induced by severe plastic deformation / *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 429 – 438. doi: 10.1016/j.actamat.2009.09.021.
11. Guo W., Yamada R., Saida J. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling / *Intermetallics.* 2018. Vol. 93. P. 141 – 147. doi: 10.1016/j.intermet.2017.11.015.
12. Tong Y., Dmowski W., Bei H., et al. Mechanical rejuvenation in bulk metallic glass induced by thermo-mechanical creep / *Acta Mater.* 2018. Vol. 148. P. 384 – 390. doi: 10.1016/j.actamat.2018.02.019.
13. Abrosimova G., Volkov N., Tran Van Tuan, et al. Cryogenic rejuvenation of Al-based amorphous-nanocrystalline alloys / *Mater. Lett.* 2019. Vol. 240. P. 150 – 152. doi: 10.1016/j.matlet.2018.12.131.
14. Abrosimova G. E., Shmytko I. M. The use of single-crystal cuvettes with the properties of an optical shutter in X-ray diffractometers / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 6. P. 34 – 37. doi: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-34-37 [in Russian].
15. Abrosimova G., Aronin A. Effect of the concentration of a rare-earth component on the parameters of the nanocrystalline structure in aluminum-based alloys / *Physics of the Solid State.* 2009. Vol. 51. P. 1765 – 1771. doi: 10.1134/S1063783409090017.
16. Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A. Amorphous phase decomposition in Al – Ni – RE alloys / *Mater. Lett.* 2015. Vol. 1239. P. 194 – 196. doi: 10.1016/j.matlet.2014.10.076.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-41-44>

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ МОТОРНЫХ МАСЕЛ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© Болеслав Иванович Ковальский, Валерий Иванович Верещагин,
Вячеслав Геннадьевич Шрам*, Юрий Николаевич Безбородов,
Александр Николаевич Сокольников

Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа; Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный 82, стр. 6;
*e-mail: shram18rus@mail.ru

*Статья поступила 15 февраля 2019 г. Поступила после доработки 18 июля 2019 г.
Принята к публикации 24 июля 2019 г.*

Один из основных критериев замены моторного масла при эксплуатации автомобиля — его пробег. Вместе с тем проблема контроля состояния работающего масла ввиду отсутствия средств контроля на предприятиях и станциях технического обслуживания актуальна. Представлены результаты исследования синтетических моторных масел Ravenol 5W-40 SN/CF и Mobil 1 New Life 0W-40 SN/SM/SL/SJ с применением фотометрического устройства, позволяющего осуществлять прямое фотометрирование образцов. Предложен метод контроля интенсивности процессов старения, включающий определение приращения скорости изменения коэффициента поглощения светового потока в зависимости от пробега автомобиля. Показано, что процесс старения масла носит нестабильный характер. Это вызвано образованием продуктов старения различной оптической плотности и энергоемкости. Установлено также, что интенсивность процессов старения зависит от условий и режимов эксплуатации двигателя, его технического состояния и производительности системы очистки. На основе полученных данных сделан вывод об эффективности применения предложенного метода контроля состояния моторных масел в период эксплуатации двигателей и подтверждена индивидуальность процессов старения, интенсивность которых можно оценивать приращением скорости изменения коэффициента поглощения светового потока в зависимости от пробега автомобиля.

Ключевые слова: коэффициент поглощения светового потока; оптическая плотность; пробег автомобиля; приращение скорости старения масла.

MONITORING OF AGING PROCESSES IN MOTOR OILS BY CHANGING THEIR OPTICAL PROPERTIES

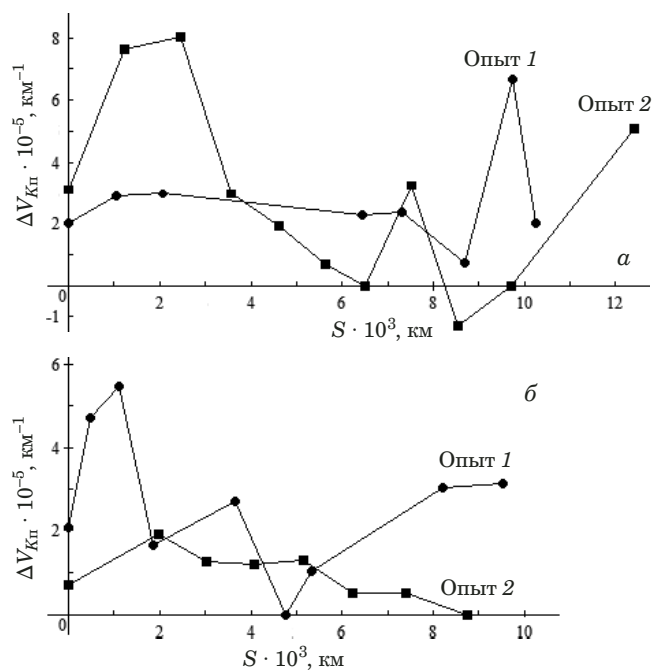
© Boleslav I. Kovalsky, Valery I. Vereshchagin, Vyacheslav G. Shram*,
Yury N. Bezborodov, Alexander N. Sokolnikov

Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas; pr. Svobodny 82, str. 6, Krasnoyarsk, 660041, Russia;
*e-mail: shram18rus@mail.ru

Received February 15, 2019. Revised July 18, 2019. Accepted July 24, 2019.

Mileage is one of the main criteria for replacing engine oil during car operation. At the same time, the problem of timely monitoring the state of working oil due to the lack of control at enterprises and service stations remains an urgent challenge. The results of studying Ravenol 5W-40 SN/CF and Mobil 1 New Life 0W-40 SN/SM/SL/SJ synthetic motor oils using a photometric device which allows direct photometric measurements of samples are presented. A method intended for control of the intensity of aging processes is proposed, including determination of the increment in the rate of change in the absorption coefficient of the light flux as a function of the vehicle mileage. Aging of the oil is shown to be an unstable process which is attributed to the formation of aging products of different optical density and energy intensity. It is also shown that the intensity of aging depends on conditions and operating modes of the engine, technical condition and performance of the cleaning system. The proposed method for monitoring the condition of motor oils during engine operation is proved to be effective. The individual character of aging processes is proved, the intensity of aging can be estimated by the incrementing rate of change of the light flux absorption coefficient depending on the vehicle mileage.

Keywords: absorption coefficient of the light flux; optical density; car mileage; increment of the oil aging rate.



Зависимости приращения скорости старения синтетических моторных масел Ravenol 5W-40 SN/CF (а) и Mobil 1 New Life 0W-40 SN/SM/SL/SJ (б) от пробега автомобиля

Dependence of the increment of the aging rate of Ravenol 5W-40 SN/CF (a) and Mobil 1 New Life 0W-40 SN/SM/SL/SJ (b) synthetic motor oils on the vehicle mileage

Введение

Один из основных критериев замены моторного масла при эксплуатации автомобиля — его пробег, выраженный в километрах. В других случаях масло меняют по общему времени его использования. Однако ресурс масла зависит от условий и режимов эксплуатации двигателя, его технического состояния, системы долива масла, производительности системы фильтрации и охлаждения, качества самого масла и топлива. Поэтому часто проводится замена пригодного для дальнейшего использования масла, что увеличивает эксплуатационные издержки [1 – 6].

В процессе исследований разработаны средства контроля и технологии определения состояния работающих масел при эксплуатации двигателей [7 – 12], предложены показатели состояния моторных масел, включающие такие параметры, как их кинематическая вязкость и оптические свойства [13 – 15].

Цель работы — разработка метода контроля процессов старения моторных масел с применением фотометрии.

Методика, материалы, оборудование

Исследовали синтетические моторные масла Ravenol 5W-40 SN/CF и Mobil 1 New Life 0W-40 SN/SM/SL/SJ с использованием фотометрическо-

го устройства, позволяющего осуществлять прямое фотометрирование образцов.

Сущность метода заключалась в следующем. Оптические свойства работающих масел контролировали с момента их заливки в картер двигателя до замены. Пробы для анализа отбирали через разные пробеги автомобиля из картера с помощью замерного шупа. При отборе пробы пробег фиксировали. Отобранную пробу наносили на фотометрическую кювету (толщина фотометрируемого слоя — 0,15 мм). Оптические свойства оценивали по коэффициенту поглощения светового потока

$$K_{п} = (\Phi - \Phi_p)/\Phi, \quad (1)$$

где Φ — монохроматический световой поток, падающий на слой смазочного масла (длина волны — 700 нм); Φ_p — световой поток, прошедший через слой работающего масла.

По полученным $K_{п}$ определяли приращение скорости $\Delta V_{Kп}$ изменения коэффициента поглощения светового потока:

$$\Delta V_{Kп} = (K_{п2} - K_{п1})/(S_2 - S_1), \quad (2)$$

где $K_{п2}$ и $K_{п1}$ — коэффициенты поглощения светового потока последующего и предыдущего анализов; S_2 и S_1 — пробеги автомобиля последующий и предыдущий.

Показатель $\Delta V_{Kп}$ характеризует приращение скорости процесса старения работающего моторного масла между двумя анализами.

Обсуждение результатов

На рисунке представлены результаты исследования интенсивности процессов старения моторных масел в двигателе (каждый опыт начинали после заливки в картер товарного образца). Видно, что процесс старения носит нестабильный характер. Это вызвано образованием в маслах продуктов старения различной оптической плотности и энергоёмкости (разной структуры и длины углеводородных звеньев). Формирование более энергоёмких продуктов (с большим числом углеводородных звеньев) требует больше тепловой энергии и времени, поэтому приращение скорости изменения коэффициента $K_{п}$ будет уменьшаться.

Пересечение кривыми оси ординат характеризует степень загрязнения масляной системы двигателя при сливе отработанного и замене его новым товарным маслом (чем ниже значение, тем чище система). Для исследуемых образцов показатели составили, $\times 10^{-5} \text{ км}^{-1}$: 3 и 2 — Ravenol, 2,1 и 0,7 — Mobil.

В начальный период эксплуатации двигателя приращение $\Delta V_{\text{Кп}}$ увеличивается за счет образования первичных продуктов старения, требующих минимум тепловой энергии. Для масла Ravenol продолжительность этого периода составила 1046 (опыт 1) и 2460 км (опыт 2). Отметим, что приращение в первом случае значительно меньше, т.е. процесс старения индивидуален и зависит от условий и режимов эксплуатации двигателя.

С увеличением пробега рост приращения $\Delta V_{\text{Кп}}$ замедляется из-за образования вторичных продуктов старения, требующих большего количества тепловой энергии. Продолжительность этого участка — 8700 и 6500 км соответственно.

Дальнейший рост пробега автомобиля вызывает значительные колебания приращения скорости. После 8500 км (опыт 2) $\Delta V_{\text{Кп}}$ имеет даже отрицательные значения, что вызвано доливом масла. Такие колебания связаны с перераспределением тепловой энергии между первичными и вторичными продуктами старения, а также влиянием системы очистки, которая отфильтровывает вторичные продукты, осветляя масло и уменьшая коэффициент $K_{\text{п}}$ (тем самым уменьшая приращение скорости процессов старения $\Delta V_{\text{Кп}}$). На начальном этапе (до 1046 и 2460 км) рост концентрации первичных продуктов вызывал увеличение $\Delta V_{\text{Кп}}$, поскольку система фильтрации их не задерживала.

Для масла Mobil также характерны колебания $\Delta V_{\text{Кп}}$, вызванные перераспределением тепловой энергии между продуктами старения и влиянием системы фильтрации на коэффициент поглощения светового потока.

С момента залива в картер товарного масла (пробег до 1100 км, опыт 1) приращение скорости возрастало (до $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ км}^{-1}$) за счет увеличения концентрации первичных продуктов старения. С ростом пробега (до 3650 км) колебания $\Delta V_{\text{Кп}}$ связаны с перераспределением тепловой энергии между первичными и вторичными продуктами старения, а также влиянием системы очистки, которая уменьшает $\Delta V_{\text{Кп}}$ вследствие отфильтровывания последних. Отметим, что понижение $\Delta V_{\text{Кп}}$ до нуля (пробег 4750 км) — результат долива масла, а не перераспределения тепловой энергии. Дальнейшее увеличение пробега (до 9500 км) сопровождалось постоянным ростом $\Delta V_{\text{Кп}}$, что вызвано повышением концентрации первичных продуктов старения (аналогично начальному этапу).

В опыте 2 с момента залива товарного образца (пробег до 2000 км) $\Delta V_{\text{Кп}}$ возрастало до $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ км}^{-1}$. С увеличением пробега (до 4000 км) $\Delta V_{\text{Кп}}$ уменьшалось за счет образования вторичных продуктов старения, требующих большей тепловой энергии и времени эксплуатации

для преобразования первичных продуктов во вторичные. Повторный рост $\Delta V_{\text{Кп}}$ (4000 – 5000 км) связан с увеличением концентрации первичных продуктов старения и отфильтровыванием вторичных. При дальнейшей эксплуатации двигателя (пробег 8750 км) $\Delta V_{\text{Кп}}$ постоянно снижалось (до нуля).

Заключение

На основе проведенных исследований доказана эффективность применения предложенного метода контроля состояния моторных масел в период эксплуатации двигателей и подтверждена индивидуальность процессов старения, интенсивность которых можно оценить приращением скорости изменения коэффициента поглощения светового потока в зависимости от пробега автомобиля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковальский Б. И., Верещагин В. И., Рунда М. М., Янович Я. С., Шрам В. Г. Влияние климатических условий эксплуатации двигателей на процесс старения моторного масла / Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2013. № 12. С. 8 – 10.
2. Верещагин В. И., Ковальский Б. И., Рунда М. М. Результаты исследования состояния моторного масла при эксплуатации двигателя / Известия Томского политехн. ун-та (ТПУ). 2013. Т. 322. № 2. С. 157 – 159.
3. CEC L-48-A00: Oxidation stability of lubricating oils used in automotive transmissions by artificial ageing. Coordinating European Council for the Development of Performance Tests for Fuels, Lubricants and Other Fluids. — West Conshohocken (PA, USA), 2007. P. 12.
4. ASTM D.4742-08e1. Standard test method for oxidation stability of gasoline automotive engine oils by thin-film oxygen uptake (TFOU). — West Conshohocken (PA, USA): ASTM International, 2008. P. 11.
5. ASTM D.6335-09. Standard test method for determination of high temperature deposits by thermo-oxidation engine oil simulation test. — West Conshohocken (PA, USA): ASTM International, 2009. P. 7.
6. Gracia N., Thomas S., Bazin P., Duponchel L., Thibault-Starzyk F., Lerasle O. Combination of mid-infrared spectroscopy and chemometric factorization tools to study the oxidation of lubricating base oils / Catalysis Today. 2010. Vol. 155. P. 255 – 260.
7. Ковальский Б. И., Безбородов Ю. Н., Абазин Д. Д., Петров О. Н., Шрам В. Г. Оптическая плотность как показатель термоокислительной стабильности моторных масел / Известия ТулГУ. 2017. Вып. 12. С. 156 – 168.
8. Kovalski B. I., Shram V. G., Sokolnikov A. N., Petrov O. N., Kravtsova E. G. Photometric monitoring of thermal stability of motor oils and effect of thermal degradation products on antiwear properties / Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2016. Vol. 52. N 3. P. 318 – 324.
9. Shram V. G., Kowalski B. I., Sokolnikov A. N., Bezborodov Yu. N., Petrov O. N. Control thermal oxidative stability and anti-wear properties of engine oils / Journal of Mechanical Engineering. 2015. Vol. 6. P. 17.
10. Petrov O. N., Shram V. G., Kowalski B. I., Sokolnikov A. N. A method for improving the lubricity of motor oils / Journal of Mechanical Engineering. 2015. Vol. 4. P. 37.
11. Shram V. G., Lysyannikov A. V., Kovaleva M. A. The Mechanism of Lubricants Protective Layers Formation in Friction Sliding / Procedia Engineering. 2016. Vol. 150. P. 458 – 463.

12. Ковальский Б. И., Сокольников А. Н., Петров О. Н., Агровиченко Д. В., Шрам В. Г. Влияние процессов окисления на температурную стойкость и противоизносные свойства минерального масла / Известия ТулГУ. 2014. № 11-2. С. 185 – 192.
13. Lysyannikova N. N., Kovalski B. I., Bezborodov Yu. N., Lysyannikov A. V., Shram V. G., Kravtsova E. G. Control Methods of Operational Properties of Lubricants / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 132. N 1.
14. Ковальский Б. И., Пустовит П. Ю., Шрам В. Г., Петров О. Н. Метод контроля температурных параметров работоспособности моторных масел / Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 3. С. 34 – 36.
15. Ковальский Б. И., Абазин Д. Д., Петров О. Н., Сокольников А. Н., Шрам В. Г. Применение фотометрии при контроле термоокислительной стабильности смазочных масел / Известия ТулГУ. 2017. Вып. 12. С. 232 – 245.
6. Gracia N., Thomas S., Bazin P., Duponchel L., Thibault-Starzyk F., Lerasle O. Combination of mid-infrared spectroscopy and chemometric factorization tools to study the oxidation of lubricating base oils / Catalysis Today. 2010. Vol. 155. P 255 – 260.
7. Koval'skii B. I., Bezborodov Yu. N., Abazin D. D., Petrov O. N., Shram V. G. Optical density as an indicator of thermal oxidative stability of motor oils / Izv. TulGU. 2017. Issue 12. P 156 – 168 [in Russian].
8. Kovalski B. I., Shram V. G., Sokolnikov A. N., Petrov O. N., Kravtsova E. G. Photometric monitoring of thermal stability of motor oils and effect of thermal degradation products on antiwear properties / Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2016. Vol. 52. N 3. P 318 – 324.
9. Shram V. G., Kowalski B. I., Sokolnikov A. N., Bezborodov Yu. N., Petrov O. N. Control thermal oxidative stability and anti-wear properties of engine oils / Journal of Mechanical Engineering. 2015. Vol. 6. P 17.
10. Petrov O. N., Shram V. G., Kowalski B. I., Sokolnikov A. N. A method for improving the lubricity of motor oils / Journal of Mechanical Engineering. 2015. Vol. 4. P 37.
11. Shram V. G., Lysyannikov A. V., Kovaleva M. A. The Mechanism of Lubricants Protective Layers Formation in Friction Sliding / Procedia Engineering. 2016. Vol. 150. P 458 – 463.
12. Koval'skii B. I., Sokolnikov A. N., Petrov O. N., Agrovichenko D. V., Shram V. G. Influence of oxidation processes on temperature resistance and antiwear properties of mineral oil / Izv. TulGU. 2014. N 11 – 2. P 185 – 192 [in Russian].
13. Lysyannikova N. N., Kovalski B. I., Bezborodov Yu. N., Lysyannikov A. V., Shram V. G., Kravtsova E. G. Control Methods of Operational Properties of Lubricants / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 132. N 1.
14. Koval'skii B. I., Pustovit P. Yu., Shram V. G., Petrov O. N. Method of monitoring temperature parameters of engine oil performance / Mir Nefteprod. Vestn. Neft. Komp. 2018. N 3. P 34 – 36 [in Russian].
15. Koval'skii B. I., Abazin D. D., Petrov O. N., Sokolnikov A. N., Shram V. G. The use of photometry in the control of thermal-oxidative stability of lubricating oils / Izv. TulGU. 2017. Issue 12. P 232 – 245 [in Russian].
1. Koval'skii B. I., Vereshchagin V. I., Runda M. M., Yanovich Ya. S., Shram V. G. Influence of climatic conditions of engine operation on the process of engine oil aging / Mir Nefteprod. Vestn. Neft. Komp. 2013. N 12. P 8 – 10 [in Russian].
2. Vereshchagin V. I., Koval'skii B. I., Runda M. M. The results of the study of the state of engine oil during engine operation / Izv. Tom. Politekh. Univ. (TPU). 2013. Vol. 322. N 2. P 157 – 159 [in Russian].
3. CEC L-48-A00: Oxidation stability of lubricating oils used in automotive transmissions by artificial ageing. Coordinating European Council for the Development of Performance Tests for Fuels, Lubricants and Other Fluids. — West Conshohocken (PA, USA), 2007. P 12.
4. ASTM D.4742-08e1. Standard test method for oxidation stability of gasoline automotive engine oils by thin-film oxygen uptake (TFOUT). — West Conshohocken (PA, USA): ASTM International, 2008. P 11.
5. ASTM D.6335-09. Standard test method for determination of high temperature deposits by thermo-oxidation engine oil simulation test. — West Conshohocken (PA, USA): ASTM International, 2009. P 7.

REFERENCES

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-45-61>

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗРУШЕНИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННОГО ЛАМИНАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ АКУСТИКОЙ ЭМИССИИ И ВИДЕОРЕГИСТРАЦИИ

© Юрий Григорьевич Матвиенко, Игорь Евгеньевич Васильев*,
Дмитрий Витальевич Чернов

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4; *e-mail: vie01@rambler.ru

*Статья поступила 19 марта 2019 г. Поступила после доработки 15 июля 2019 г.
Принята к публикации 5 августа 2019 г.*

Исследован процесс разрушения пакета однонаправленного ламината при растяжении с помощью акустической эмиссии и видеорегистрации. Изучена кинетика повреждений и разрушений структурных связей в однонаправленном ламинате от действия растягивающей нагрузки с применением акустической эмиссии и синхронно выполняемой видеосъемки. Установлено соответствие между происходящими разрушениями на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях пакета ламината и регистрируемыми при этом локационными импульсами, их энергетическими параметрами, формой и спектром. Выполнено тестирование новых критериальных параметров, используемых при акустико-эмиссионном мониторинге, включающих частоту регистрации локационных импульсов в энергетических кластерах и их весовое содержание, а также методики разделения локационных импульсов на кластеры с похожими спектрами. Предложенные параметры позволяют количественно оценивать степень разрушения структурных связей конструкционного материала на всех масштабных уровнях и прогнозировать остаточную прочность изделия. Структурно-феноменологический подход, реализуемый путем разделения всего массива акустико-эмиссионных данных на энергетические кластеры, позволил контролировать степень разрушения структуры материала с применением частоты регистрации и весовое содержание локационных импульсов в кластерах нижнего, среднего и верхнего энергетических уровней. Путем сопоставления событий акустической эмиссии, регистрируемых на стадиях нагружения испытываемых образцов, с кадрами видеосъемки микроисследований накопления повреждений и разрушения структурных связей в пакете однонаправленного ламината установлено соответствие между происходящими разрушениями на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях, генерируемыми при этом акустическими волнами и регистрируемыми преобразователями акустической эмиссии локационными импульсами, их энергетическими параметрами, формой и спектром.

Ключевые слова: однонаправленный ламинат; акустическая эмиссия; локационные импульсы; энергетические кластеры; весовое содержание; частота регистрации; видеосъемка.

STUDY OF THE FRACTURE KINETICS OF A UNIDIRECTIONAL LAMINATE USING ACOUSTIC EMISSION AND VIDEO RECORDING

© Yury G. Matvienko, Igor E. Vasil'ev, Dmitry V. Chernov

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Maly Kharitonyevsky per., d. 4, Moscow, 101990, Russia; *e-mail: vie01@rambler.ru

Received March 19, 2019. Revised July 15, 2019. Accepted August 5, 2019.

The kinetics of fracture of structural bonds in a unidirectional laminate package under the effect of tensile load is studied using acoustic emission (AE) combined with video recording. A correspondence between

the fractures occurred at micro-, meso-, and macroscale levels of the laminate package and the location pulses thus recorded, their energy parameters, shape and spectrum is determined. Data on testing of the new criterion parameters used in acoustic emission monitoring, including the frequency of registration of location pulses in energy clusters and their weight content, as well as the methods providing separation of location pulses into the clusters with similar spectra related to the same or similar types of acoustic emission events are presented. The proposed parameters and structural-phenomenological approach implemented through dividing the entire array of acoustic-emission data into energy clusters make it possible to quantify the degree of destruction of structural bonds of structural material at all scale levels and predict the residual strength of the product. Fusion of the acoustic emission events recorded at different stages of specimen loading and images of video recording of damage accumulation and fracture of the structural bonds in a unidirectional laminate package revealed the a correspondence between the fracture of the composite occurred at micro-, meso- and macro-scale levels, acoustic waves thus generated and location pulses, their energy parameters, shape and spectrum.

Keywords: unidirectional laminate; acoustic emission; location pulses; energy clusters; weight content; frequency of registration; video recording.

Введение

В Институте машиноведения им. А. А. Благонравова РАН на протяжении ряда лет исследуют возможность применения метода акустической эмиссии (АЭ) для количественной оценки процесса накопления повреждений и определения остаточной прочности изделий [1 – 2], в том числе изготовленных из современных типов конструкционных материалов в условиях воздействия различного вида статических [3 – 4] и циклических нагрузок [5 – 6]. Для такой оценки используют структурно-феноменологический подход, позволяющий установить перекрестные связи между процессами накопления повреждений и разрушения структурных связей конструкционного материала на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях и генерируемыми при этом акустическими сигналами — их энергией, формой и спектром.

Современные методики кластерного анализа импульсов АЭ событий [7], реализуемые с применением метода конечных элементов [8 – 9], нейронных сетей [10 – 12], синхронной видеосъемки накопления повреждений на разных структурных уровнях материала [13 – 15], включающие фрактографические исследования разрушений [16], спектральный и вейвлет-анализ распределения плотности энергии спектров [17 – 20], при комплексном использовании дают возможность установить взаимосвязь между процессами накопления повреждений на стадиях разрушения конструкционного материала и генерируемыми при этом импульсами АЭ [7, 21]. Как показал мониторинг образцов и панелей из композитных материалов, в которых характер распространения и затухания акустических волн достаточно похож, при использовании определенных АЭ систем, ПАЭ с одинаковыми амплитудно-частотными характеристиками (АЧХ), цифровых фильтров с заданной полосой пропускания, а также фиксированного уровня порога дискриминации сигналов регистрируемые импульсы, имеющие сходные энергетические параметры, формы и

спектры, могут быть отнесены к близким по природе источникам излучения.

Кластерный анализ и критериальные параметры

Под кластеризацией понимается способ объединения близких по своим характеристикам анализируемых данных в поле выбранных информативных параметров. В основу алгоритма классификации сигналов АЭ положен кластерный подход, позволяющий в поле экспериментально установленных значений параметров (дескрипторов), характеризующих различные акустико-эмиссионные свойства регистрируемых импульсов, проводить их классификацию. Сигналы, схожие друг с другом по ряду заранее выбранных признаков, относят к одному и тому же кластеру. При этом объектом кластеризации являются импульсы, относящиеся к зарегистрированным АЭ событиям, а в качестве меры их схожести применяют установленные при тестировании границы локализации их параметров на графиках дескрипторов. Под термином «дескрипторы» (описатели) применительно к выбранным параметрам регистрируемых импульсов АЭ понимаются идентификаторы, позволяющие в границах заранее установленных параметров распознавать входящие сигналы, помещая их в кластеры, свойственные определенным источникам АЭ.

Для распознавания сигналов АЭ по энергетическим параметрам и форме наиболее информативны максимальная амплитуда импульса (u_m), его относительная энергия (E_n), длительность (t_n), число осцилляций (N_n) от момента пересечения импульсом уровня порога дискриминации (u_{th}) до ухода импульса АЭ под порог, а также комплексные параметры u_m/N_n , N_n/t_n , характеризующие скорость затухания импульса и усредненную частоту осцилляций [3, 4].

Для выбора универсальных критериальных параметров в качестве объектов исследования использовали не только конструкционно-подобные

образцы (КПО) авиационных панелей [1, 2], но и физические модели — хрупкие оксидные тензоиндикаторы, наклеиваемые на поверхность различных конструктивных элементов, имитирующие структуру разрушения сэндвич-панелей и композитов [4], а также насыпной конус стеклогранулята, при формировании которого моделировался процесс усталостного накопления повреждений [22]. На этих физических моделях и образцах, позволяющих создавать широкую вариабельность условий испытаний, видов прикладываемых нагрузок, механизмов разрушения структуры материала, проводили тестирование и отбор наиболее информативных критериальных параметров, отражающих основные тренды и источники накопления повреждений на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях, дающих возможность проводить оценку остаточной прочности, выявлять источники АЭ событий, а также формы и спектры свойственных им локационных импульсов [2, 5, 6].

В процессе разрушения структурных связей конструкционного материала каждый локационный импульс регистрируемого АЭ события отражает энергию, выделяемую при разрыве или повреждении той или иной структурной связи, характеризующую его параметрами, формой и спектром. Для оценки степени таких повреждений локационные импульсы в процессе АЭ мониторинга целесообразно разделять на кластеры нижнего (Н), среднего (С) и верхнего (В) энергетических уровней. При этом градация кластеров по энергетическому параметру составлена таким образом, чтобы формирующие их импульсы отражали процессы разрушения, происходящие в конструкционном материале, на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях. Оценка степени повреждения материала на разных структурных уровнях выполняют исходя из динамики изменения весового содержания локационных импульсов в энергетических кластерах: $W_H = (N_H/N_\Sigma) \times 100\%$, $W_C = (N_C/N_\Sigma) \cdot 100\%$, $W_B = (N_B/N_\Sigma) \times 100\%$, где N_H, N_C, N_B — количество импульсов, накопленных в кластерах Н, С, В; N_Σ — суммарное количество зарегистрированных импульсов АЭ событий.

Алгоритм программного обеспечения включает разделение регистрируемых импульсов АЭ событий на энергетические кластеры в установленных границах параметров $E_n - N_n/t_n$, подсчет частоты их регистрации $\omega_i(\tau)$ каждую секунду мониторинга, дифференциальное распределение весового содержания сигналов по уровню параметра E_n в кластерах Н, С, В и ежесекундное вычисление весового содержания импульсов в энергетических кластерах $W_i(\tau)$.

Границы энергетических кластеров, формируемых импульсами АЭ событий в процессе мо-

нитинга, устанавливают по результатам предварительного тестирования материала изделия, исходя из природы источников излучения импульсов, вида нагружения, типа применяемых преобразователей, настроек АЭ системы, в частности, полосы пропускания цифровых фильтров и уровня порога дискриминации сигналов [1, 2]. Контролируя динамику изменения частоты регистрации и весового содержания локационных импульсов в энергетических кластерах Н, С, В, оценивают степень разрушения материала на разных структурных уровнях и прогнозируют остаточную прочность изделия путем сопоставления с результатами тестовых испытаний образцов материала изделия на разрушение.

При спектральном анализе разделение регистрируемых импульсов на кластеры, в которых сигналы АЭ имеют близкие спектры, относящиеся к аналогичным или близким типам АЭ событий, выполняют на этапе постобработки результатов АЭ мониторинга в поле параметров $\eta - \Delta f$ с использованием коэффициента парциальной плотности энергии $\eta = H_{f_m}/H_{f_R}$, выделяемой на пиковой частоте f_m регистрируемого максимума и частоте резонанса f_R применяемых преобразователей, в полосе пропускания Δf цифрового фильтра АЭ системы [5, 6].

Испытание образцов на растяжение и диагностическое оборудование

В проводимых экспериментах использовали образцы корсетной формы длиной 340 мм, толщиной 0,8 мм, имеющие ширину в области захватов и в центральной зоне 15 мм, изготовленные по технологии автоклавного формования из препрегов однонаправленного ламината, включающего четыре слоя толщиной 180 мкм $[0^\circ]_{4S}$. При формовании образцов в автоклаве в качестве наружного покрытия применяли термостойкую полиэтиленовую пленку, которую впоследствии удаляли с поверхности.

Испытания образцов проводили на электромеханической установке фирмы Shimadzu со скоростью перемещения активной траверсы 10 мкм/с. В процессе испытания регистрировали нагрузку, перемещение актуатора, деформацию в центральной области образца (минимальном сечении) с применением экстензометра с базой измерения 25 мм. В ходе нагружения проводили видеосъемку процесса разрушения структуры наружного слоя ламината, синхронизированную с АЭ мониторингом регистрации локационных импульсов. Образцы испытывали как в условиях непрерывно повышающегося уровня растягивающей нагрузки до разрушения, так и при поэтапном нагружении. На каждом этапе нагружения с применением отражательного микроско-

па Bresser Science MTL-201 (ФРГ), оборудованного видеокамерой TouPCam U3CMOS16000KPA (КНР), исследовали разрушения микроструктуры наружных слоев лицевой и боковой поверхностей в центральной части образца. Такие исследования проводили для четырех стадий нагружения, характеризующихся различной интенсивностью локации АЭ событий, регистрацией импульсов с различными величинами энергетических параметров, формой и спектром, свойственным разрушению пакета ламината на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях. Идентификацию источников АЭ событий, генерирующих локационные импульсы и формирующих энергетические кластеры Н, С, В на стадиях нагружения образцов, осуществляли посредством видеосъемки структуры материала, синхронизированной с АЭ диагностикой, что давало возможность проводить мониторинг развивающихся процессов разрушения, регистрируемых непосредственно при нагружении пакета однонаправленного ламината.

Для сбора и обработки регистрируемых массивов данных применяли восьмиканальную систему A-Line 32D, производства ООО «Интерюнис-ИТ» (РФ), и четырехканальную систему PCI-2 фирмы Mistras (США). Источники АЭ событий регистрировали одновременно резонансными R15-а и широкополосными UT-1000 преобразователями фирмы Mistras (США). В качестве предусилителей регистрируемых сигналов использовали ПАЭФ-014, выпускаемые ООО «Интерюнис-ИТ», и 2-4-6 AST фирмы Mistras.

Перед проведением испытаний определяли оптимальные настройки АЭ системы, включающие: порог дискриминации сигналов АЭ — $u_{th} = 36$ дБ; полосы пропускания цифровых фильтров, установленных для широкополосных ПАЭ № 1, 2 — $\Delta f_p = 50 - 2000$ кГц и № 3, 4 — $\Delta f_p = 30 - 500$ кГц; среднюю групповую скорость цуга интерферирующих акустических волн $V_g = 48$ мм/мкс при максимальном размере локации 240 мм. Исходя из уровня принятого порога дискриминации u_{th} и полосы пропускания цифровых фильтров Δf_p , для локационной группы ПАЭ № 3, 4 устанавливали границы кластеров критериальных параметров для оценки степени повреждения материала в поле дескрипторов $E_n - N_n/t_n$: для кластера Н — $E_n = 55 - 85$ дБ, $N_n/t_n = 10 - 280$ кГц; для кластера С — $E_n = 85 - 115$ дБ, $N_n/t_n = 40 - 240$ кГц; для кластера В — $E_n = 115 - 145$ дБ, $N_n/t_n = 80 - 180$ кГц. Эти границы кластеров отражают процессы, соответствующие разрушению структурных связей композитного материала на микро-, мезо- и макромасштабном уровне.

Результаты мониторинга испытания на растяжение пакета однонаправленного ламината

Рассмотрим результаты испытания образца в условиях непрерывно повышающегося уровня растягивающей нагрузки до момента разрушения слоев ламината. Данные АЭ мониторинга, получаемые с применением широкополосных преобразователей UT-1000 и системы PCI-2, использовали для верификации АЭ событий, сопоставления энергетических и временных параметров, формы и спектра сигналов, регистрируемых преобразователями R15-а.

На рис. 1 показаны результаты мониторинга АЭ событий, зарегистрированных ПАЭ № 3, 4 в течение 415 с испытания при непрерывном повышении уровня растягивающей нагрузки до $P_B = 11\,880$ Н.

На рис. 1, а показана координатная локация АЭ событий, зарегистрированных резонансными преобразователями R15-а в ходе испытаний композитного образца при повышении уровня растягивающей нагрузки до $P_B = 11\,880$ Н. Наибольшая их плотность, достигающая $N_d = 270$ ед./мм, отмечалась в центральной области образца — минимальном сечении, где разрушение структуры ПКМ происходило наиболее интенсивно. Всего в процессе испытаний исследуемого образца на разрушение второй группой ПАЭ (№ 3, 4) было зарегистрировано $(N_{\Sigma})_d = 7522$ АЭ события. Динамика накопления АЭ событий в процессе эксперимента, приведенная на рис. 1, б, характеризуется тангенсом угла наклона кривой накопления событий ($\alpha_i = 1, \dots, 4$), который представляет собой средний уровень активности их регистрации в единицу времени (рис. 1, в). Исходя из угла наклона α , процесс накопления АЭ событий (см. рис. 1, б) может быть разбит на четыре характерные стадии нагружения ($\tau_1 = 65 - 205$ с, $\tau_2 = 205 - 327$ с, $\tau_3 = 327 - 391$ с, $\tau_4 = 391 - 415$ с), каждая из которых отражает степень повреждения и разрушения структурных связей композитного материала на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях. При этом максимальные растягивающие усилия, прикладываемые к образцу, в рассматриваемые интервалы времени достигали: $P_1 = 4900$ Н на 205 с периода τ_1 ; $P_2 = 9100$ Н на 327 с периода τ_2 ; $P_3 = 11\,400$ Н на 391 с периода τ_3 ; $P_4 = 11\,960$ Н на 411 с периода τ_4 , что составляло 41, 77, 96 и 100,7 % от разрушающей нагрузки $P_B = 11\,880$ Н.

На рис. 2 показаны распределение регистрируемых событий АЭ в зоне локации образца, их накопление и активность регистрации в период $\tau_1 = 65 - 205$ с испытания, а также частота регистрации локационных импульсов в кластерах Н и С.

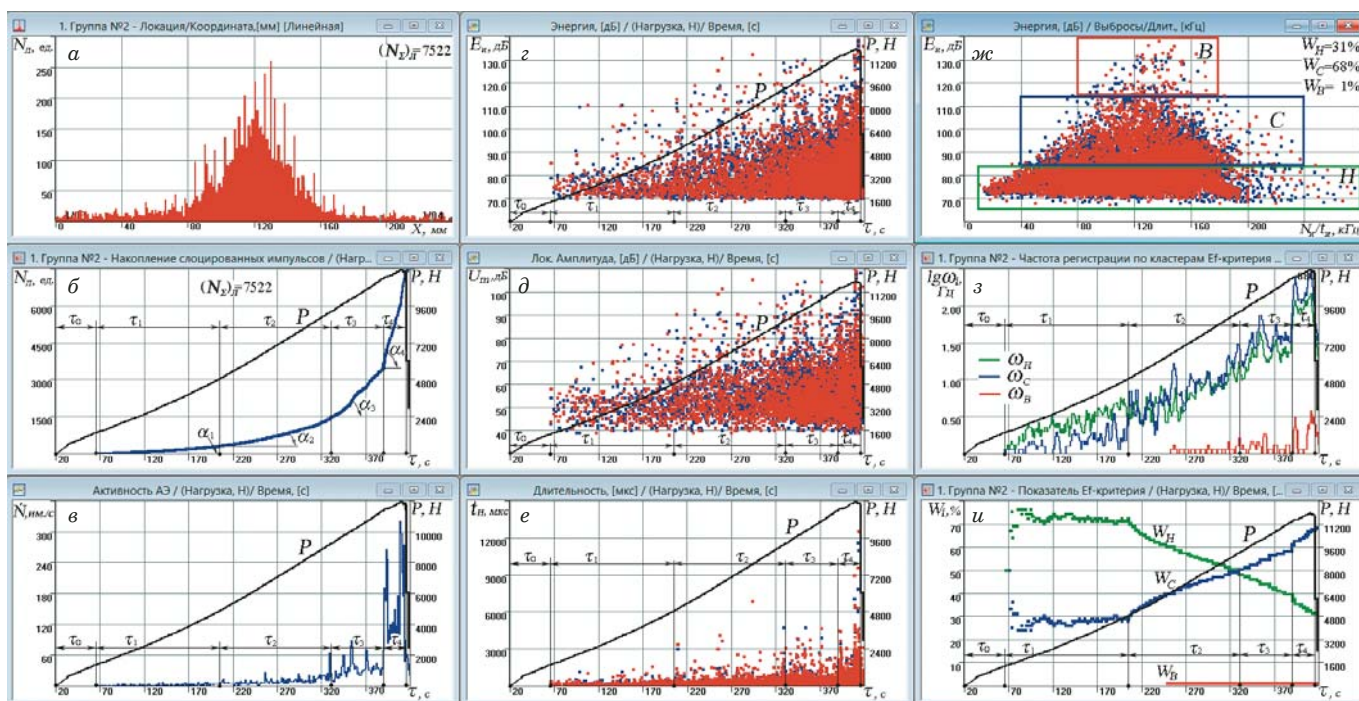


Рис. 1. Результаты АЭ мониторинга образца композитного материала при испытаниях на растяжение, полученные второй локационной группой (ПАЭ № 3 и 4)

Fig. 1. Results of AE monitoring of the unidirectional laminate specimen during tensile tests obtained by the second location group (AET Nos. 3 and 4)

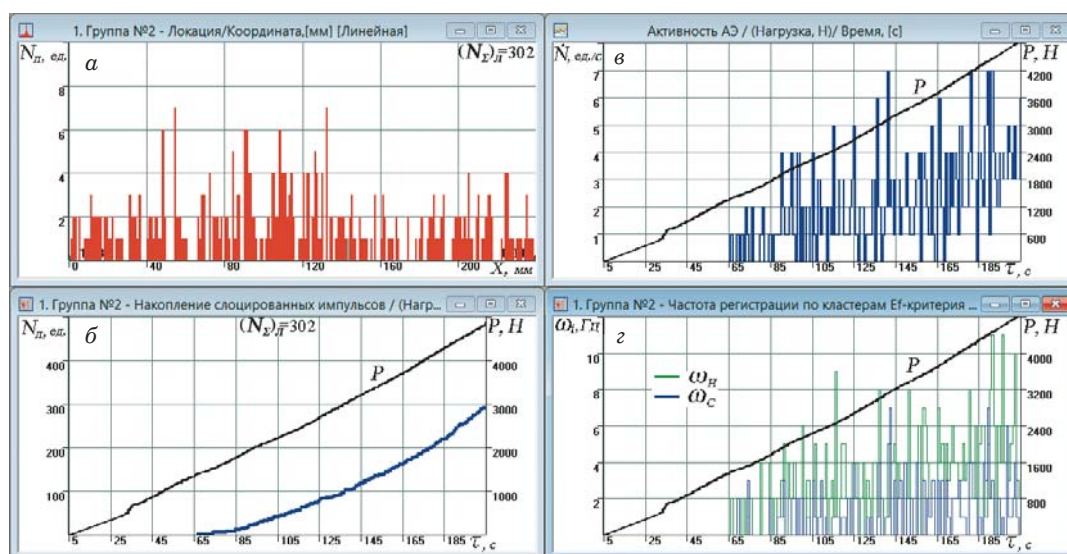


Рис. 2. Распределение АЭ событий в зоне локации (а), график их накопления (б), активность регистрации (в) и частота регистрации импульсов в кластерах Н и С (г) на первой стадии ($\tau_1 = 65 - 205$ с) нагружения при повышении уровня растягивающей деформации от 0,15 до 0,54 % в интервале $\Delta P_1 = 1400 - 4900$ Н

Fig. 2. Distribution of AE events in the zone of location (a), their accumulation (b), registration activity (c) and frequency of pulse registration in clusters H and C (d) at the first loading stage ($\tau_1 = 65 - 205$ sec) with increasing level of tensile deformation from 0.15 to 0.54% in the range $\Delta P_1 = 1400 - 4900$ N

Как следует из рис. 2, а, на первой стадии испытания τ_1 при повышении уровня растягивающей нагрузки в интервале $\Delta P_1 = 1400 - 4900$ Н наблюдалось достаточно равномерное распределение событий АЭ в зоне локации исследуемого

образца, отражающее рассеянное накопление повреждений в структуре композитного материала. Плотность локации событий АЭ колебалась в пределах 1 – 7 ед./мм. Первые локационные импульсы были зарегистрированы на 65 с испыта-

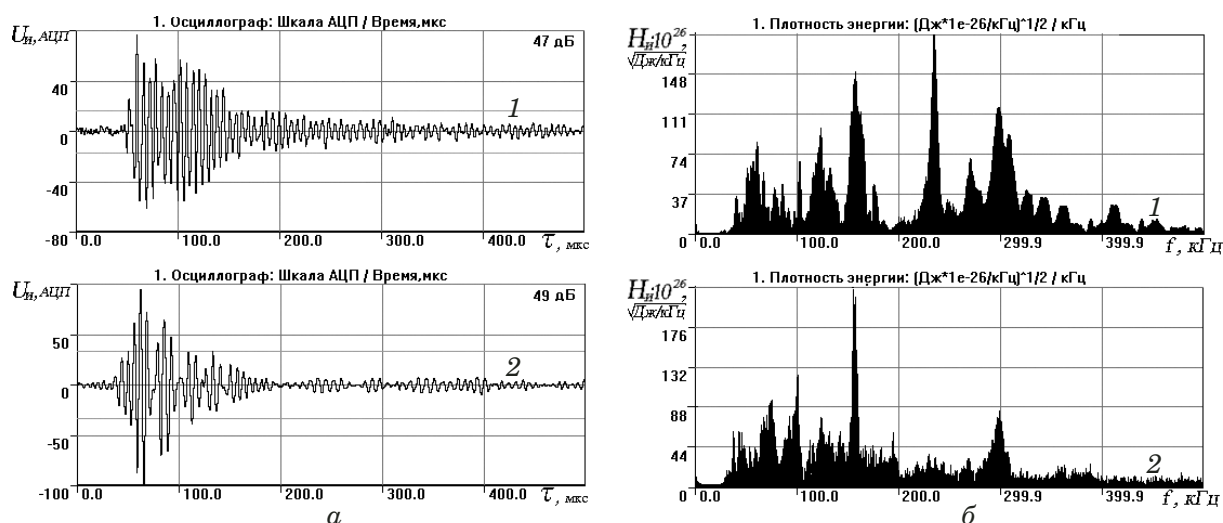


Рис. 3. Типичные формы (а) и спектры (б) импульсов, регистрируемых на первой стадии нагружения ($\tau_1 = 65 - 205$ с) при повышении уровня растягивающей деформации в интервале $\Delta\epsilon_1 = 0,15 - 0,54$ % в результате локального нарушения адгезии связующего на границе скрепления с армирующими волокнами (1) и образования микротрещин в структуре матрицы (2)

Fig. 3. Typical shapes (a) and spectra (b) of the pulses recorded at the first loading stage ($\tau_1 = 65 - 205$ sec) at an increasing level of tensile deformation in the range $\Delta\epsilon_1 = 0.15 - 0.54\%$ resulting from a local violation of binder adhesion at the interface with reinforcing fibers (1) and due to formation of micro-cracks in the matrix structure (2)

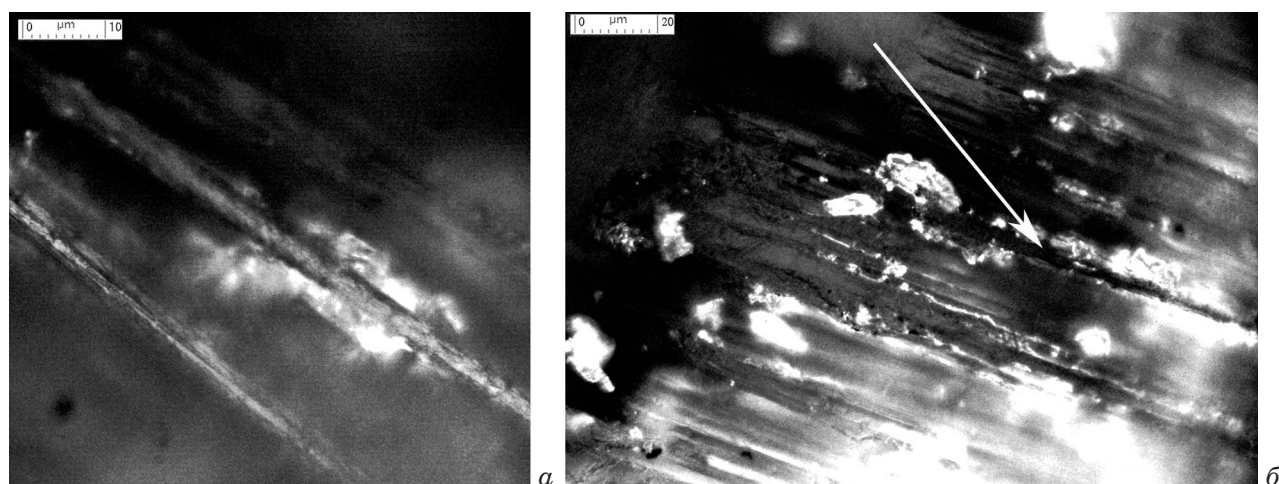


Рис. 4. Виды локального нарушения адгезии связующего на границе скрепления с армирующим волокном при его распрямлении (а) и зарождения первых микротрещин в структуре матрицы (б) на первой стадии нагружения

Fig. 4. Local violation of binder adhesion at the interface with reinforcing fibers (a) and formation of micro-cracks in the matrix structure (b) at the first stage of loading

ния при уровне растягивающей нагрузки свыше 700 Н. Из рис. 2, б и в видно, что в период τ_1 суммарное количество накопленных АЭ событий не превышало $(N_{\Sigma})_1 = 302$ ед., а максимальная активность АЭ изменялась от $\dot{N} = 2$ ед./с в момент начала регистрации событий до $\dot{N} = 10 - 11$ ед./с в конце рассматриваемого интервала (190 – 205 с мониторинга). Средний уровень активности регистрации событий в период $\tau_1 = 65 - 205$ с мониторинга не превышал $\dot{N}_1 = 2,16$ ед./с. Синхронно с активностью АЭ, как следует из сопоставления рис. 2, в и г, изменялась частота регистрации импульсов в энергетических кластерах,

максимальный уровень которой в период τ_1 в нижнем кластере $\omega_H = 13$ Гц практически вдвое превышал частоту регистрации в среднем кластере $\omega_C = 7$ Гц. Поэтому основной массив импульсов составляли сигналы, относящиеся к нижнему энергетическому кластеру, весовое содержание которых, как следует из рис. 1, u, колебалось в пределах $W_H = 70 - 75$ %. Соответственно, изменялось весовое содержание импульсов в кластере С — $W_C = 25 - 30$ % в этот период эксперимента.

На рис. 1, г – е отражена динамика изменения основных параметров регистрируемых им-

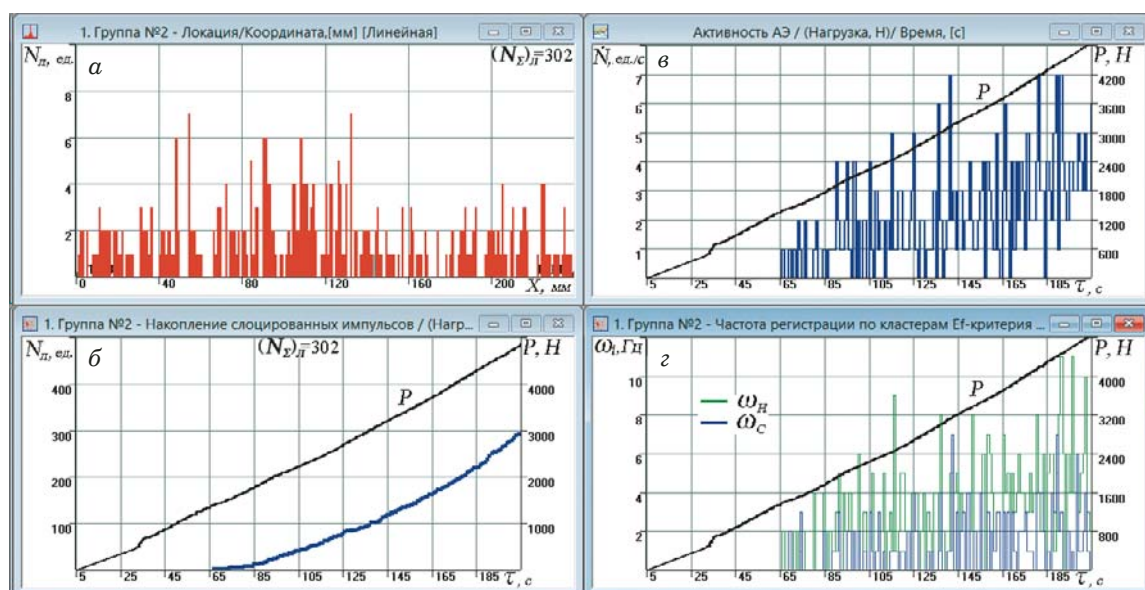


Рис. 5. Распределение АЭ событий в зоне локации (а), график их накопления (б), активность регистрации АЭ событий (в) и частота регистрации импульсов в кластерах Н, С, В (г) на второй стадии нагружения ($t_2 = 205 - 327$ с) при повышении уровня растягивающей деформации от 0,54 до 0,9 % в интервале $\Delta P_2 = 4900 - 9100$ Н

Fig. 5. Distribution of AE events in the zone of location (a), their accumulation (b), registration activity (c) and frequency of pulse registration in clusters L, M, H (d) at the second stage of loading ($t_2 = 205 - 327$ sec) at increasing level of tensile deformation from 0.54 to 0.9% in the range $\Delta P_2 = 4900 - 9100$ N

пульсов в период $t_1 = 65 - 205$ с нагружения при повышении уровня растягивающей деформации от 0,15 до 0,54 % в интервале $\Delta P_1 = 1400 - 4900$ Н. При этом уровни максимальной амплитуды $u_m = 75 - 82$ дБ, относительной энергии $E_{\text{и}} = 105 - 110$ дБ и длительности отдельных импульсов $t_{\text{и}} = 1300 - 1500$ мкс. Основной массив составляли сигналы АЭ с амплитудой $u_m = 40 - 60$ дБ, относительной энергией $E_{\text{и}} = 70 - 90$ дБ и длительностью $t_{\text{и}} \leq 300$ мкс.

На рис. 3 приведены типичные формы и спектры импульсов, регистрируемых в начальный период $t_1 = 65 - 205$ с нагружения образца.

На первой стадии нагружения t_1 основное накопление рассеянных повреждений в пакете ламината от действия растягивающей нагрузки происходит в результате распрямления армирующих волокон, сопровождающегося локальным нарушением адгезии на границе их скрепления со связующим и зарождением микротрещин в структуре матрицы. На рис. 4 показаны моменты локального нарушения адгезии и зарождения первых трещин в слое ламината при повышении уровня растягивающей деформации от 0,15 до 0,54 % при повышении нагрузки от 1400 до 4900 Н, составляющей 41 % от предельного уровня $P_B = 11880$ Н.

Вторая стадия нагружения характеризуется заметным ростом накопления АЭ событий и активности их регистрации, уровень которых, как следует из рис. 1, б, в период $t_2 = 205 - 327$ с мониторинга при повышении растягивающего уси-

лия до $P_2 = 9100$ Н соответственно составил $(N_{\Sigma})_{\text{л}} = 1087$ ед. и $\dot{N}_2 = 8,9$ ед./с, т.е. в четыре раза превысил активность АЭ на первой стадии нагружения. На рис. 5 представлено распределение регистрируемых событий АЭ в зоне локации образца, их накопление и активность регистрации в интервале t_2 , а также частоты регистрации импульсов в кластерах Н, С и В.

Основная локация АЭ событий на второй стадии нагружения наблюдалась в центральной области образца (см. рис. 5, а), где их максимальная плотность достигала $N_{\text{л}} = 34$ ед./мм. Как видно из рис. 5, б, накопление АЭ событий на протяжении всего периода t_2 происходило достаточно равномерно. Максимальная активность их регистрации постепенно возрастала от $\dot{N} = 10 - 15$ ед./с в начале до $\dot{N} = 20 - 24$ ед./с в конце периода t_2 . При этом синхронно изменялась и частота регистрации локационных импульсов в энергетических кластерах, показанная на рис. 5, г. Наибольшую частоту регистрации, достигающую $\omega_C = 15$ Гц, имели локационные импульсы, относящиеся к кластеру С, тогда как частота регистрации низкоэнергетических локационных импульсов в кластере Н не превышала $\omega_H = 12$ Гц (см. рис. 5, г). Наблюдались отдельные высокоэнергетические импульсы, относящиеся к кластеру В. В рассматриваемый период кардинально меняется характер распределения импульсов в энергетических кластерах: резко возрастает накопление локационных импульсов в среднем кластере и синхронно снижается в

нижнем. Если в начальный период второй стадии уровни $W_H = 71\%$ и $W_C = 29\%$, то в конце они приблизились к 50% (см. рис. 1, *u*), т.е. динамика изменения весового содержания локационных импульсов свидетельствует о начале интенсивного разрушения пакета ламината на мезоуровне. Рис. 1, *z* – *e*, отражающие динамику изменения основных параметров регистрируемых импульсов в период τ_2 , также свидетельствуют об этой тенденции. Возрастают максимальный и средний уровни относительной энергии, амплитуды и длительности регистрируемых импульсов. Максимальные значения этих параметров повышаются соответственно до $E_H = 120 - 135$ дБ, $u_m = 90 - 110$ дБ, $t_H = 4000 - 7000$ мкс. При этом основной массив составляют сигналы АЭ с уровнями $u_m = 40 - 80$ дБ, относительной энергии $E_H = 70 - 100$ дБ и длительности $t_H = 100 - 750$ мкс. Наряду с ранее рассмотренными

импульсами 1 и 2 (см. рис. 3) в интервале τ_2 массово регистрировали новые типы импульсов, формы и спектры которых показаны на рис. 6.

Дальнейшее повышение уровня растягивающей деформации ε_1 в центральной зоне образца от $0,54$ до $0,9\%$ на второй стадии нагружения вызвало эволюцию образовавшихся на первой стадии повреждений: их укрупнение и слияние. При этом разрушения ламината возникали уже на мезомасштабном уровне в виде трещин различной направленности в матрицах слоев, отслаивания связующего от армирующих волокон, их разрыва и выдергивания. На рис. 7 представлены типичные повреждения в матрицах слоев ламината при повышении растягивающей деформации до $\varepsilon_1 = 0,9\%$ при нагрузке $P_2 = 9100$ Н, составляющей 77% от предельной $P_B = 11880$ Н.

На третьей стадии нагружения $\tau_3 = 327 - 391$ уровень растягивающего усилия повысился на

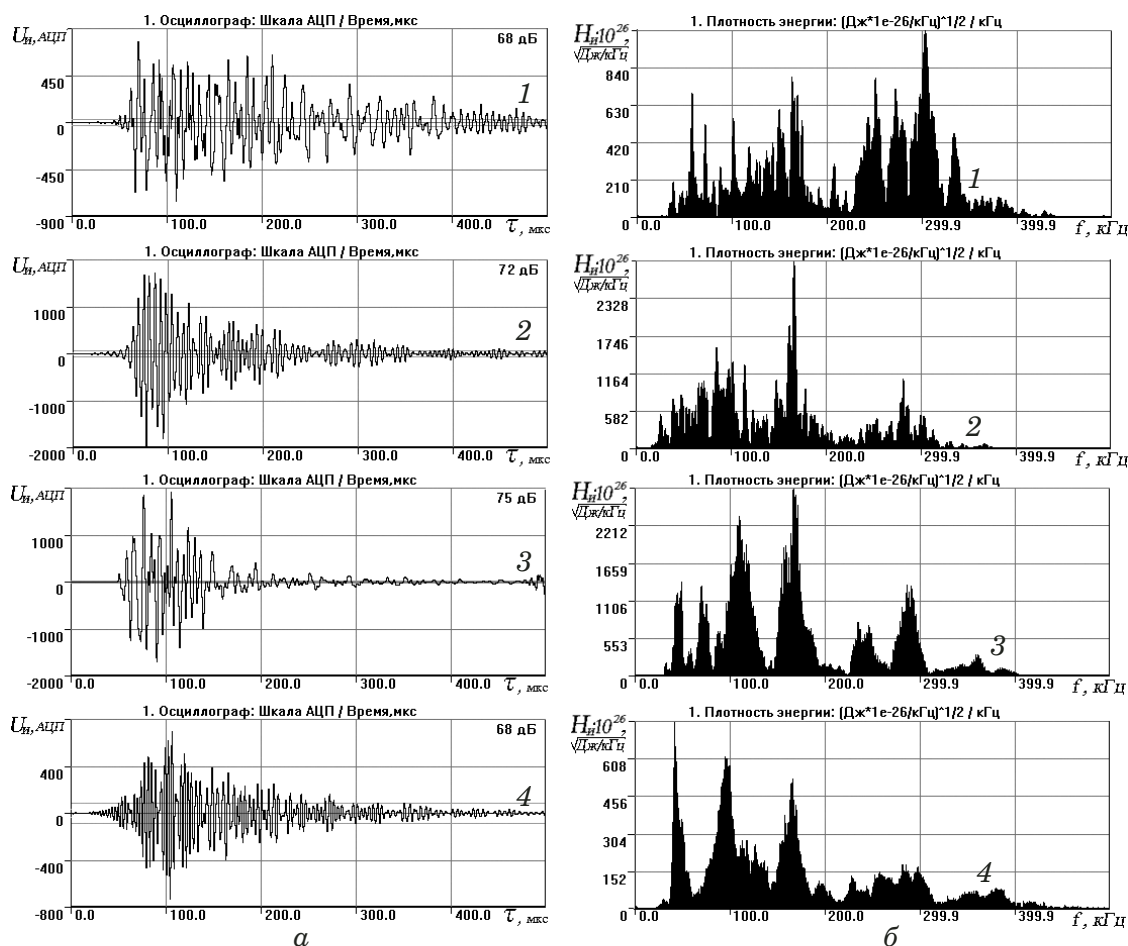


Рис. 6. Типичные формы (*a*) и спектры (*b*) импульсов, регистрируемых на второй стадии нагружения ($\tau_2 = 205 - 327$ с) при повышении уровня растягивающей деформации в интервале $\Delta\varepsilon_1 = 0,54 - 0,9\%$ в результате отслаивания связующего от волокон (1), образования трещин различной направленности в матрицах слоев (2), разрыва армирующих волокон (3) и их выдергивания из связующего (4)

Fig. 6. Typical shapes (*a*) and spectra (*b*) of the location pulses recorded at the second loading stage ($\tau_2 = 205 - 327$ sec) at increasing level of tensile deformation in the range $\Delta\varepsilon_1 = 0.54 - 0.9\%$. Resulting from peeling of the binder from the fibers (1), formation of multi-directional cracks in the matrices of layers (2), breakage of the reinforcing fibers (3), and their pulling out of the binder (4)

$\Delta P = 2300$ Н — до $P_3 = 11\,400$ Н, а длительность нагружения сократилась на $\Delta \tau_3 = 64$ с — по сравнению предыдущим периодом τ_2 практически вдвое. При этом, как следует из рис. 1, б, в, по сравнению с предыдущим периодом накопление АЭ событий испытания возросло более чем в два раза, а средний уровень активности регистрации за период τ_3 повысился в четыре раза и составил $\bar{N}_3 = \text{tg}(\tau_3) = (N_{\Sigma})_3 / \Delta \tau_3 = 2235 / 64 = 34,9$ ед./с.

На рис. 8 приведены графики распределения АЭ событий в зоне локации образца, их накопления, активности регистрации в период τ_3 , а также показана динамика изменения частоты регистрации импульсов в кластерах Н, С и В. Практически 90 % локаций всех АЭ событий регистрировали в центральной области образца, где максимальная их плотность $N_{\text{л}} = 70$ ед./мм (см. рис. 8, а).

Как видно из рис. 8, в, з, активность регистрации АЭ событий и частота регистрации импульсов в энергетических кластерах изменялась в течение периода τ_3 достаточно синхронно. Наибольшую частоту регистрации $\omega_{\text{С}} = 80$ Гц имели импульсы среднего энергетического уровня, вдвое меньшую частоту, не превышающую $\omega_{\text{Н}} = 45$ Гц, — импульсы, относящиеся к кластеру Н. В течение всего периода τ_3 отмечались также сигналы АЭ верхнего энергетического уровня, частота регистрации которых $\omega_{\text{В}} = 1 - 2$ Гц. В интервале τ_3 при повышении уровня наибольших растягивающих деформаций в цен-

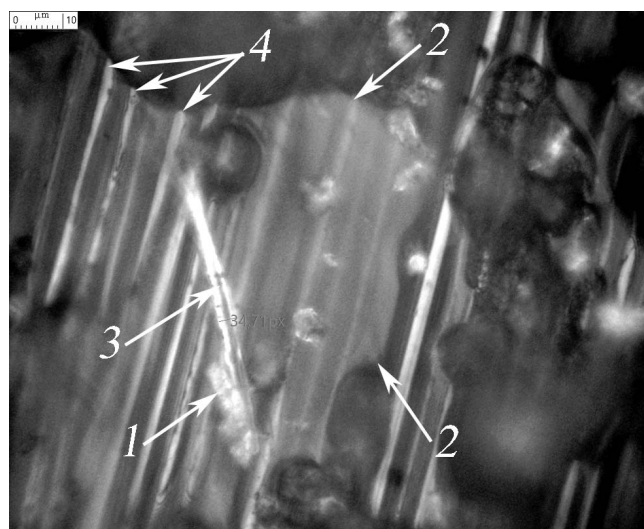


Рис. 7. Типичные повреждения в матрице слоев ламината: отслаивание связующего (1); образование трещин различной направленности (2); выдергивание из связующего армирующих волокон (3) и их разрыв (4) на второй стадии нагружения

Fig. 7. Typical damage to the matrix of the laminate layers: Peeling of the binder (1), formation of multi-directional cracks in the matrix of layers (2), pulling out of the reinforcing fibers from the binder (3) and their breakage (4) at the second stage of loading

тральной области образца до $\varepsilon_1 = 1,09$ % наблюдался стабильный рост весового содержания локационных импульсов в кластере С и синхронное снижение — в кластере Н соответственно до

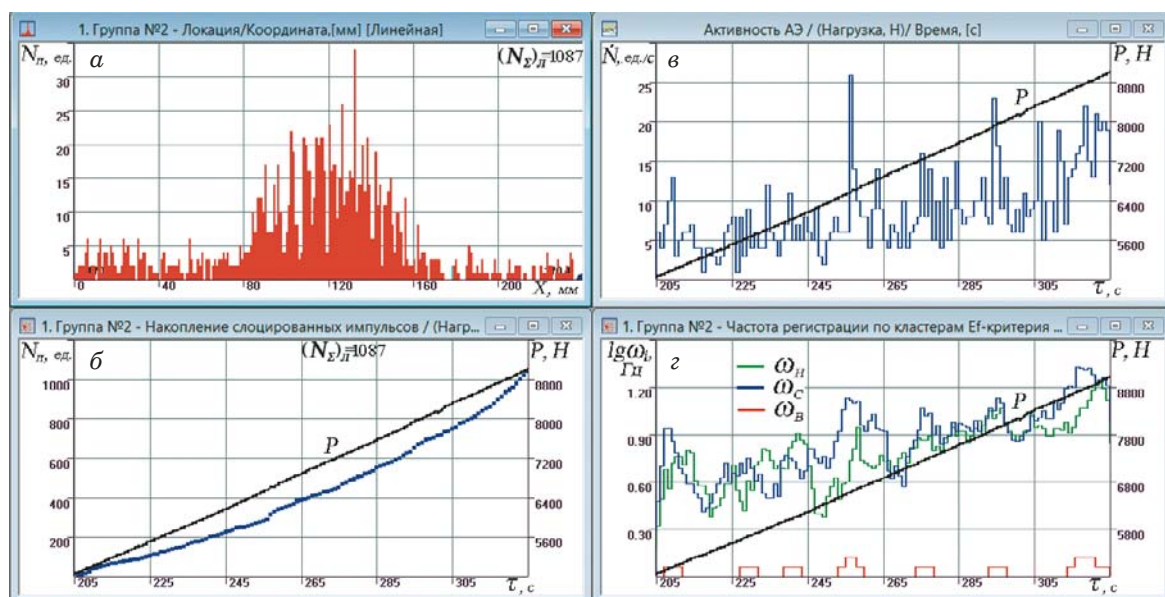


Рис. 8. Распределение АЭ событий в зоне локации (а), график их накопления (б), активность регистрации АЭ событий (в) и частота регистрации импульсов в кластерах Н, С, В (г) на третьей стадии нагружения ($\tau_3 = 327 - 391$ с) при повышении уровня растягивающей деформации от 0,9 до 1,09 % в интервале $\Delta P_3 = 9100 - 11\,400$ Н

Fig. 8. Distribution of AE events in the area of location (a), their accumulation graph (b), activity of registration (c) and frequency of registration of the pulses (d) in clusters L, M, H at the third stage of loading ($\tau_3 = 327 - 391$ sec) at increasing level of tensile deformation from 0.9 to 1.09% in the range $\Delta P_3 = 9100 - 11,400$ N

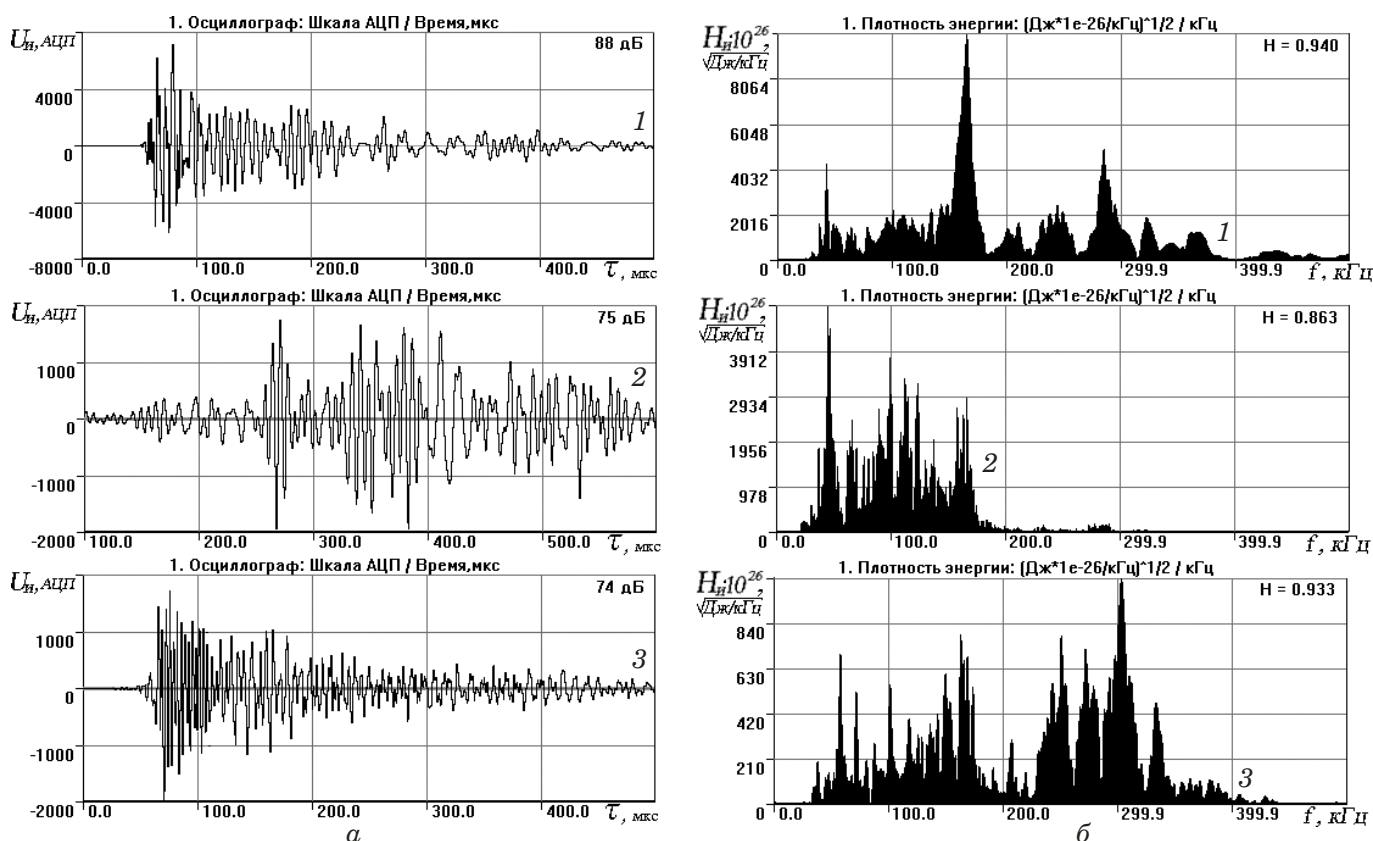


Рис. 9. Формы волн (а) и спектров (б) импульсов, регистрируемые на третьей стадии нагружения ($\tau_3 = 327 - 391$ с) при повышении уровня растягивающей деформации в интервале $\varepsilon_1 = 0,9 - 1,09\%$ в результате массового разрыва волокон (1), их выдергивания из связующего (2) и локального нарушения межслоевой адгезии (3)

Fig. 9. Typical shapes (a) and spectra (b) of the pulses, recorded at the third loading stage ($\tau_3 = 327 - 391$ sec) at increasing level of tensile deformation in the range $\varepsilon_1 = 0.9 - 1.09\%$, as a result of large scale breakage of fibers (1), their pulling out from the binder (2) and local violation of interlayer adhesion (3)

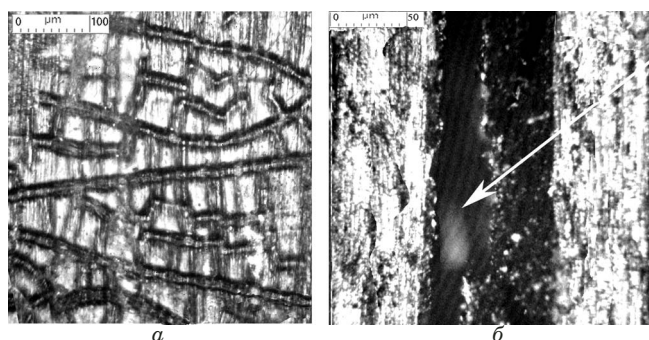


Рис. 10. Виды разрушения на третьей стадии нагружения образца: образование сетки трещин в слоях ламината с массовым разрывом и выдергиванием армирующих волокон (а); локальное нарушение межслоевой адгезии (б)

Fig. 10. Fracture types at the third stage of specimen loading: formation of a net of cracks in the laminate layers with a large scale breakage of reinforcing fibers and their pulling out (a), local violation of interlayer adhesion (b)

уровней $W_C = 60\%$ и $W_H = 39\%$ (см. рис. 1, u). Такая динамика изменения весового содержания импульсов в энергетических кластерах С и Н отражает процесс интенсивного разрушения пакета

та однонаправленного ламината на мезомасштабном уровне.

Из рис. 1, z – e видна динамика изменения основных параметров регистрируемых импульсов в период τ_3 — рост максимальных и средних значений относительной энергии, амплитуды и длительности регистрируемых импульсов. Максимальные значения этих параметров соответственно достигали: $E_n = 130$ дБ; $u_m = 100 - 105$ дБ; $t_n = 5000$ мкс. При этом основной массив составляли импульсы, имеющие максимальную амплитуду $u_m = 50 - 80$ дБ, относительную энергию $E_n = 80 - 100$ дБ и длительность $t_n = 100 - 1500$ мкс.

Наряду с импульсами АЭ, регистрируемыми на предыдущих стадиях нагружения образца (см. рис. 3 и 6), на третьей стадии мониторинга наблюдали новые типы локационных импульсов, энергетические параметры, формы и спектры которых (рис. 9) свидетельствуют о переходе разрушений в пакете ламината от мезо- к макромасштабному уровню.

Полученные повреждения структуры слоев ламината на предыдущих стадиях нагружения при повышении растягивающей нагрузки

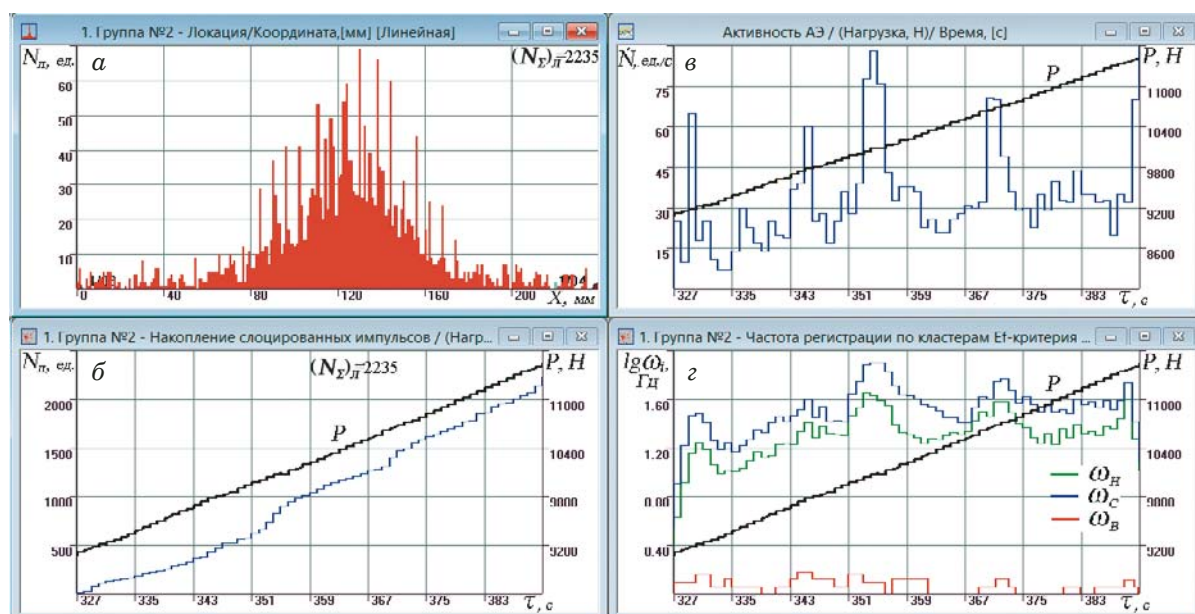


Рис. 11. Распределение АЭ событий в зоне локации образца (а), график их накопления (б), активность регистрации (в) и частота регистрации импульсов в кластерах Н, С и В (г) на четвертой стадии ($\tau_4 = 391 - 415$ с) нагружения при повышении растягивающей деформации от 1,09 до 1,19 % в интервале $\Delta P_4 = 11\,400 - 11\,960$ Н

Fig. 11. Distribution of AE events in the zone of location (a), their accumulation (b), registration activity (c) and frequency of pulse registration in clusters L, M, H (d) at the fourth loading stage ($\tau_4 = 391 - 415$ sec) at increasing level of tensile deformation from 1.09 to 1.19% in the range $\Delta P_4 = 11,400 - 11,960$ N

в период τ_3 привели к возникновению разрушений на всех структурных уровнях в виде образования сетки трещин в слоях ламината, массовому разрыву и выдергиванию волокон, локальному нарушению межслоевой адгезии. На рис. 10 представлены типичные виды разрушения структуры композита на третьей стадии нагружения образца.

На последней стадии нагружения в период $\tau_4 = 391 - 415$ с испытания при повышении усилия до предельной нагрузки $P_v = 11\,880$ Н накопление АЭ событий и активность их регистрации достигли своего максимума и соответственно составляли: $(N_{\Sigma})_4 = 3948$ ед. и $\dot{N}_4 = \text{tg}(\alpha_4) = (N_{\Sigma})_4 / \Delta \tau_4 = 3948 / 24 = 164,5$ ед./с (см. рис. 1, б, в). На рис. 11 показано распределение регистрируемых событий АЭ в зоне локации образца, их накопление и активность регистрации в период τ_4 , а также частота регистрации импульсов в кластерах Н, С и В.

Всего в период $\tau_4 = 391 - 415$ с испытания при повышении уровня растягивающей деформации до $\varepsilon_1 = 1,19$ % при $P_v = 11\,880$ Н слоицировано $(N_{\Sigma})_4 = 3948$ событий АЭ. Приведенная на рис. 11, а картина их распределения свидетельствует о том, что более 90 % локаций всех событий АЭ происходило в центральной области образца, где максимальная плотность событий достигала $N_{\Sigma} = 180$ ед./мм. Кривая накопления АЭ событий на рис. 11, б может быть разбита на три линейных участка (391 – 396 с; 396 – 409 с и

409 – 415 с), на которых активность регистрации АЭ событий заметно отличалась. Максимальную активность АЭ N , равную 260 ед./с и 320 ед./с, регистрировали соответственно в первый и третий периоды четвертой стадии нагружения. Синхронно изменялась и частота регистрации локационных импульсов в энергетических кластерах Н, С и В (см. рис. 11, г). В период 409 – 415 с нагружения при повышении уровня наибольших растягивающих деформаций до $\varepsilon_1 = 1,19$ % частота регистрации импульсов в энергетических кластерах достигала максимальных значений: $\omega_H = 112$ Гц; $\omega_C = 324$ Гц; $\omega_B = 5$ Гц. В результате этого в момент потери образцом несущей способности на 415 с испытания весовое содержание импульсов в кластере С повысилось до $W_C = 70$ %, а в кластере Н снизилось до $W_C = 29$ % (см. рис. 1, u). Несмотря на рост частоты регистрации высокоэнергетических сигналов до $\omega_B = 5$ Гц, весовое содержание накопленных импульсов в кластере В не превышало $W_B = 1$ %.

Рис. 1, г – е, отражают динамику изменения основных параметров регистрируемых импульсов в последний период $\Delta \tau_4 = 409 - 415$ с нагружения образца — резко возрастали максимальный и средний уровни относительной энергии, амплитуды и длительности сигналов АЭ. Максимальные значения этих параметров в отдельных высокоэнергетических импульсах соответственно достигали $E_{\text{и}} = 135 - 145$ дБ, $u_m = 100 - 110$ дБ, $t_{\text{и}} = 9000 - 13\,000$ мкс. Основным массив сигналов

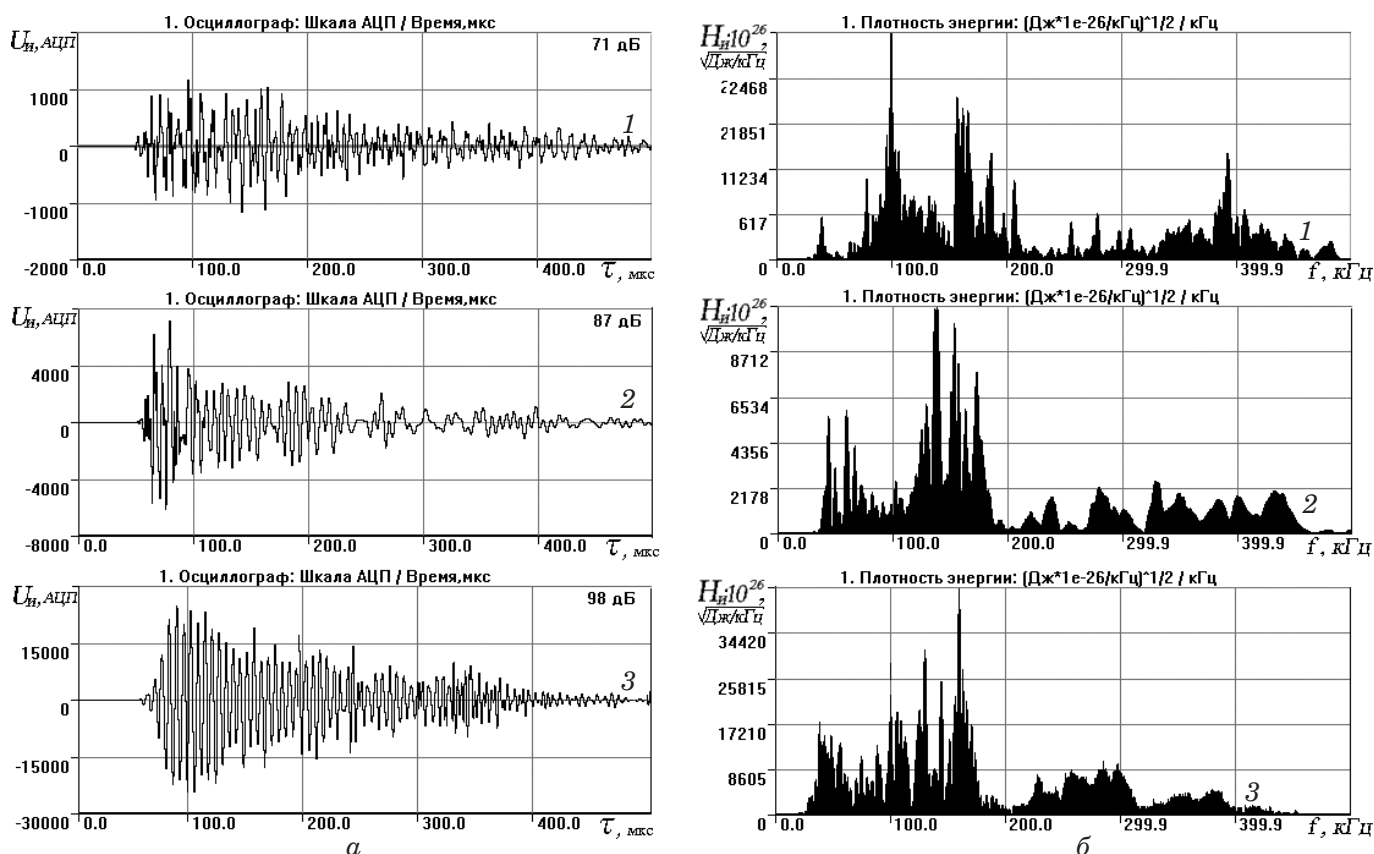


Рис. 12. Формы (а) и спектры (б) импульсов АЭ, регистрируемых на четвертой стадии нагружения ($\tau_4 = 409 - 415$ с) при повышении уровня растягивающей деформации от 1,09 до 1,19 %, генерируемых процессами макромасштабного разрушения в результате расслоения пакета ламината (1), образования магистральных трещин (2) и разрыва слоев (3)

Fig. 12. Typical shapes (a) and spectra (b) of AE pulses recorded at the fourth loading stage ($\tau_4 = 409 - 415$ sec) at increasing level of tensile deformation in the range $\Delta \varepsilon_1 = 1.09 - 1.19\%$ attributed to the processes of macro-scale fracture due to delamination of the package (1), formation the main cracks (2) and breakage of the layers (3)

АЭ имел следующие параметры: $u_m = 40 - 90$ дБ, $E_n = 70 - 120$ дБ, $t_n = 100 - 5000$ мкс. Наряду с импульсами, регистрируемыми на предыдущих стадиях нагружения, в заключительный период $\Delta \tau_4 = 409 - 415$ с нагружения отмечали новые типы локационных импульсов, формы и спектры которых приведены на рис. 12.

На рис. 13 представлена картина разрушения пакета ламината по толщине образца, зарегистрированная на 415 с испытания при повышении уровня растягивающей деформации до $\varepsilon_1 = 1,19\%$ при $P_b = 11\,880$ Н. Разрушение сопровождается межслоевым расслаиванием (1), образованием магистральных трещин (2), проходящих по всей толщине слоев, и их разрывом (3).

В заключение анализа АЭ данных разделим все зарегистрированные на стадиях нагружения образца локационные импульсы на кластеры, сигналы в которых имеют похожие спектры распределения плотности энергии и относятся к аналогичным или близким по природе источников АЭ событиям. Разделение проведем в поле параметров $\eta - \Delta f$, где коэффициент парциальной плотности энергии $\eta = H_{fm}/H_{fr}$, отражает соотно-

шение пиковой плотности энергии H_{fm} , регистрируемой на частоте f_m , к плотности энергии H_{fr} , выделяемой на резонансной частоте $f_R = 160$ кГц применяемых преобразователей R15-а в полосе пропускания $\Delta f = 30 - 500$ кГц цифрового фильтра АЭ системы A-Line 32D. На рис. 14 показаны сформировавшиеся в поле дескрипторов $\eta - \Delta f$ кластеры I – V локационных импульсов, характерные для определенных типов источников АЭ сигналов.

Эти кластеры отражают характерные области частот спектра, на которых выделяется максимум энергии регистрируемых импульсов. Коэффициент парциальной энергии $\eta \leq 1$ свидетельствует о том, что максимальное значение выделяемой энергии происходит на резонансной частоте применяемых ПАЭ. При $\eta > 1$ пиковая частота, на которой регистрируется максимум энергии спектра, отличается от резонансной. Уровень парциального коэффициента показывает, во сколько раз энергия, выделяемая на пиковой частоте регистрируемого импульса, превышает энергию, выделяемую на резонансной частоте применяемого преобразователя АЭ.

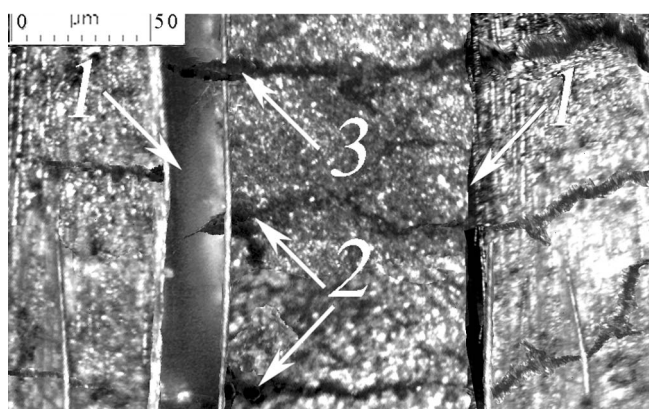


Рис. 13. Картина разрушения пакета ламината, зарегистрированная на 415 с испытания при повышении уровня растягивающей деформации до $\varepsilon_1 = 1,19\%$ при $P_B = 11\,880$ Н, сопровождающегося межслоевым расслаиванием (1), образованием магистральных трещин (2) и разрывом слоев (3)

Fig. 13. The pattern of the laminate package fracture registered at 415 s of testing at increasing level of tensile deformation up to $\varepsilon_1 = 1.19\%$ at $P_H = 11\,880$ N, accompanied by delamination of the package (1), formation the main cracks (2) and breakage of the layers (3)

Кластер I включает импульсы, генерируемые при вытягивании образца из захватов нагружающего стенда и вырывании волокон из связующего. Кластер II характерен для сигналов, возникающих в процессе нарушения адгезии клеевого соединения и расслаивания пакета ламината на стадиях $\tau_3, \dots, \tau_4$ нагружения образца. К кластеру III относятся импульсы, возникающие при образовании трещин в пакете ламината, разрыве волокон, образовании магистральных трещин и разрыве слоев. Кластер IV включает импульсы, генерируемые на стадии τ_1 нагружения образца в результате распрямления армирующих волокон и локального нарушения адгезии на границе их скрепления со связующим. Кластер V характерен для сигналов, возникающих при отслаивании связующего от армирующих волокон на стадиях $\tau_2, \dots, \tau_4$ нагружения образца.

Необходимо отметить, что разделение на этапе постобработки зарегистрированного в ходе АЭ мониторинга массива локационных импульсов на характерные для выделенных источников сигналов кластеры было получено при использовании преобразователей R15-а с резонансной частотой $f_R = 160$ кГц при полосе пропускания цифрового фильтра $\Delta f = 30 - 500$ кГц с использованием системы A-Line 32D. При использовании ПАЭ с иной резонансной частотой и (или) полосой Δf пропускания цифрового фильтра границы кластеров выделенных источников сигналов и помех в поле дескрипторов $\eta - f$ могут заметно отличаться от приведенных на рис. 14, так же как формы и спектры импульсов, зарегистриро-

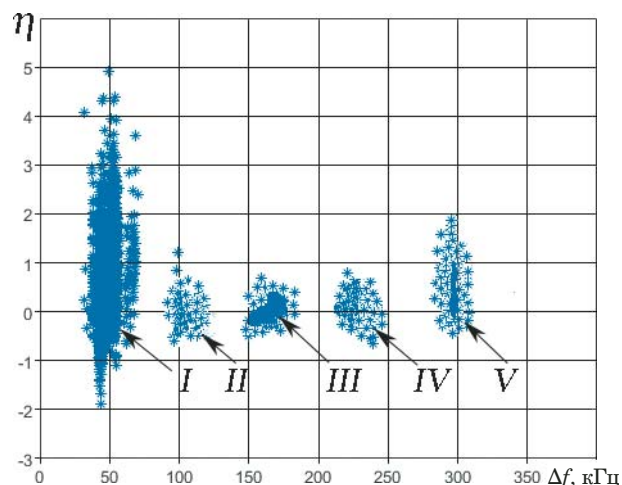


Рис. 14. Кластеры I – V локационных импульсов, зарегистрированных в процессе разрушения пакета однонаправленного ламината, в поле параметров $\eta - \Delta f$

Fig. 14. Clusters I – V of all location pulses registered during fracture of the unidirectional laminate package in the field of parameters $\eta - \Delta f$

ванные с применением резонансных преобразователей R15-а при полосе пропускания цифрового фильтра АЭ системы $\Delta f = 30 - 500$ кГц и показанные на рис. 3, 6, 9 и 12. Такая зависимость подтверждена результатами АЭ мониторинга, полученными с применением широкополосных преобразователей UT-1000 (ПАЭ № 1, 2), усилителей 2-4-6 AST, цифрового фильтра с полосой пропускания сигналов $\Delta f = 50 - 2000$ кГц и системы сбора и обработки АЭ данных PCI-2, использованной для верификации результатов проводимых исследований. На рис. 15 показаны типичные формы и спектры локационных импульсов, регистрируемых широкополосными преобразователями UT-1000 на разных стадиях нагружения образца.

Сравнительный анализ импульсов, генерируемых одними и теми же источниками излучения, показал, что формы, спектры и энергетические параметры сигналов АЭ существенным образом зависят от амплитудно-частотной характеристики преобразователя, полосы пропускания цифровых фильтров, акустического канала, в том числе удаленности ПАЭ от источника АЭ событий, их энергии, установленного порога дискриминации сигналов u_{th} , а также от частоты дискретизации АЭ системы.

Обсуждение результатов

Применение АЭ диагностики и синхронной видеорегистрации при испытаниях композитных образцов на растяжение позволило осуществить поэтапный мониторинг процесса накопления повреждений в структуре однонаправленного ламината и идентифицировать локационные импуль-

Параметры стадий нагружения образца, регистрируемых событий и импульсов АЭ

Parameters of the stages of the specimen loading, recorded events and AE pulses

Параметр	Стадии i			
	1	2	3	4
τ , с	65 – 205	205 – 327	327 – 391	391 – 415
P_i/P_B , %	11,7 – 41	41 – 77	77 – 96	96 – 100,7
ε_1 , %	0,15 – 0,54	0,54 – 0,9	0,9 – 1,09	1,09 – 1,19
N_Σ , ед.	302	1087	2235	3948
$\dot{N}$, ед./с	2,14	8,9	34,9	164,5
ω_H , Гц	13	12	45	112
ω_C , Гц	7	15	80	324
ω_B , Гц	—	—	1 – 2	5
W_H , %	75 – 70	71 – 50	50 – 39	39 – 29
W_C , %	25 – 30	29 – 50	50 – 60	60 – 70
W_B , %	—	—	1	1
E_n , дБ	70 – 90	70 – 100	80 – 110	80 – 120
u_m , дБ	40 – 60	40 – 80	50 – 85	50 – 90
t_n , с	50 – 300	100 – 750	100 – 1500	100 – 5000
Кластеры спектров	III, IV	I, ..., IV	I, ..., V	I, ..., V

сы, характерные для процессов разрушения пакета однонаправленного ламината $[0^\circ]_{4S}$ на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях. Процесс накопления повреждений и разрушения структуры ПКМ при испытании образцов однонаправленного ламината на растяжение был разделен на четыре характерные стадии ($\tau_1, \dots, \tau_4$), каждая из которых отражает степень повреждения и разрушения структурных связей в пакете однонаправленного ламината на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях. Исходя из полученных экспериментальных данных, в таблице приведены значения параметров для выделенных стадий накопления повреждений и разрушения пакета однонаправленного ламината от действия растягивающей деформации — весовое и частотное распределение локационных импульсов в энергетических кластерах, их основные энергетические и временные характеристики, а также кластерное разделение сигналов по спектральной плотности энергии.

Как следует из анализа результатов АЭ мониторинга разрушения однонаправленного ламината, наиболее информативными параметрами, позволяющими получить наглядное представление о накоплении повреждений в пакете ламината на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях, являются частота регистрации ω_i и весового содержания W_i локационных импульсов в энергетических кластерах H, C, B. Динамика изменения этих параметров, показанная на рис. 1, 3, 4, наглядно отражает тренды накопления повреждений и дает представление об интенсивности

происходящих разрушений в пакете однонаправленного ламината на всех структурных уровнях.

На фотоизображениях видеосъемки разрушений композитного материала, приведенных на рис. 4, 7, 9, 13, отражены типичные моменты повреждений структурных связей однонаправленного ламината на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях, возникающие на стадиях $\tau_1, \dots, \tau_4$ нагружения образца. Мониторинг процесса накопления повреждений и разрушения структуры ПКМ с применением синхронной видео- и акустико-эмиссионной регистрации АЭ событий дал возможность выявить основные типы разрушения структуры в пакете ламината на выделенных стадиях нагружения образца и идентифицировать генерируемые при этом локационные импульсы, их энергетические и временные параметры, форму и спектр. В ходе повышения уровня растягивающей деформации на стадиях $\tau_1, \dots, \tau_4$ нагружения образца регистрировали следующие типы локационных импульсов.

1. Сигналы, относящиеся к нижнему энергетическому кластеру H, соответствующие разрушению структурных связей на макромасштабном уровне. Они возникают в результате процесса локального отслаивания связующего и образования микротрещин в хрупкой структуре матрицы слоев вследствие распрямления армирующих волокон на первой стадии нагружения образца ($\tau_1 = 65 - 205$ с) при превышении уровня наибольших деформаций в зоне минимального сечения образца $\varepsilon_1 = 0,15$ %.

2. Сигналы, относящиеся к среднему энергетическому кластеру С, на мезомасштабном уровне, генерируемые процессами образования трещин различной направленности в матрицах слоев ламината в результате отслаивания связующего от армирующих волокон, а также их разрыва и выдергивания. Наибольшую активность сигналов второго типа регистрировали на стадиях $\tau_2, \dots, \tau_4$ при превышении уровня наибольших деформаций в области центрального выреза $\varepsilon_1 = 0,54\%$.

3. Сигналы, относящиеся к верхнему энергетическому кластеру В, соответствующие разрушению структурных связей при макромасштабных разрушениях композитного материала в виде массового разрыва армирующих волокон и их выдергивания, расслаивания пакета ламината, образования магистральных трещин и разрыва слоев. Такие импульсы регистрировали на последних стадиях нагружения образца τ_3, τ_4 при превышении уровня растягивающей деформации $\varepsilon_1 = 0,9\%$. При этом их весовое содержание $W_B \leq 1\%$, а частота регистрации $\omega_B \leq 5$ Гц, что было обусловлено низкой скоростью нагружения образцов, не превышающей 10 мкм/с.

Заключение

Использование разработанных критериальных параметров, методик кластерного и спектрального анализа при акустико-эмиссионной диагностике, осуществляемого синхронно с видеосъемкой накопления повреждений в материале образца при растяжении позволило установить перекрестные связи между процессом разрушения структурных связей в пакете однонаправленного ламината на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях, генерируемыми при этом акустическими волнами и регистрируемыми преобразователями АЭ локационными импульсами: их энергией, формой и спектром.

Сопоставление АЭ событий, регистрируемых на стадиях нагружения испытываемого образца, с кадрами видеосъемки и микроструктурными измерениями позволило связать частоту регистрации и весовое накопление локационных импульсов в нижнем, среднем и верхнем энергетических кластерах с происходящими разрушениями пакета однонаправленного ламината на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях. Анализ энергетических параметров, формы и спектров локационных импульсов, регистрируемых на стадиях нагружения исследуемых образцов, дал возможность выявить характерные типы сигналов АЭ, генерируемых при отслаивании связующего от армирующих волокон, образовании трещин в матрицах слоев, разрыве волокон, их выдергивании из связующего, расслаивании пакета ламината, образовании магистральных трещин и разрыве слоев.

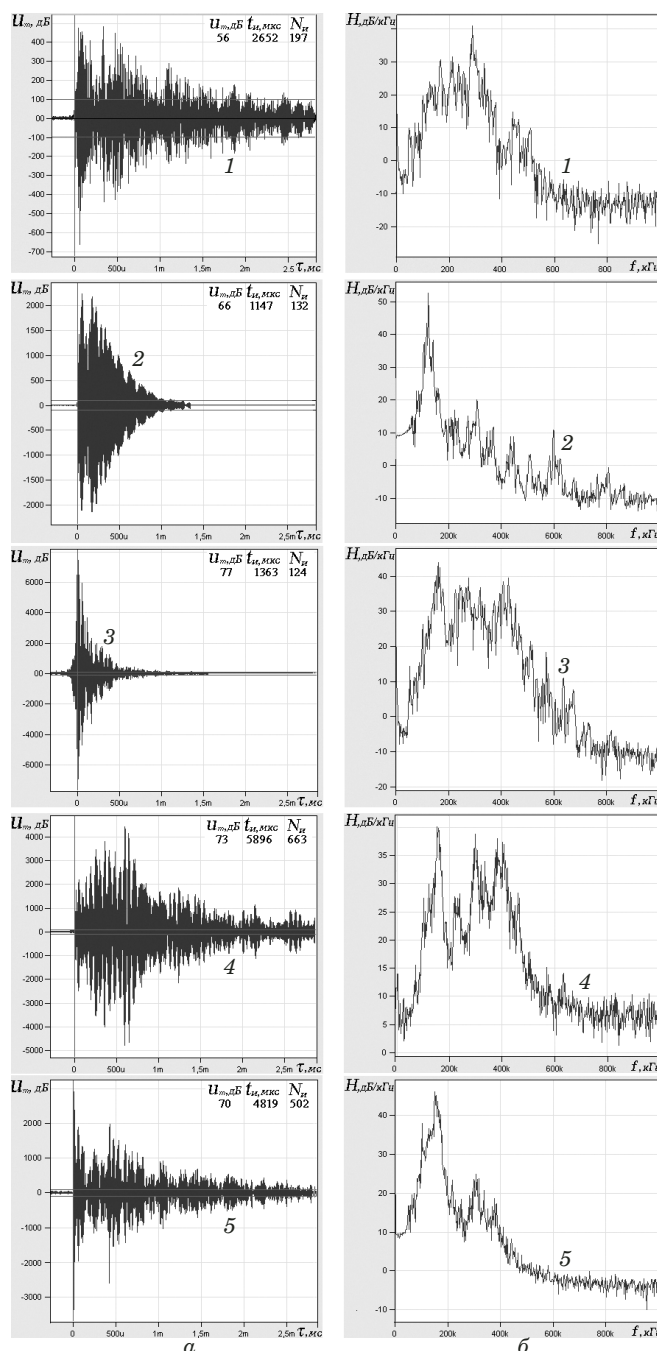


Рис. 15. Формы (а) и спектры (б) локационных импульсов, регистрируемых преобразователями UT-1000 на стадиях нагружения образца, генерируемых процессами отделения связующего (1) от волокон, образования трещин в матрицах слоев (2), разрыва волокон (3), их вырывания из связующего (4), межслоевого расслаивания (5)

Fig. 15. The shapes (a) and spectra (b) of the location pulses recorded by the UT-1000 transducers at the stages of specimen loading, attributed to binder peeling from the fibers (1), formation of cracks in the matrix of layers (2), breakage of the fibers (3), their pulling out from the binder (4), and interlayer delamination (5)

ната, образовании магистральных трещин и разрыве слоев.

Весовые характеристики W_i регистрации импульсов АЭ в кластерах нижнего, среднего и

верхнего энергетических уровней дают информацию о процессе накопления повреждений на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях, а частотные параметры ω_i отражают степень воздействия прикладываемой нагрузки на процесс повреждения и разрушения структурных связей конструкционного материала. Комплексное использование частотных ω_i и весовых W_i параметров регистрации локационных импульсов в энергетических кластерах Н, С и В при АЭ диагностике исследуемых элементов конструкций позволяет в режиме реального времени получить более информативную картину накопления повреждения и разрушения конструкционного материала на всех структурных уровнях, а следовательно, повысить достоверность оценки остаточной прочности изделия.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00351).

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы прочности, техногенной безопасности и конструкционного материаловедения / Под ред. Н. А. Махутова, Ю. Г. Матвиенко, А. Н. Романова. — М.: ЛЕНАНД, 2018. — 720 с.
2. Матвиенко Ю. Г., Васильев И. Е., Чернов Д. В., Иванов В. И., Елизаров С. В. Критериальные параметры для оценки степени деградации композитных материалов при акустико-эмиссионном мониторинге изделий / Дефектоскопия. 2018. № 12. С. 3 – 11.
3. Матвиенко Ю. Г., Васильев И. Е., Иванов В. И., Елизаров С. В. Акустико-эмиссионная диагностика процесса разрушения структуры композита при растягивающих, сжимающих и циклических нагрузках / Дефектоскопия. 2016. № 8. С. 30 – 45.
4. Васильев И. Е., Матвиенко Ю. Г., Панков А. В., Калинин А. Г. Применение методики ранней диагностики повреждений при исследовании авиационной панели / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 40 – 56.
5. Матвиенко Ю. Г., Васильев И. Е., Чернов Д. В. Диагностика разрушений и повреждений акустико-эмиссионным методом / Приводы и компоненты машин. 2018. № 5. С. 13 – 18.
6. Матвиенко Ю. Г., Васильев И. Е., Чернов Д. В., Панков В. А. Акустико-эмиссионный мониторинг процесса повреждения опорной стойки в условиях циклического нагружения / Дефектоскопия. 2019. № 8. С. 24 – 33.
7. Saeedifar Milad, Najafabadi Mehdi Ahmadi, Zarouchas Dimitrios, Toudeshky Hossein Hosseini, Jalalvand Meisam. Clustering of interlaminar and intralaminar damages in laminated composites under indentation loading using Acoustic Emission / Composites Part B. 2018. Vol. 144. P. 206 – 219.
8. Sause M. G. R. Modeling of acoustic emission sources in fiber reinforced composites / Progress in acoustic emission XVIII. JSNDI-23 & III AE. Kyoto. 2016. P. 305 – 310.
9. Pashmforoush F., Khamedi R., Fotouhi M., Hajikhani M., Ahmadi M. Damage classification of sandwich composites using acoustic emission technique and k-means genetic algorithm / J. Nondestr. Eval. 2014. Vol. 33. № 4. P. 481 – 492.
10. Hill E. K., Foti C. J., Leung N. Y., Palacios A. E. Neural network burst prediction in tall graphite — epoxy vessels from acoustic emission data / Journal of Acoustic Emission. 2012. Vol. 30. P. 167 – 179.

11. Mahil C., Loo Ch., Sasikumar T., Suresh S. Analysis of failure mode and fracture behavior by using acoustic parameter and artificial neural network / Engineering Research Express. 2019. P. 1 – 15.
12. Crivelli D., Guagliano M., Monici A. Development of an artificial neural network processing technique for the analysis of damage evolution in pultruded composites with acoustic emission. Composite Part B: Engineering. 2014. Vol. 56. January. P. 948 – 959.
13. Li L., Lomov S. V., Yan X. Correlation of acoustic emission with optically observed damage in a glass epoxy woven laminate under tensile loading / Composite Structure. 2015. Vol. 123. P. 45 – 53.
14. Saravanakumar K., Arumugam V. Effect of milled glass fibers on quasi-static indentation and tensile behavior of tapered laminates under acoustic emission monitoring / Engineering Fracture Mechanics. 2018. Vol. 201. P. 36 – 46.
15. Abderrahim El Mahi, Hajer Daoud, Jean-Luc Rebiere, Isabelle Gimenez, Mohamed Taktak and Mohamed Haddar. Damage mechanisms characterization of flax fibers-reinforced composites with interleaved natural viscoelastic layer using acoustic emission analysis / Journal of Composite Materials. Review. 2019. Vol. 0(0). P. 1 – 15.
16. Mahmoud R. Abusrea, Seung-Wook Han, Kazuo Arakawa, Nak-Sam Choi. Bending strength of CFRP laminated adhesive joints fabricated by vacuum-assisted resin transfer molding / Composites Part B. 2019. Vol. 156. P. 8 – 16.
17. Степанова Л. Н., Батаев В. А., Чернова В. В. Исследование разрушения образцов из углепластика при статическом нагружении с использованием методов акустической эмиссии и фрактографии / Дефектоскопия. 2017. № 6. С. 26 – 33.
18. Степанова Л. Н., Рамазанов И. С., Чернова В. В. Вейвлет-анализ структуры сигналов акустической эмиссии при прочностных испытаниях образцов из углепластика / Контроль. Диагностика. 2015. № 7. С. 54 – 62.
19. Eaton M., Holford K., Featherston C. and Pullin R. Damage in Carbon Fibre Composites: The Discrimination of Acoustic Emission Signals Using Frequency / Journal of Acoustic Emission. 2007. Vol. 25. N 1. P. 140 – 148.
20. Sause M. G. R. Acoustic Emission Signal Propagation in Damaged Composite Structures / Journal of Acoustic Emission. 2013. Vol. 31. № 1. P. 1 – 18.
21. Andreas J. Brunner. Acoustic emission analysis for identification of damage mechanisms in fiber-reinforced polymer composites and structural integrity assessment: Selected examples and challenges / Progress in acoustic emission XVIII, JSNDI & III AE. Kyoto. 2016. P. 287 – 292.
22. Махутов Н. А., Иванов В. И., Васильев И. Е., Чернов Д. В. Моделирование опасных неустойчивых состояний при формировании насыпного конуса стеклогранулята / Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. 2019. № 1. С. 3 – 21.

REFERENCES

1. Problems of the strength of materials, industrial security and construction materials / Makhutov N. A., Matvienko Yu. G., Romanov A. N., Ed. — Moscow: Lenand, 2018. — 720 p. [in Russian].
2. Matvienko Yu. G., Vasil'ev I. E., Chernov D. V., and Elizarov S. V. Criterion parameters for assessing degradation of composite materials by acoustic emission testing / J. Nondestructive Testing. 2018. Vol. 54. N 12. P. 811 – 819.
3. Matvienko Yu. G., Vasil'ev I. E., Ivanov V. I., and Elizarov S. V. Acoustic-emission evaluation of the process of destruction of a composite material under tensile, compression, and cyclic loads / J. Nondestructive Testing. 2016. Vol. 52. N 8. P. 443 – 456.
4. Vasil'ev I. E., Matvienko Yu. G., Pankov A. V., and Kalinin A. G. The application of the method of early damage diagnostics in the research of the aviation panel / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 6. P. 40 – 56 [in Russian].

5. **Matvienko Yu. G., Vasil'ev I. E., Chernov D. V.** Diagnostics of fracture and damage with acoustic emission method / *Priv. Komponenty Mashin*. 2018. N 5. P. 13 – 18 [in Russian].
6. **Matvienko Yu. G., Vasil'ev I. E., Chernov D. V., and Pankov A. V.** Acoustic emission monitoring of the process of damage to the support of the strut under cyclic loading / *Defektoskopiya*. 2019. N 8. P. 24 – 33 [in Russian].
7. **Saeedifar Milad, Najafabadi Mehdi Ahmadi, Zarouchas Dimitrios, Toudeshky Hossein Hosseini, Jalalvand Meisam.** Clustering of interlaminar and intralaminar damages in laminated composites under indentation loading using Acoustic Emission / *Composites Part B*. 2018. Vol. 144. P. 206 – 219.
8. **Sause M. G. R.** Modeling of acoustic emission sources in fiber reinforced composites / *Progress in acoustic emission XVIII. JSNDI-23 & III AE. Kyoto*. 2016. P. 305 – 310.
9. **Pashmforoush F., Khamedi R., Fotouhi M., Hajikhani M., Ahmadi M.** Damage classification of sandwich composites using acoustic emission technique and k-means genetic algorithm / *J. Nondestr. Eval.* 2014. Vol. 33. N 4. P. 481 – 492.
10. **Hill E. K., Foti C. J., Leung N. Y., Palacios A. E.** Neural network burst prediction in tall graphite — epoxy vessels from acoustic emission data / *Journal of Acoustic Emission*. 2012. Vol. 30. P. 167 – 179.
11. **Mahil C., Loo Ch., Sasikumar T., Suresh S.** Analysis of failure mode and fracture behavior by using acoustic parameter and artificial neural network / *Engineering Research Express*. 2019. P. 1 – 15.
12. **Crivelli D., Guagliano M., Monici A.** Development of an artificial neural network processing technique for the analysis of damage evolution in pultruded composites with acoustic emission. *Composite Part B: Engineering*. 2014. Vol. 56. January. P. 948 – 959.
13. **Li L., Lomov S. V., Yan X.** Correlation of acoustic emission with optically observed damage in a glass epoxy woven laminate under tensile loading / *Composite Structure*. 2015. Vol. 123. P. 45 – 53.
14. **Saravanakumar K., Arumugam V.** Effect of milled glass fibers on quasi-static indentation and tensile behavior of tapered laminates under acoustic emission monitoring / *Engineering Fracture Mechanics*. 2018. Vol. 201. P. 36 – 46.
15. **Abderrahim El Mahi, Hajer Daoud, Jean-Luc Rebiere, Isabelle Gimenez, Mohamed Taktak and Mohamed Haddar.** Damage mechanisms characterization of flax fibers-reinforced composites with interleaved natural viscoelastic layer using acoustic emission analysis / *Journal of Composite Materials. Review*. 2019. Vol. 0(0). P. 1 – 15.
16. **Mahmoud R. Abusrea, Seung-Wook Han, Kazuo Arakawa, Nak-Sam Choi.** Bending strength of CFRP laminated adhesive joints fabricated by vacuum-assisted resin transfer molding / *Composites Part B*. 2019. Vol. 156. P. 8 – 16.
17. **Stepanova L. N., Bataev V. A., Chernova V. V.** Studying the failure of a cfrp sample under static loading by the acoustic-emission and fractography methods / *Nondestructive Testing*. 2017. Vol. 53. N 6. P. 422 – 429.
18. **Stepanova L. N., Ramazanov I. S., Chernova V. V.** A procedure for locating acoustic-emission signals during static testing of carbon composite samples / *Nondestructive Testing*. 2015. Vol. 51. N 4. P. 227 – 235.
19. **Eaton M., Holford K., Featherston C. and Pullin R.** Damage in Carbon Fibre Composites: The Discrimination of Acoustic Emission Signals Using Frequency / *Journal of Acoustic Emission*. 2007. Vol. 25. N 1. P. 140 – 148.
20. **Sause M. G. R.** Acoustic Emission Signal Propagation in Damaged Composite Structures / *Journal of Acoustic Emission*. 2013. Vol. 31. N 1. P. 1 – 18.
21. **Andreas J. Brunner.** Acoustic emission analysis for identification of damage mechanisms in fiber-reinforced polymer composites and structural integrity assessment: Selected examples and challenges / *Progress in acoustic emission XVIII, JSNDI & III AE. Kyoto*. 2016. P. 287 – 292.
22. **Makhutov N. A., Vasil'ev I. E., Ivanov V. I., Chernov D. V.** Modeling of the unstable dangerous states under formation of a cone granulated glass / *Probl. Bezopasn. Chrezv. Sit.* 2019. N 1. P. 3 – 24 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-62-68>

УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСТАЛОСТНОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ВНУТРИСОСУДИСТЫХ СТЕНТОВ

© Олег Александрович Кашин, Константин Витальевич Круковский*,
Дмитрий Иванович Бобров, Александр Иванович Лотков

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4;

*e-mail: kvk@ispms.tsc.ru

Статья поступила 17 июля 2018 г. Поступила после доработки 27 декабря 2018 г.

Принята к публикации 25 января 2019 г.

Для восстановления просвета стенозированных кровеносных сосудов используют металлические стенты, которые после имплантации пожизненно остаются в организме человека. Необходимые условия успешного использования таких имплантатов — высокие значения их усталостной прочности и долговечности. Устройства по определению усталостной долговечности стентов чаще всего основаны на использовании изменения диаметра полимерной трубки, имитирующей кровеносный сосуд, в которую помещен стент соответствующего диаметра. Установки по определению усталостной долговечности стентов в основном представлены зарубежными фирмами и имеют высокую стоимость. Авторами разработана сравнительно простая и недорогая исследовательская установка, в которой циклическое нагружение реализуется по схеме «изгиб с вращением». Для проведения испытаний стент помещают внутрь силиконовой трубки, диаметр которой соответствует диаметру кровеносного сосуда, в котором будет установлен данный стент. Концы трубки закрепляют на вращающихся валах, расположенных в подшипниках. Перемещая один из подшипников, можно менять радиус изгиба трубки R и, соответственно, степень деформации элементов стента. Платформу со стентом размещают в резервуаре, заполненном физиологическим раствором. Внутри резервуара посредством радиатора поддерживают постоянную температуру. Частоту вращения варьируют до 60 Гц, одновременно можно испытывать пять стентов. В процессе испытаний реализуется циклическое нагружение с коэффициентом асимметрии цикла, равным -1 . На изготовленной установке проведены контрольные испытания саморасширяющихся стентов из сплава на основе никелида титана двух типоразмеров: первый — диаметром 8 и длиной 60 мм, второй — диаметром 4 мм и длиной 30 мм. Температура физиологического раствора — $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$, частота вращения вала — 50 Гц. Радиус изгиба $R \approx 250$ мм. Испытания показали, что разработанное устройство может быть эффективно использовано для проведения ускоренных усталостных испытаний стентов.

Ключевые слова: внутрисосудистый стент; циклическое нагружение; усталостная долговечность; кровеносный сосуд.

DEVICE FOR DETERMINATION OF THE FATIGUE DURABILITY OF INTRAVASCULAR STENTS

© Oleg A. Kashin, Konstantin V. Krukovskii*, Dmitriy I. Bobrov, Aleksandr I. Lotkov

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, pr. Akademicheskoy, 2/4, Tomsk, 634055, Russia;

e-mail: kvk@ispms.tsc.ru

Received July 17, 2018. Revised December 27, 2018. Accepted January 25, 2018.

Metal stents used to restore the lumen of stenotic blood vessels remain in the human body for life after their implantation. Their high fatigue strength and durability are necessary conditions for the successful use of the implants. Devices intended for testing the fatigue durability of stents are most often based on using a polymer tube of changeable diameter which imitates the blood vessel into which the stent of the corresponding size is placed. The devices are often foreign made and rather expensive. The authors developed a relatively simple and not expensive research facility in which cyclic loading is realized by “rotating bending” scheme. A stent is placed inside the silicone tube having the diameter corresponding to that of the blood vessel in which the stent will be installed. The ends of the tube are fixed on the rotating shafts, which in turn are located in the bearings. Moving one of the bearings changes the bending radius of the tube R and, accordingly, the degree of deformation of the stent elements. The platform with the stent is located in the tank filled with saline solution. A radiator maintains a constant temperature inside the tank. The rotation frequency can be varied up to 60 Hz, five stents can be tested simultaneously. Cyclic loading is realized with a stress ratio equal to 1. We have tested two typical sizes of self-expanding stents made of

the alloy based on titanium nickelide: the first being 8 mm in diameter and 60 mm in length, and the second one — 4 mm in diameter and 30 mm in length. The temperature of the saline solution was $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$, the rotation frequency of the shaft — 50 Hz. The bending radius was $R \approx 250$ mm. Tests showed that the developed device can be effectively used for accelerated fatigue tests of stents.

Keywords: intravascular stent; cyclic loading; fatigue durability; blood vessel.

Введение

При заболеваниях атеросклерозом частым осложнением является сужение просвета кровеносных сосудов в результате образования бляшек. Для восстановления просвета сосудов используют металлические стенты, которые представляют собой цилиндрическую сетчатую конструкцию, имеющую различные диаметр и длину в зависимости от диаметра сосуда и длины суженного сегмента. В настоящее время стент устанавливают в сосуд путем эндоваскулярной операции [1]. Стенты после имплантации пожизненно остаются в организме человека. В кровеносных сосудах стенты постоянно испытывают циклические нагрузки, связанные как с изменением диаметра сосуда при изменении артериального давления, так и с деформацией в результате естественных движений человека. Поэтому одним из необходимых условий успешного использования таких имплантатов является их высокая усталостная долговечность. В России для получения разрешения Росздравнадзора на производство и применение внутрисосудистых стентов их усталостная долговечность должна соответствовать требованиям ГОСТ Р ИСО 25539-2-2012 [2], который идентичен международному стандарту ISO 25539-2:2008 [3]. В этих стандартах установлено нормативное количество циклов нагружения ($400 \cdot 10^6$), которое не должно приводить к нарушению целостности стентов. Это количество циклов рассчитано из предположения 10-летней работы имплантата в организме человека при частоте пульса 70 ударов в минуту. Почти такое же количество циклов ($380 \cdot 10^6$) указано и в американском стандарте ASTM F2477-07 [4].

В этих же стандартах регламентировано, что оценка усталостной долговечности стентов должна быть выполнена при ожидаемых физиологических условиях. В настоящее время не стандартизированы методы испытания для оценки влияния физиологических видов нагрузки, кроме радиальной силы. Поэтому в качестве основной рекомендована схема испытаний на усталостную прочность стентов в условиях циклической радиальной нагрузки (Pulsatile Durability Testing of Vascular Stents), которая заключается в следующем. Испытуемый стент помещают в эластичную трубку (из латекса или силикона) диаметром, соответствующим кровеносному сосуду. В трубку под давлением подается жидкость (как правило, физиологический раствор). Под воздей-

ствием давления жидкости трубка увеличивается в диаметре, имитируя увеличение диаметра сосуда при повышении кровяного давления. Поскольку [1] диаметр стента в раскрытом состоянии должен быть больше внутреннего диаметра сосуда, как правило, на 1 или 2 мм, то вместе с увеличением диаметра трубки соответственно увеличивается и диаметр стента. Изменение давления выбирается исходя из физиологических значений систолического и диастолического давления в имитируемом кровеносном сосуде. В частности, для коронарного стента предлагаемый диапазон давления составляет от 80 до 160 мм рт.ст. [4]. При выборе частоты изменения давления исходят из компромисса между сокращением времени испытаний до регламентного значения количества циклов и минимизацией влияния частоты нагружения на усталостные характеристики стента. Усталостные испытания стентов по описанной схеме проводят на установках зарубежных фирм. Например, фирма TA Instruments проводит систему исследования стентов DuraPulse SGT, фирма Dynatek Labs изготавливает систему SVP-24 Stent Tester. В России установки подобного типа не производят.

В большинстве публикаций приводятся сведения об использовании частоты нагружения от 30 [5] до 50 – 60 Гц [6 – 8]. Но даже при частоте 50 Гц для набора $400 \cdot 10^6$ циклов требуется непрерывная работа испытательного оборудования в течение 90 суток. Поэтому на стадии разработки дизайна и технологии изготовления стентов для оценки их усталостных свойств используют моделирование методом конечных элементов [9 – 17]. Тем не менее для верификации стентов, разработанных с применением методов компьютерного моделирования, необходимо проведение экспериментальных исследований. При этом усталостные испытания стентов могут быть проведены при отличных от компьютерных моделей схемах их нагружения и при меньших значениях количества циклов.

В стандарте ASTM [18] приведены схемы усталостных испытаний стентов при осевом нагружении, изгибе и кручении, которые использованы в ряде исследований [19]. В данной работе для определения усталостных характеристик внутрисосудистых стентов предложено использовать схему нагружения «изгиб с вращением». Такая схема широко используется для исследования усталости цилиндрических образцов и изде-



Рис. 1. Установка по определению усталостной долговечности стентов

Fig. 1. Device for determination of the fatigue durability of stents

лий. Одним из вариантов испытаний по данной схеме является способ испытания тонких проволок [20]. Однако для испытания внутрисосудистых стентов, имеющих достаточно сложную форму, существующие установки не пригодны.

Установка для испытания стентов

В ИФПМ СО РАН разработана сравнительно простая исследовательская установка, в которой циклическое нагружение реализуется по схеме «изгиб с вращением». Фотография разработанной установки приведена на рис. 1. Основой установки является резервуар, который изготовлен из прозрачного поликарбоната толщиной 10 мм. При испытаниях этот резервуар в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 25539-2-2012 запол-

няется физиологическим раствором таким образом, чтобы при испытаниях стенты полностью находились в растворе. Внутри резервуара вблизи дна расположен радиатор из медной трубки, по которому постоянно прогоняется жидкий теплоноситель (пропиленгликоль) с постоянной температурой, которая в автоматическом режиме поддерживается с помощью термостата LAUDA Ecoline Staredition RE 106. Температура теплоносителя подбирается таким образом, чтобы физиологический раствор в процессе испытаний имел температуру $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$, т.е. температуру человеческого организма. Для контроля используется термометр электронный лабораторный ЛТ-300.

Для проведения испытаний по схеме «изгиб с вращением» стент так же, как и при схеме испытаний «пульсирующее радиальное нагружение», помещается внутрь силиконовой или латексной трубки. Внутренний диаметр данной трубки соответствует внутреннему диаметру кровеносного сосуда, для которого предназначен данный стент (рис. 2). На концах валов, на которых крепятся полимерные трубки с расположенным внутри стентом, предусмотрена возможность изменения их диаметра с помощью резьбового соединения с валом дополнительных трубок из нержавеющей стали соответствующего диаметра. На рис. 2 видны концы верхнего и нижнего валов с посадочными местами для полимерных трубок с внутренними диаметрами 4 и 8 мм.

В валах, размещенных на подшипниках, имеются отверстия, чтобы физиологический раствор циркулировал внутри трубки и омывал стент во время испытаний. Конец вала, расположенного в верхней части, соединен мягкой муфтой с электромотором. Верхний и нижний подшипни-

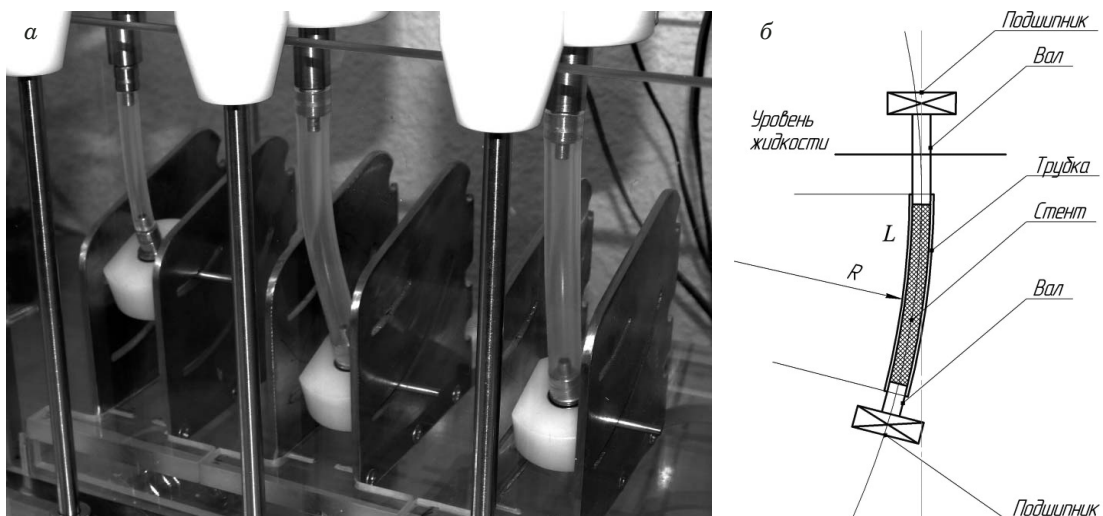


Рис. 2. Фото фрагмента узла размещения стентов в полимерных трубках на установке (а) и схема размещения стента (б)

Fig. 2. Photo of the fragment of the stent placement unit in the polymer tube on the device (a) and the stent placement scheme (b)

ки, в свою очередь, с небольшим натягом размещены в отверстиях специально изготовленных оправок из капролона. Эти оправки могут перемещаться между двумя параллельными пластинами по сделанным в них прорезам, обеспечивая необходимый радиус изгиба полимерной трубки со стентом.

Верхний вал с подшипником на оправке жестко закреплен на платформе. На этой же платформе установлен электромотор постоянного тока, ось которого полимерной трубкой соединена с выступающим концом верхнего вала. Электропитание мотора осуществляется от источника постоянного тока Mastech HY10010E. На такой установке одновременно можно испытывать пять стентов как одного типоразмера с одинаковым или различным радиусом изгиба полимерной трубки, так и разных типоразмеров. Максимальная частота вращения — 60 Гц, частота нагружения контролируется частотомером Testo 465.

Проведенный на первом этапе проектирования установки анализ литературных данных показал, что при сопоставимом изменении длины стента при схемах «пульсирующее нагружение в радиальном направлении» и «чистый изгиб» максимальные напряжения и деформации в элементах стента заметно выше во втором случае [11].

Основными конструктивными элементами стента являются короны из V-образных элементов, каждый из которых образован стратами, короны соединены мостами (рис. 3, а). При испытаниях пульсирующим нагружением в радиальном направлении диаметр стента увеличивается вследствие подачи максимального давления жидкости в трубки, в которых размещены стенты, концы V-образных элементов стента расходятся и угол между ними становится больше — длина стента уменьшается. При сбросе давления до минимальной величины угол раскрытия V-образных элементов стента возвращается к исходной величине. При испытании стента по схеме «изгиб с вращением» длина L_1 стороны стента, которая обращена внутрь окружности, по дуге которой изгибается стент, уменьшается, а длина L_2 его стороны, которая обращена наружу, увеличивается (рис. 3, б). Таким образом, можно предполагать, что деформация стента при обеих схемах испытаний будет подобной.

Радиус окружности, по дуге которой изгибается стент, рассчитывали следующим образом. Страты в структуре стента образуют V-образный элемент, или равнобедренный треугольник, сторонами которого они являются, основание этого треугольника P — это часть длины окружности стента $L_{\text{окр}}$ (см. рис. 3, а). При испытаниях пуль-

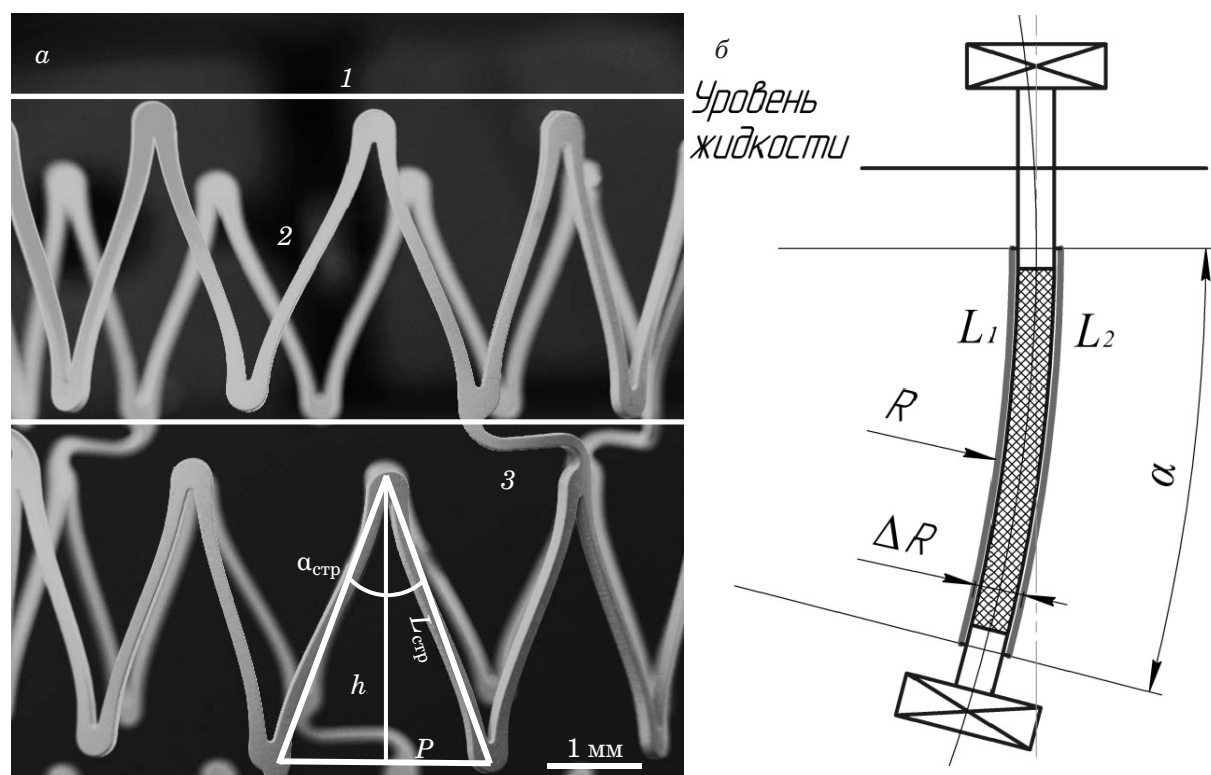


Рис. 3. Элементы структуры внутрисосудистого стента (а) и схема размещения внутрисосудистого стента (б): 1 — корона; 2 — страта; 3 — мост

Fig. 3. Elements of the intravascular stent structure (а) and the stent placement scheme (б): 1 — crown; 2 — strut; 3 — bridge

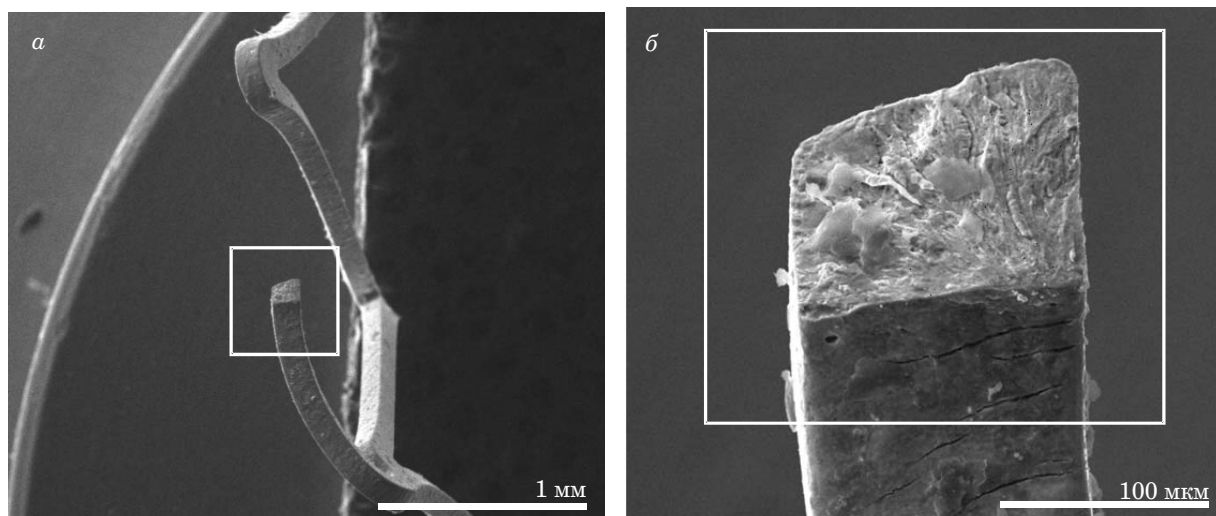


Рис. 4. Разрушение элемента конструкции стента (а) и поверхность разрушения (б)

Fig. 4. Destruction of the stent element (a), fracture surface (b)

сирующим нагружением в радиальном направлении [5 – 8] происходит изменение диаметра стента на 5 – 10 %. Таким образом, зная величину изменения диаметра стента, можно найти изменение длины его окружности $L_{\text{окр}}$. Зная изменение $L_{\text{окр}}$, определяем основание треугольника P и, соответственно, угол раскрытия между стратами $\alpha_{\text{стр}}$. При увеличении длины окружности увеличивается основание равнобедренного треугольника и, следовательно, уменьшается его высота h , поскольку длина страт (боковых сторон треугольника) не изменяется. Так как высота треугольника уменьшается с увеличением диаметра, сокращается и длина стента (высота образованного треугольника — это высота короны, от которой зависит длина стента). Зная P , $L_{\text{окр}}$ и $\alpha_{\text{стр}}$, находим высоту треугольника h , которая будет разная для стента в исходном состоянии и при увеличении диаметра на 10 %. Зная изменение высоты h , получим изменение длины стента:

$$(h_{\text{исх}} - h_{\text{деф}})N_{\text{к}} = \Delta L_{\text{с}}, \quad (1)$$

где $h_{\text{исх}}$ — высота короны стента в исходном состоянии; $h_{\text{деф}}$ — высота короны стента при увеличении его диаметра на 10 %; $N_{\text{к}}$ — количество коронок в стенте; $\Delta L_{\text{с}}$ — длина стента при увеличении его диаметра на 10 %.

Для соответствия деформаций стента при испытании по схеме «изгиб с вращением» и при испытании по схеме «пульсирующее нагружение в радиальном направлении» получаем, что длина L_1 стороны стента, которая обращена внутрь окружности, по дуге которой изгибается стент, должна уменьшаться на $\Delta L_{\text{с}}$ и соответствовать длине стента при увеличении его диаметра на 10 %. Зная длину дуги по оси стента (длина стента

та в исходном состоянии) и длины дуг по внутренней и наружной его поверхностям (L_1 и L_2), а также изменение радиуса окружности, по которой будет изгибаться стент,

$$\Delta R = \frac{180^\circ \cdot L_1}{\pi \alpha} - \frac{180^\circ \cdot L_2}{\pi \alpha} \quad (2)$$

(ΔR равно диаметру стента), можно вычислить центральный угол α , образующий дугу данной окружности.

Из (2) следует

$$\alpha = \frac{180^\circ (L_1 - L_2)}{\Delta R \pi}. \quad (3)$$

Тогда радиус окружности, по дуге которой изгибается стент, составит

$$R = \frac{180^\circ \cdot L_2}{\pi \alpha}. \quad (4)$$

При испытании по схеме «изгиб с вращением» элементы стента испытывают деформации, схожие с деформациями при испытании по схеме «пульсирующее нагружение в радиальном направлении» (концы V-образных элементов стента расходятся и сходятся и угол между ними увеличивается и уменьшается из-за изменения длины стента). В процессе испытаний дополнительно реализуется циклическое нагружение изгибом всех элементов стента (включая мосты, соединяющие короны). Нагружение всех элементов стента при реализации схемы испытаний «изгиб с вращением» происходит с коэффициентом асимметрии амплитуды деформации цикла, равным -1 [21], что обеспечивает более жесткий ре-

жим испытаний, чем при стандартных схемах испытаний.

Баллонорасширяемые стенты, изготовленные из нержавеющей стали или кобальтохромовых сплавов, размещают в установке для испытаний с помощью системы доставки. Нераскрытый стент на сжатом баллоне вводят в полимерную трубку, затем в баллон под давлением нагнетают жидкость, в результате чего стент раскрывается до требуемого диаметра. Для саморасширяющихся стентов на основе никелида титана необходимость использования системы доставки отсутствует. Раскрытый стент достаточно охладить до температуры, равной примерно 0°C , после чего можно сжать до диаметра, при котором он свободно поместится в полимерной трубке. При нагреве до температуры испытаний стент принимает заданную исходную форму. Концы полимерной трубки, в которой размещен стент, с натягом закрепляют на валах, изготовленных из нержавеющей стали. Как показали предварительные испытания, при правильном подборе диаметра силиконовой трубки и диаметра валов необходимость дополнительного закрепления трубки на валах во избежание проскальзывания не возникает.

Для определения усталостной долговечности стентов следует определить, при каком числе циклов происходит разрушение какого-либо элемента или образование усталостной трещины. Опыт испытаний показал, что внутри полимерной трубки практически невозможно определить (визуально или с помощью какого-либо оптического прибора) разрушение элемента стента. Поэтому каждый стент после определенного числа циклов приходится снимать с установки и извлекать из трубки, разрезая ее. Прежде необходимо ослабить винт в держателе, фиксирующий верхнюю платформу, и вынуть из резервуара платформу с закрепленной на ней трубкой со стентом. Стент, извлеченный из трубки, осматривают визуально или с использованием оптического или сканирующего электронного микроскопа. Если разрушения какого-либо элемента стента не обнаружено, то стент размещают в новой трубке и продолжают испытание. Для регламентированного (ГОСТ Р ИСО 25539-2-2012) для сосудистых стентов количества циклов ($4 \cdot 10^8$ циклов), по-видимому, осмотр целесообразно проводить не чаще, чем через $5 \cdot 10^7$ циклов.

На разработанной установке были проведены контрольные испытания одновременно пяти саморасширяющихся стентов из сплава на основе никелида титана двух типоразмеров: первый — диаметром 8 и длиной 60 мм, второй — диаметром 4 и длиной 30 мм. Испытания проводили при частоте вращения вала 30 Гц до набора $5 \cdot 10^7$ циклов. Соответствующие радиусы изгиба R

были выбраны из условия подбоя деформации элементов стента при увеличении его диаметра на 10 % при испытаниях по схеме «пульсирующее нагружение» в радиальном направлении. Некоторые стенты разрушились до окончания испытаний. На рис. 4, а показано разрушение элемента стента, которое произошло после $12 \cdot 10^6$ циклов. Поверхность усталостного разрушения представлена на рис. 4, б. Разрушение элементов стента произошло в наиболее нагруженных участках (вершины страт, мосты), которые для испытанных стентов были рассчитаны с помощью метода подвижных клеточных автоматов [22].

Заключение

Схема испытаний «изгиб с вращением» не является эквивалентной стандартным схемам, таким как испытания пульсирующим нагружением в радиальном направлении или циклические испытания на изгиб, и не исключает их применение. Данная схема и разработанная установка по определению усталостных характеристик внутрисосудистых стентов могут быть эффективно использованы для ускоренных усталостных испытаний стентов на стадии их разработки.

Конструкция установки проста в изготовлении и обслуживании. Ее преимуществами являются невысокая стоимость, отсутствие дорогостоящих и дефицитных комплектующих и материалов; большинство деталей можно изготовить в экспериментальных мастерских на обычном оборудовании.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013 – 2020 годы, направление III.23.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Haimovici H. Haimovici's vascular surgery / Enrico Ascher. 5th ed. — Hoboken: Blackwell Publishing, 2004. — 1221 p.
2. GOST R ISO 25539-2-2012. Cardiovascular implants. Endovascular devices. Part 2. Vascular stents. — Moscow: Standartinform, 2014 [in Russian].
3. ISO 25539-2:2008 "Cardiovascular implants — Endovascular devices. Part 2: Vascular stents".
4. ASTM F2477-07 (Reapproved 2013). Standard Test Methods for in vitro Pulsatile Durability Testing of Vascular Stents.
5. Pelton A. R., Schroeder V., Mitchell M. R., Gong Xiao-Yan, Barney M., Robertson S. W. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 2008. P. 153 – 164.
6. Kapnisis K., Halwani D. O., Brott B., Anderson P., Lemons J., Anayiotos A. Stent overlapping and geometric curvature influence the structural integrity and surface characteristics of coronary nitinol stents / Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 2013. P. 227 – 236.

7. **Kapnis K., Constantinides G., Georgiou H., Cristea D., Gabor C., Munteanu D., Brott B., Anderson P., Lemons J., Anayiotos A.** Multi-scale mechanical investigation of stainless steel and cobalt-chromium stents / *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2014. P. 240 – 251.
8. **Farhatnia Ya., Jun Hon Pang, Darbyshire A., Dee R., Tan A., Seifalian A. M.** Next generation covered stents made from nanocomposite materials: A complete assessment of uniformity, integrity and biomechanical properties / *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2016. Vol. 12. Issue 1. January. P. 1 – 12.
9. ASTM F2514–08. Standard Guide for Finite Element Analysis (FEA) of Metallic Vascular Stents Subjected to Uniform Radial Loading.
10. **Morlacchi S., Pennati G., Petrini L., Dubini G., Migliavacca F.** Influence of plaque calcifications on coronary stent fracture: A numerical fatigue life analysis including cardiac wall movement / *Journal of Biomechanics*. 2014. P. 899 – 907.
11. **Auricchio F., Constantinescu A., Conti M., Scalet G.** A computational approach for the lifetime prediction of cardiovascular balloon-expandable stents / *International Journal of Fatigue*. 2015. P. 69 – 79.
12. **Hao-Ming Hsiao, Li-Wei Wu, Ming-Ting Yin, Cheng-Han Lin, Hsin Chen.** Quintupling fatigue resistance of intravascular stents via a simple design concept / *Computational Materials Science*. 2014. P. 57 – 63.
13. **Argente dos Santos H. A. F., Auricchio F., Conti M.** Fatigue life assessment of cardiovascular balloon-expandable stents: A two-scale plasticity-damage model approach / *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2012. P. 78 – 92.
14. **Frischkorn J., Reese S.** Solid-beam finite element analysis of Nitinol stents / *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 2015. P. 42 – 63.
15. **Hao-Ming Hsiao, Yi-Hsiang Chiu, Kuang-Huei Lee, Chien-Han Lin.** Computational modeling of effects of intravascular stent design on key mechanical and hemodynamic behavior / *Computer-Aided Design*. 2012. P. 757 – 765.
16. **Dordoni E., Meoli A., Wu W., Dubini G., Migliavacca F., Pennati G., Petrini L.** Fatigue behaviour of Nitinol peripheral stents: The role of plaque shape studied with computational structural analyses / *Medical Engineering & Physics*. 2014. P. 842 – 849.
17. **Sweeney C. A., O'Brien B., McHugh P. E., Leen S. B.** Experimental characterization for micromechanical modelling of CoCr stent fatigue / *Biomaterials*. 2014. P. 36 – 48.
18. ASTM F2942–13. Standard Guide for in vitro Axial, Bending, and Torsional Durability Testing of Vascular Stents.
19. **Nikanorov A., Smouse H. B., Osman K., Bialas M., Shrivastava S., Schwartz L. B.** Fracture of self-expanding nitinol stents stressed in vitro under simulated intravascular conditions / *Journal of vascular surgery*. 2008. P. 435 – 440.
20. **Pelton A. R., Fino-Decker J., Vien L., Bonsignore C., Saffari P., Launey M., Mitchell M. R.** Rotary-bending fatigue characteristics of medical-grade Nitinol wire / *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2013. P. 19 – 32.
21. *Strength of materials* / A. F. Smirnov, N. I. Monakhov, D. V. Parfonov, eds. — Moscow: Vysshaya shkola, 2000. — 497 p. [in Russian].
22. **Eremina G. M., Smolin A. Yu., Krukovskii K. V., Lotkov A. I., Kashin O. A., Kudryashov A. N.** Mechanical behavior of deformed intravascular NiTi stents differing in design. Numerical simulation / *AIP Conf. Proc.* Vol. 1909. 020044-1-020044-4.2017.

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-69-84>

СТАТИСТИКА НЕЧИСЛОВЫХ ДАННЫХ ЗА СОРОК ЛЕТ (ОБЗОР)

© Александр Иванович Орлов

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

*Статья поступила 11 марта 2019 г. Поступила после доработки 11 марта 2019 г.
Принята к публикации 25 апреля 2019 г.*

Сорок лет назад статистика нечисловых данных была выделена как самостоятельная область математических методов исследования. Первоначально использовался термин «статистика объектов нечисловой природы». Статистика нечисловых данных — одна из четырех основных областей прикладной статистики (наряду со статистикой чисел, многомерным статистическим анализом, статистикой временных рядов и случайных процессов). Статистика нечисловых данных делится на статистику в пространствах общей природы и разделы, посвященные конкретным типам нечисловых данных (статистика интервальных данных, статистика нечетких множеств, статистика бинарных отношений и др.). В настоящее время статистика в пространствах общей природы — центральная часть прикладной статистики, а включающая ее статистика нечисловых данных — основная область прикладной статистики. Это утверждение подтверждается анализом публикаций в разделе «Математические методы исследования» нашего журнала. Данная статья посвящена анализу основных идей статистики нечисловых данных на фоне развития прикладной статистики. Основой является новая парадигма математических методов исследования. Рассмотрены различные виды нечисловых данных. Рассказано о развитии статистики нечисловых данных. Разобраны основные идеи статистики в пространствах общей природы: средние величины, законы больших чисел, экстремальные статистические задачи, непараметрические оценки плотности распределения вероятностей, методы классификации (диагностики и кластер-анализа), статистики интегрального типа. Кратко рассмотрены некоторые статистические методы анализа данных, лежащих в конкретных пространствах нечисловой природы: непараметрическая статистика (в подавляющем большинстве случаев реальные распределения существенно отличаются от нормальных), статистика нечетких множеств, теория экспертных оценок (медиана Кемени — выборочное среднее экспертных упорядочений) и др. Обсуждаются некоторые нерешенные задачи статистики нечисловых данных.

Ключевые слова: математические методы исследования; прикладная статистика; нечисловые данные; статистика в пространствах общей природы; задачи оптимизации; средние величины; законы больших чисел; непараметрические оценки плотности; статистики интегрального типа; непараметрическая статистика; экспертные оценки; нерешенные задачи.

STATISTICS OF NONNUMERIC DATA IN FORTY YEARS (REVIEW)

© Alexander I. Orlov

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

Received March 11, 2019. Revised March 11, 2019. Accepted April 25, 2019.

Forty years ago, the statistics of nonnumeric data was singled out into an independent area of mathematical research methods. First the term “statistics of objects of nonnumeric nature” was used. The textbook on nonnumeric statistics is entitled “Nonnumeric Statistics.” Statistics of nonnumeric data is one of the four main fields of applied statistics (along with the statistics of numbers, multivariate statistical analysis, statistics of time series and random processes). Statistics of nonnumeric data is divided into statistics in spaces of general nature and sections devoted to specific types of nonnumeric data (statistics of interval data, statistics of fuzzy sets, statistics of binary relations, etc.). Currently, statistics in spaces of general nature is the central part of applied statistics, and the statistics of nonnumeric data that includes it is the

main area of applied statistics. This statement is confirmed by analysis of publications in the section “Mathematical Methods of Research” of our journal. This article is devoted to analysis of the main ideas of statistics of nonnumeric data against the background of the development of applied statistics on the basis of the new paradigm of the methods of mathematical research. Different types of nonnumeric data are considered along with the history of development of the statistics of nonnumeric data and statistical science. The basic ideas of statistics in spaces of general nature are analyzed: mean values, laws of large numbers, extreme statistical problems, nonparametric estimators of the probability distribution density, classification methods (diagnostics and cluster analysis), and statistics of the integral type. Some statistical methods for data analysis in specific nonnumeric spaces are briefly discussed: nonparametric statistics (in most cases, real distributions significantly differ from normal), statistics of fuzzy sets, expert estimation theory (Kemeny median as a sample average of expert orderings), etc. Some unsolved problems in statistics on nonnumeric data are also discussed.

Keywords: mathematical research methods; applied statistics; nonnumeric data; statistics in spaces of general nature; optimization problems; averages; laws of large numbers; nonparametric density estimates; integral type statistics; nonparametric statistics; expert estimation; unsolved problems.

Введение

В настоящее время статистика нечисловых данных — одна из четырех основных областей прикладной статистики (наряду со статистикой чисел, многомерным статистическим анализом, статистикой временных рядов и случайных процессов). Статистика нечисловых данных делится на статистику в пространствах общей природы и разделы, посвященные конкретным типам нечисловых данных (статистика интервальных данных, статистика нечетких множеств, статистика бинарных отношений и др.). Научные результаты, полученные в рамках статистики в пространствах общей природы, могут быть использованы для конкретных видов данных (например, непараметрические оценки плотности). Следовательно, статистика в пространствах общей природы — центральная часть прикладной статистики, а включающая ее статистика нечисловых данных — основная область прикладной статистики. Это утверждение подтверждается анализом публикаций в разделе «Математические методы исследования» нашего журнала — на первое место вышла именно статистика нечисловых данных. Так, за десять лет (2006 – 2015 гг.) ей посвящены 27,6 % всех публикаций, т.е. 63,0 % статей по прикладной статистике [1].

Первоначально использовался термин «статистика объектов нечисловой природы». Впервые он появился в 1979 г. в монографии [2] для обозначения совокупности некоторых полученных научных результатов. В том же году в статье [3] была развернута программа построения этой новой области статистических методов, приведены первоначальные формулировки ряда основных теорем. Через год в журнале «Заводская лаборатория» появилась обобщающая статья [4] авторов, занимавшихся различными аспектами статистики нечисловых данных. Итоги первых десяти лет развития новой области прикладной статистики были подведены в обстоятельном обзоре [5] (120 литературных ссылок). Дальнейшее

развитие было не менее плодотворным. Обзор [6] за тридцать лет содержал 150 литературных ссылок. К тридцатилетию вышел и первый учебник по нечисловой статистике [7]. Термин «нечисловая статистика» представляется слишком кратким, в то время как исходный термин «статистика объектов нечисловой природы» — слишком тяжеловесным. В данной статье будем называть рассматриваемую область прикладной статистики «статистикой нечисловых данных». Все три термина (статистика объектов нечисловой природы, статистика нечисловых данных, нечисловая статистика) — синонимы.

Обсудим содержание, развитие и основные идеи статистики нечисловых данных, особое внимание уделив исследованиям, опубликованным в нашем журнале (см. также сводку [1]).

Новая парадигма математических методов исследования

Появление и развитие статистики нечисловых данных знаменует переход к новой парадигме математических методов исследования.

Парадигма (от греч. *paradeigma* — пример, образец) — совокупность научных достижений, признаваемых всем научным сообществом в тот или иной период времени и служащих основой и образцом новых научных исследований. Понятие «парадигма» получило широкое распространение после выхода в свет книги [8] американского историка науки Т. Куна «Структура научных революций» (1962 г.).

Математические методы исследования используются для решения практических задач с давних времен. В Ветхом Завете рассказано о весьма квалифицированно проведенной переписи военнообязанных (Четвертая книга Моисеева «Числа»). В первой половине XX в. была разработана классическая парадигма методов обработки данных, полученных в результате измерений (наблюдений, испытаний, анализов, опытов). Математические методы исследования, со-

ответствующие классической парадигме, широко используются. Со стороны может показаться, что в этой области основное давно известно, современные работы направлены на мелкие усовершенствования. Однако это совсем не так. Новая парадигма математических методов исследования принципиально меняет прежние представления. Она зародилась в 1980-х годах, но была развита в серии монографий и учебников уже в XXI в. (см. [9 – 11] и др.).

Типовые исходные данные в новой парадигме — объекты нечисловой природы (элементы нелинейных пространств, которые нельзя складывать и умножать на число, например, множества, бинарные отношения), а в старой — числа, конечномерные векторы, функции [12]. Ранее (в классической старой парадигме) для расчетов использовали разнообразные суммы, однако объекты нечисловой природы нельзя складывать, поэтому в новой парадигме применяется другой математический аппарат, основанный на расстояниях между объектами нечисловой природы и решении задач оптимизации.

Изменились постановки задач анализа данных. Старая парадигма исходит из идей начала XX в., когда К. Пирсон предложил четырехпараметрическое семейство распределений для описания распределений реальных данных. В это семейство, в частности, входят подсемейства нормальных, экспоненциальных, Вейбулла – Гнеденко, гамма-распределений. Сразу было ясно, что распределения реальных данных, как правило, не входят в семейство распределений Пирсона (об этом говорил, например, академик С. Н. Бернштейн в 1927 г. в докладе на Всероссийском съезде математиков [13]). Однако математическая теория параметрических семейств распределений (методы оценивания параметров и проверки гипотез) оказалась достаточно интересной, и именно на ней до сих пор основано преподавание во многих вузах. Итак, в старой парадигме основной подход к описанию данных — распределения из параметрических семейств, а оцениваемые величины — их параметры, в новой парадигме рассматривают произвольные распределения, а оценивают характеристики и плотности распределений, зависимости, правила диагностики и др. Центральная часть теории — уже не статистика числовых случайных величин, а статистика в пространствах произвольной природы.

В старой парадигме источники постановок новых задач — традиции, сформировавшиеся к середине XX века, а в новой — современные потребности математического моделирования и анализа данных (XXI век), т.е. запросы практики. Конкретизируем это общее различие. В старой парадигме типовые результаты — предельные теоремы, в новой — рекомендации для кон-

кретных значений параметров, в частности, объемов выборок. Изменилась роль информационных технологий — ранее они использовались в основном для расчета таблиц (в частности, информатика находилась вне математической статистики), теперь же они — инструменты получения выводов (имитационное моделирование, датчики псевдослучайных чисел, методы размножения выборок, в том числе бутстреп, и др.). Вид постановок задач приблизился к потребностям практики — при анализе данных от отдельных задач оценивания и проверки гипотез перешли к статистическим технологиям (технологическим процессам анализа данных). Выявилась важность проблемы «стыковки алгоритмов» — влияния выполнения предыдущих алгоритмов в технологической цепочке на условия применимости последующих алгоритмов. В старой парадигме эта проблема не рассматривалась, для новой — весьма важна.

Если в старой парадигме вопросы методологии моделирования практически не обсуждались, достаточными признавались схемы начала XX в., то в новой парадигме роль методологии (учения об организации деятельности) [14] является основополагающей. Резко повысилась роль моделирования — от отдельных систем аксиом произошел переход к системам моделей. Сама возможность применения вероятностного подхода теперь — не «наличие повторяющегося комплекса условий» (реликт физического определения вероятности, использовавшегося до аксиоматизации теории вероятностей А. Н. Колмогоровым в 1930-х годах), а наличие обоснованной вероятностно-статистической модели. Если раньше данные считались полностью известными, то для новой парадигмы характерен учет свойств данных, в частности, интервальных и нечетких. Изменилось отношение к вопросам устойчивости выводов — в старой парадигме практически отсутствовал интерес к этой тематике, в новой разработана развитая теория устойчивости (робастности) выводов по отношению к допустимым отклонениям исходных данных и предпосылок моделей.

Статистика нечисловых данных развивается в соответствии с новой парадигмой математических методов исследования.

Различные виды нечисловых данных

Типичный исходный объект в прикладной статистике — это выборка, т.е. совокупность независимых одинаково распределенных случайных элементов. Какова природа этих элементов? В классической математической статистике элементы выборки — это числа. В многомерном статистическом анализе — векторы. А в статистике

нечисловых данных элементы выборки — это объекты нечисловой природы, которые нельзя складывать и умножать на числа. Другими словами, объекты нечисловой природы лежат в пространствах, не имеющих векторной (линейной) структуры.

Примерами объектов нечисловой природы являются:

- значения качественных признаков, в том числе результаты кодировки объектов с помощью заданного перечня категорий (градаций);

- упорядочения (ранжировки) экспертами объектов экспертизы — образцов продукции (при оценке её технического уровня, качества и конкурентоспособности, ее характеристик), заявок на проведение научных работ (при проведении конкурсов на выделение грантов) и т.п.;

- классификации, т.е. разбиения объектов, сходных между собой, на группы (кластеры);

- толерантности, т.е. бинарные отношения, описывающие сходство объектов между собой, например, сходство тематик научных работ, оцениваемое экспертами в целях рационального формирования экспертных советов внутри определенной области науки;

- результаты парных сравнений или контроля качества продукции по альтернативному признаку («годен» – «брак»), т.е. последовательности из 0 и 1;

- множества (обычные или нечеткие), например, зоны, пораженные коррозией, или перечни возможных причин аварии, составленные экспертами независимо друг от друга;

- слова, предложения, тексты;

- графы;

- векторы, координаты которых — совокупность значений разнотипных признаков, например, результат составления статистического отчета о научно-технической деятельности организации или анкета эксперта, в которой ответы на часть вопросов носят качественный характер, а на часть — количественный;

- ответы на вопросы экспертной, медицинской, маркетинговой или социологической анкеты, часть из которых носит количественный характер (возможно, интервальный), часть сводится к выбору одной из нескольких подсказок, а часть представляет собой тексты, и т.д.

Все средства измерения имеют погрешности. Однако до недавнего времени это очевидное обстоятельство никак не учитывалось в статистических процедурах. Только с конца 1970-х годов начала развиваться статистика интервальных данных, в которой предполагается, что исходные данные — это не числа, а интервалы. Статистику интервальных данных можно рассматривать как часть интервальной математики. Выводы в ней часто принципиально отличны от классических.

Различным подходам к статистическому анализу интервальных данных посвящена дискуссия [15]. В научной школе А. П. Воицинина изучены проблемы регрессионного анализа, планирования эксперимента, сравнения альтернатив и принятия решений в условиях интервальной неопределенности [16 – 22]. В разработанной нами асимптотической статистике интервальных данных на значения случайных величин наложены малые интервальные неопределенности (см., например, [23]). Основные результаты этого направления подробно изложены в главах учебников [7, 24, 25] и монографии [26]. Кроме двух основных направлений (полученные в них недавние результаты отражены в статьях [27 – 29]), разрабатывались и иные подходы (см., например, [30]).

Интервальные данные можно рассматривать как частный случай нечетких множеств. Если характеристическая функция нечеткого множества равна единице на некотором интервале и равна нулю вне этого интервала, то задание такого нечеткого множества эквивалентно заданию интервала. С методологической точки зрения важно, что теория нечетких множеств в определенном смысле сводится к теории случайных множеств. Цикл соответствующих теорем приведен в монографии [2], а также в учебниках [7, 24, 25, 31], монографии [26], недавней статье [32]. Казалось бы, публикаций много. Но приходится констатировать, что отнюдь не все специалисты знакомы с теоремами о сведении теории нечетких множеств к теории вероятностей.

Исторический путь статистической науки

Развитие статистических методов в нашей стране показано в главе 2 монографии [33, с. 13 – 21]. Приведем краткую сводку, позволяющую выявить роль статистики нечисловых данных.

К 60-м годам XX в. в нашей стране сформировалась научно-практическая дисциплина, которую называем классической математической статистикой. Новое поколение училось теории по фундаментальной монографии шведского математика Г. Крамера [34], написанной в военные годы и впервые изданной на русском языке в 1948 г. Из прикладных руководств назовем учебник [35] и таблицы с комментариями [36].

Затем внимание многих специалистов сосредоточилось на изучении математических конструкций, используемых в статистике. Пример таких работ — монография [37], в которой представлены продвинутое математические результаты, но трудно выделить рекомендации для статистика, анализирующего конкретные данные.

Как реакция на уход в математику выделилась новая научная дисциплина — прикладная статистика. В базовом учебнике по прикладной статистике [24] в качестве рубежа, когда это стало очевидным, указан 1981 г. — дата выхода массовым тиражом (33 940 экз.) сборника [38], в названии которого использован термин «прикладная статистика». С этого времени линии развития математической статистики и прикладной статистики разошлись. Первая из этих дисциплин полностью ушла в математику, потеряв интерес к практическим делам. Вторая [24] позиционировала себя в качестве науки об обработке данных — результатов наблюдений, измерений, испытаний, анализов, опытов, обследований.

Вполне естественно, что в прикладной статистике стали развиваться математические методы и модели. Необходимость их развития вытекает из потребностей конкретных прикладных исследований. Это математизированное ядро прикладной статистики назовем теоретической статистикой. Тогда под собственно прикладной статистикой следует понимать обширную промежуточную область между теоретической статистикой и применением статистических методов в конкретных областях. В нее входят, в частности, вопросы формирования вероятностно-статистических моделей и выбора конкретных методов анализа данных (т.е. методология прикладной статистики и других статистических методов), проблемы разработки и применения информационных статистических технологий, организации сбора и анализа данных, т.е. разработки статистических технологий.

Таким образом, общая схема современной статистической науки выглядит следующим образом (от абстрактного к конкретному).

1. Математическая статистика — часть математики, изучающая статистические структуры. Сама по себе не дает рецептов анализа статистических данных, однако разрабатывает методы, полезные для использования в теоретической статистике.

2. Теоретическая статистика — наука, посвященная моделям и методам анализа конкретных статистических данных.

3. Прикладная статистика (в узком смысле) посвящена статистическим технологиям сбора и обработки данных. Она включает в себя методологию статистических методов, вопросы организации выборочных исследований, разработки статистических технологий, создания и использования статистических программных продуктов.

4. Применение статистических методов в конкретных областях (в экономике и менеджменте — эконометрика, в биологии — биометрика, в химии — хеометрия, в технических исследованиях — технометрика и т.д.).

Часто позиции 2 и 3 вместе называют прикладной статистикой. Иногда позицию 1 именуют теоретической статистикой. Эти терминологические расхождения связаны с тем, что описанное выше развитие рассматриваемой научно-прикладной области не сразу, не полностью и не всегда адекватно отражается в сознании специалистов. Так, до сих пор выпускают учебники, соответствующие старой парадигме — уровню представлений середины XX века.

Примечание. Мы уточнили схему внутреннего деления статистической теории, предложенную в [39]. Естественный смысл приобрели термины «теоретическая статистика» и «прикладная статистика» (в узком смысле). Однако необходимо иметь в виду, что в базовом учебнике [24] прикладная статистика понимается в широком смысле, т.е. как объединение позиций 2 и 3. К сожалению, в настоящее время невозможно отождествить теоретическую статистику с математической, поскольку последняя (как часть математики — научной специальности «теория вероятностей и математическая статистика») заметно оторвалась от задач практики.

Отметим, что математическая статистика, как и теоретическая с прикладной, заметно отличается от ведомственной науки органов официальной государственной статистики. ЦСУ, Госкомстат, Росстат применяли и применяют лишь проверенные временем приемы XIX века. Возможно, следовало бы от этого ведомства полностью отмежеваться и сменить название научной дисциплины, например, на «Анализ данных». В настоящее время компромиссным является термин «статистические методы».

Во второй половине 80-х годов развернулось общественное движение в целях создания профессионального объединения статистиков. Аналогами являются британское Королевское статистическое общество (основано в 1834 г.) и Американская статистическая ассоциация (создана в 1839 г.). К сожалению, деятельность учрежденной в 1990 г. Всесоюзной статистической ассоциации оказалась парализованной в результате развала СССР. Среди стран СНГ наибольшую активность в настоящее время проявляют узбекские исследователи, регулярно проводящие представительные конференции по статистике и ее применениям.

О развитии статистики нечисловых данных

С 70-х годов XX в. в основном на основе запросов теории экспертных оценок (а также технических исследований, экономики, социологии и медицины) развивались различные направления статистики нечисловых данных. Были уста-

новлены основные связи между конкретными видами таких объектов, разработаны для них базовые вероятностные модели [40]. Сводка полученных результатов дана в монографии [2], препринте [41]. Это — предыстория статистики нечисловых данных. А история начинается с осмысления созданного, констатации [2, 3] в 1979 г. появления новой области прикладной статистики.

Следующий этап (80-е годы) — развитие статистики нечисловых данных в качестве самостоятельного научного направления в рамках математических методов исследования, ядром которого являются методы статистического анализа данных произвольной природы. Для работ этого периода характерна сосредоточенность на внутренних (внутриматематических) проблемах статистики нечисловых данных. Проводили всесоюзные конференции, выпускали монографии, сборники трудов, защищали диссертации (А. И. Орлов, К. А. Пярна, Г. В. Рыданова, Г. А. Сатаров, В. А. Трофимов, А. П. Шер, Д. С. Шмерлинг и др.). Наиболее представительным является сборник [42], подготовленный комиссией «Статистика объектов нечисловой природы» Научного Совета АН СССР по комплексной проблеме «Кибернетика» совместно с Институтом социологических исследований АН СССР. Конкретная информация по работам 80-х годов имеется в обзорах [5, 6].

В настоящее время в связи с активным использованием наукометрических показателей разнообразными администраторами научной деятельности распространилась преувеличенная оценка роли журналов в развитии науки. Опыт статистики нечисловых данных показывает, что естественная цепочка развития научного результата такова: тезисы доклада — тематический сборник — монография — учебник — широкое использование [43, 44]. Для развития нового направления публикации в научных журналах, вообще говоря, не обязательны. Ясно, что издание собственных журналов или завоевание позиций в уже существующих возможно лишь на этапе зрелости нового направления, но не на этапе его создания.

К 90-м годам статистика нечисловых данных с теоретической точки зрения была достаточно хорошо развита, основные идеи, подходы и методы были разработаны и изучены математически, в частности, доказано достаточно много теорем. Однако она оставалась недостаточно апробированной на практике. И в 90-е годы наступило время перехода от теоретико-статистических исследований к применению полученных результатов на практике, а также включения их в учебный процесс, что и было сделано. В 90-е годы в нашем журнале опубликованы обзоры [5, 12, 40]

по статистике объектов нечисловой природы и многочисленные конкретные исследования, рассмотренные в [6].

2000-е годы отмечены появлением развернутых публикаций основных результатов статистики интервальных данных в учебниках по прикладной статистике, теории принятия решений, эконометрике (см., например, [24, 25, 31]). Выпущен первый учебник по статистике интервальных данных [7].

В 2010-е годы представленная научной общественности новая парадигма математических методов исследования закрепила положение статистики нечисловых данных как центральной быстро растущей части современной прикладной статистики [1].

Статистика в пространствах произвольного вида

В чем принципиальная новизна статистики нечисловых данных? Для классической математической статистики характерна операция сложения. При расчете выборочных характеристик распределения (выборочного среднего арифметического, выборочной дисперсии и др.), в регрессионном анализе и других областях этой научной дисциплины постоянно используются суммы. Математический аппарат — законы больших чисел, Центральная предельная теорема и другие теоремы — нацелен на изучение сумм. Принципиально важно, что в статистике нечисловых данных нельзя использовать операцию сложения, поскольку элементы выборки лежат в пространствах, где нет этой операции. Методы обработки нечисловых данных основаны на принципиально ином математическом аппарате — на применении различных расстояний в пространствах объектов нечисловой природы.

Следует отметить, что в статистике нечисловых данных одна и та же математическая схема может с успехом применяться во многих прикладных областях, для анализа данных различных типов, а потому ее лучше всего формулировать и изучать в наиболее общем виде, для объектов произвольной природы.

Кратко рассмотрим несколько идей, развиваемых в статистике нечисловых данных для элементов выборок, лежащих в пространствах произвольного вида. Они нацелены на решение классических задач описания данных, оценивания, проверки гипотез, но — для неклассических данных, а потому неклассическими методами.

Первой обсудим проблему определения средних величин. В рамках теории измерений удастся указать вид средних величин, соответствующих тем или иным шкалам измерения [45]. Теория измерений [2, 46, 47], в середине XX в. рас-

смаатривавшаяся как часть математического обеспечения психологии, к настоящему времени признана общенаучной дисциплиной. Проблемы теории измерений постоянно рассматриваются в разделе журнала «Математические методы исследования» [48 – 51].

В классической математической статистике средние величины вводят с помощью операций сложения (выборочное среднее арифметическое, математическое ожидание) или упорядочения (выборочная и теоретическая медианы). В пространствах произвольной природы средние значения нельзя определить с помощью операций сложения или упорядочения. Теоретические и эмпирические средние приходится вводить как решения экстремальных задач. Теоретическое среднее определяется как решение задачи минимизации математического ожидания (в классическом смысле) расстояния от случайного элемента со значениями в рассматриваемом пространстве до фиксированной точки этого пространства (минимизируется указанная функция от этой точки). Для получения эмпирического среднего математического ожидания берется по эмпирическому распределению, т.е. берется сумма расстояний от некоторой точки до элементов выборки и затем минимизируется по этой точке (примером является медиана Кемени [52], методам нахождения которой посвящены недавние работы [53 – 55]). При этом и эмпирическое, и теоретическое средние как решения экстремальных задач могут быть не единственными элементами рассматриваемого пространства, а являться некоторыми множествами таких элементов. Они могут оказаться и пустыми. Тем не менее удалось сформулировать и доказать законы больших чисел для средних величин, определенных указанным образом, т.е. установить сходимость (в специально определенном смысле) эмпирических средних к теоретическим [7, 56, 57].

Оказалось, что методы доказательства законов больших чисел допускают более широкую область применения, чем та, для которой они были разработаны. А именно, удалось изучить [7, 58] асимптотику решений экстремальных статистических задач, к которым, как известно, сводится большинство постановок прикладной статистики. В частности, кроме законов больших чисел, установлена состоятельность оценок минимального контраста, в том числе оценок максимального правдоподобия и робастных оценок. К настоящему времени подобные оценки изучены также и в статистике интервальных данных. Полученные результаты относительно асимптотики решений экстремальных статистических задач применяются, например, в работах [59 – 61].

В статистике в пространствах произвольного вида большую роль играют непараметрические

оценки плотности распределения вероятностей, используемые, в частности, в различных алгоритмах регрессионного, дискриминантного, кластерного анализов. В статистике нечисловых данных предложен и изучен ряд типов непараметрических оценок плотности в пространствах произвольной природы, в том числе в дискретных пространствах [73 – 75]. В частности, доказана их состоятельность, изучена скорость сходимости и установлен (для ядерных оценок плотности) примечательный факт совпадения наилучшей скорости сходимости в произвольном пространстве с той, которая имеет место в классической теории для числовых случайных величин [74].

Введем обозначения. Пусть (Z, A) — измеримое пространство, p и q — сигма-конечные меры на (Z, A) , причем p абсолютно непрерывна относительно q , т.е. из $q(B) = 0$ следует $p(B) = 0$ для любого множества B из сигма-алгебры A . В этом случае на (Z, A) существует неотрицательная измеримая функция $f(x)$ такая, что

$$q(C) = \int_C f(x) p(dx) \quad (1)$$

для любого множества C из сигма-алгебры измеримых множеств A . Функция $f(x)$ называется производной Радона – Никодима меры q по мере p , а в случае, когда q — вероятностная мера, эта функция является также плотностью вероятности q по отношению к мере p [62, с. 460].

Пусть $X_1, X_2, \dots, X_n$ — независимые одинаково распределенные случайные элементы (величины), распределение которых задается вероятностной мерой q . В статьях [63, 64] введено несколько видов непараметрических оценок плотности вероятности q по выборке $X_1, X_2, \dots, X_n$. Подробнее изучены линейные оценки. В статьях [65, 66] рассмотрены их частные случаи — ядерные оценки плотности в пространствах произвольной природы. В статьях [67, 68] асимптотическая теория ядерных оценок плотности развита, прежде всего, для нужд статистики конкретных видов объектов нечисловой природы, в которой основной интерес представляют конечные пространства Z . Мера p при этом не непрерывная, а дискретная, например считающая. Таким образом, в рамках единого подхода удаётся рассмотреть оценки плотностей и оценки вероятностей.

В предположении непрерывности неизвестной плотности $f(x)$ представляется целесообразным «размазать» каждый атом эмпирической меры, т.е. рассмотреть линейные оценки, введен-

ные в первой работе автора по нечисловой статистике [3, с. 24],

$$f_n(x) = \frac{1}{n} \sum_{1 \leq i \leq n} g_n(x, X_i), \quad g_n: Z^2 \rightarrow R^1, \quad (2)$$

в которых действительзначные функции g_n удовлетворяют некоторым условиям регулярности.

Пусть d — показатель различия (синоним — мера близости) на Z [4] (в наиболее важных случаях — метрика на Z). В [69] введены ядерные оценки плотности — оценки вида (2) с

$$g_n(x, X_i) = \frac{1}{b(h_n, x)} K\left(\frac{d(x, X_i)}{h_n}\right),$$

$$K: [0, +\infty) \rightarrow R^1, \quad (3)$$

где $K = K(u)$ — ядро (ядерная функция); h_n — последовательность положительных чисел (показателей размытости); $b(h_n, x)$ — нормировочный множитель. В [70] линейные оценки (2) с функциями g_n из (3) названы «обобщенными оценками типа Парзена – Розенблатта», так как в частном случае $Z = R^1$, $d(x, X_i) = |x - X_i|$, $b(h_n, x) = h_n$ они переходят в известные оценки, введенные Розенблаттом [71] и Парзеном [72].

Цель статей [73, 74] — завершение цикла работ, посвященного математическому изучению асимптотических свойств различных видов непараметрических оценок плотности распределения вероятности в пространствах общей природы. Изучен средний квадрат ошибки ядерной оценки плотности. С целью максимизации порядка его убывания обоснован выбор ядерной функции и последовательности показателей размытости. Основные понятия — круговая функция распределения и круговая плотность. Порядок сходимости в общем случае тот же, что и при оценивании плотности числовой случайной величины [75], но основные условия наложены не на плотность случайной величины, а на круговую плотность. Далее рассматриваем другие виды непараметрических оценок плотности — гистограммные оценки и оценки типа Фикс – Ходжеса. Затем изучаем непараметрические оценки регрессии и их применение для решения задач дискриминантного анализа в пространстве общей природы.

Дискриминантный, кластерный, регрессионный анализы в пространствах произвольной природы основаны либо на параметрической теории (и тогда применяется подход, связанный с асимптотикой решения экстремальных статистических задач), либо на непараметрической теории (и тогда используются алгоритмы на основе непараметрических оценок плотности).

Для анализа нечисловых, в частности, экспертных данных, весьма важны методы классификации [76 – 78]. Интересно движение мысли в обратном направлении — наиболее естественно ставить и решать задачи классификации, основанные на использовании расстояний или показателей различия, именно в рамках статистики объектов нечисловой природы (а не, скажем, многомерного статистического анализа). Это касается как распознавания образов с учителем (другими словами, дискриминантного анализа), так и распознавания образов без учителя (кластерного анализа). Аналогичным образом задачи многомерного шкалирования, т.е. визуализации данных [79 – 81], также естественно отнести к статистике объектов нечисловой природы. Важны методы оценки истинной размерности признакового пространства [82].

Отметим несколько конкретных научных результатов математической теории классификации. В задачах диагностики (дискриминантного анализа), как следует из леммы Неймана – Пирсона, целесообразно строить алгоритмы на основе отношения непараметрических оценок плотностей распределения вероятностей, соответствующих классам [83]. Установлено, что наилучшим показателем качества алгоритма диагностики является прогностическая сила [84]. Устойчивость классификации относительно выбора метода кластер-анализа обосновывает вывод о реальности кластеров [85], и т.д. (см. соответствующий раздел в обзоре [1]).

Для проверки гипотез в пространствах нечисловой природы могут быть использованы статистики интегрального типа [3, 86], в частности, типа омега-квадрат [87, 88]. Отметим, что предельная теория таких статистик, построенная первоначально в классической постановке, приобрела естественный (завершенный, изящный) вид именно для пространств произвольного вида [89, 90], поскольку при этом удалось провести рассуждения, опираясь на базовые математические соотношения, а не на те частные (с общей точки зрения), что были связаны с конечномерным пространством.

О некоторых областях статистики нечисловых данных

Кратко рассмотрим некоторые статистические методы анализа данных [91], лежащих в конкретных пространствах нечисловой природы.

Непараметрическая статистика — это прежде всего ранговая статистика, т.е. основанная на рангах — номерах элементов выборок в вариационных рядах. Ранги измерены в порядковых шкалах, а значения ранговых статистик инвариантны относительно любых строго возрастающих

преобразований — допустимых преобразований в таких шкалах. Непараметрическая статистика позволяет делать статистические выводы, оценивать характеристики и плотность распределения, проверять статистические гипотезы без слабо обоснованных предположений о том, что функция распределения элементов выборки входит в то или иное параметрическое семейство. Например, широко распространена вера в то, что статистические данные часто подчиняются нормальному распределению. Математики думают, что это — экспериментальный факт, установленный в прикладных исследованиях. Прикладники уверены, что математики доказали нормальность результатов наблюдений. Между тем анализ конкретных результатов наблюдений, в частности, погрешностей измерений, приводит всегда к одному и тому же выводу — в подавляющем большинстве случаев реальные распределения существенно отличаются от нормальных. На этот объективный факт обращал внимание В. В. Налимов в своей классической монографии [92]. Научная школа метролога П. В. Новицкого многочисленными экспериментами подтвердила отсутствие нормальности погрешностей измерений [93]. Опубликованная в журнале сводка [94] (см. также [95]) включена в учебники [24, 31]. В [96] установлено, что по выборкам объемов 6 – 50, как правило, не удастся отличить нормальное распределение от других видов распределений.

Некритическое использование гипотезы нормальности часто приводит к значительным ошибкам, например, при отбраковке резко выделяющихся результатов наблюдений (выбросов), при статистическом контроле качества и в других случаях [24]. Поэтому целесообразно использовать непараметрические методы, в которых на функции распределения результатов наблюдений наложены весьма слабые требования. Обычно предполагается лишь их непрерывность. К настоящему времени с помощью непараметрических методов можно решать практически тот же круг задач, что ранее решался параметрическими методами. Примеры — оценивание характеристик распределения [97] и проверка гипотезы однородности для независимых [87, 99, 100] и связанных [88] выборок. Однако эта информация еще не вошла в массовое сознание. До сих пор тупиковой тематике параметрической статистики посвящены обширные разделы учебников и программных продуктов.

Современное состояние непараметрической статистики рассмотрено в [101, 102]. Эта область исследований продолжает активно развиваться. Отметим научные результаты как внутри неё [103, 104], так и на стыке с другими областями [105, 106].

Представляют практический интерес результаты, связанные с конкретными областями статистики объектов нечисловой природы, в частности, со статистикой нечетких множеств [107] и со статистикой случайных множеств (напомним, что теория нечетких множеств в определенном смысле сводится к теории случайных множеств [32]), с непараметрической теорией парных сравнений и люсианов (бернуллиевских бинарных векторов) [108], с аксиоматическим введением метрик в конкретных пространствах объектов нечисловой природы [109], а также с рядом других конкретных постановок.

Результаты контроля штучной продукции по альтернативному признаку представляют собой последовательности из 0 и 1 — объекты нечисловой природы (люсианы), а потому теорию статистического контроля относят к статистике нечисловых данных [5, 6]. Работы по этой тематике предназначены для специалистов по статистическим методам управления качеством продукции [110 – 112].

Статистика нечисловых данных порождена потребностями практики, прежде всего в области экспертных оценок. Можно констатировать, что анализ экспертных оценок [113] — это прикладное «зеркало» общей теории. Решения задач теории экспертных оценок обобщались в статистике нечисловых данных. При движении мысли в обратном направлении результаты статистики в пространствах общей природы интерпретировались для анализа экспертных оценок. Как и для статистики нечисловых данных в целом, публикации шли по траектории: тезисы доклада — тематический сборник — монография — учебник — широкое использование [43, 44]. Вполне естественно, что названия сборников трудов неформального научного коллектива, развивающего статистику нечисловых данных, начинались со слов «Экспертные оценки» [114 – 117]. Отметим, что публикации в журналах не сыграли значительной роли в развитии рассматриваемых научных направлений. Обзор развития экспертных технологий в нашей стране дан в статьях [118 – 120].

Вопросы внедрения математических методов исследования всегда были в центре внимания журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» [121 – 123]. Подчеркивались большое теоретическое и прикладное значение статистики нечисловых данных [124], необходимости перехода от отдельных методов анализа данных к разработке высоких статистических технологий [125, 126] и использования современных систем внедрения математических методов, таких как система «Шесть сигм» и ее аналоги [127]. Обсуждались проблемы программного обеспечения [128 – 131]. Однако приходится констатировать,

что создание линейки современных программных продуктов по статистике нечисловых данных — пока дело будущего.

Нерешенные задачи статистики нечисловых данных

Начнем с обсуждения влияния отклонений от традиционных предпосылок. В вероятностной теории статистических методов выборка обычно моделируется как конечная последовательность независимых одинаково распределенных случайных величин или векторов. В устаревшей парадигме середины XX в. часто предполагают, что эти величины (векторы) имеют нормальное распределение.

При внимательном взгляде совершенно ясна нереалистичность приведенных классических предпосылок. Независимость результатов измерений обычно принимается «из общих предположений», между тем во многих случаях очевидна их коррелированность. Одинаковая распределенность также вызывает сомнения из-за изменения во времени свойств измеряемых образцов, средств измерения и психофизического состояния специалистов, проводящих измерения (испытания, анализы, опыты). Даже обоснованность самого применения вероятностных моделей иногда вызывает сомнения, например, при моделировании уникальных измерений (согласно классическим воззрениям, теорию вероятностей обычно привлекают при изучении массовых явлений). И уж совсем редко распределения результатов измерений можно считать нормальными [24, 31].

Итак, методы классической математической статистики обычно используют вне сферы их обоснованной применимости. Каково влияние отклонений от традиционных предпосылок на статистические выводы? В настоящее время об этом имеются лишь отрывочные сведения. Так, три примера в статье [6] показывают весь спектр возможных свойств классических расчетных методов в случае отклонения от нормальности. Методы построения доверительного интервала для математического ожидания оказываются вполне пригодными при таких отклонениях. Методы проверки однородности двух независимых выборок с помощью двухвыборочного критерия Стьюдента пригодны в некоторых случаях. В задаче отбраковки (исключения) резко выделяющихся наблюдений (выбросов) расчетные методы, основанные на нормальности, оказались полностью непригодными.

Итак, отметим необходимость изучения свойств расчетных методов классической математической статистики, опирающихся на предположение нормальности, в ситуациях, когда это

предположение не выполнено. Аппаратом для такого изучения наряду с методом Монте-Карло могут послужить предельные теоремы теории вероятностей, прежде всего ЦПТ, поскольку интересующие нас расчетные методы обычно используют разнообразные суммы. Пока подобное изучение не проведено, остается неясной научная ценность, например, применения основанного на предположении многомерной нормальности факторного анализа к векторам из переменных, принимающих небольшое число градаций и к тому же измеренных в порядковой шкале.

Нерешенным проблемам статистики посвящены статьи [132, 133]. Одна из важных проблем — использование асимптотических результатов при конечных объемах выборок. Конечно, естественно изучить свойства алгоритма с помощью метода Монте-Карло. Однако из какого конкретного распределения брать выборки при моделировании? От выбора распределения зависит результат. Кроме того, датчики псевдослучайных чисел лишь имитируют случайность. До сих пор неизвестно, каким датчиком целесообразно пользоваться в случае возможного безграничного роста размерности пространства. В нашем журнале продолжается дискуссия, начатая статьями [134, 135].

Другая проблема — обоснование выбора одного из многих критериев для проверки конкретной гипотезы. Например, для проверки однородности двух независимых выборок можно использовать критерии Стьюдента, Крамера – Уэлча, Лорда, хи-квадрат, Вилкоксона (Манна – Уитни), Ван-дер-Вардена, Сэвиджа, Н. В. Смирнова, типа омега-квадрат (Лемана – Розенблатта), Реньи, Г. В. Мартынова и др. [87, 103]. Какой выбрать?

Критерии однородности проанализированы в [136]. Естественных подходов к сравнению критериев несколько — на основе асимптотической относительной эффективности по Бахадуру, Ходжесу – Леману, Питмену. И каждый из перечисленных критериев является оптимальным при соответствующей альтернативе или подходящем распределении на множестве альтернатив. При этом математические выкладки обычно используют альтернативу сдвига, сравнительно редко встречающуюся в практике анализа реальных статистических данных. Итог печален — блестящая математическая техника, продемонстрированная в [136], не позволяет дать рекомендации для выбора критерия проверки однородности при анализе реальных данных.

Проблемы разработки высоких статистических технологий поставлены в [125, 126] (см. также одноименный сайт <http://orlovs.pp.ru>). Используемые при обработке реальных данных статистические технологии состоят из последовательности операций, каждая из которых, как пра-

вило, хорошо изучена, поскольку сводится к оцениванию (параметров, характеристик, распределений) или проверке той или иной гипотезы. Однако статистические свойства результатов обработки, полученных в ходе последовательного применения таких операций, мало изучены [137]. Необходима теория, позволяющая изучать свойства статистических технологий и так их конструировать, чтобы обеспечить высокое качество обработки данных.

В заключение отметим, что развернутое описание статистики нечисловых данных дано в монографиях [7, 24, 31]. При дальнейшем развитии исследований важно опираться на современную методологию [14, 138].

ЛИТЕРАТУРА

- Орлов А. И. Развитие математических методов исследования (2006 – 2015 гг.) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 1. С. 78 – 86.
- Орлов А. И. Устойчивость в социально-экономических моделях. — М.: Наука, 1979. — 296 с.
- Орлов А. И. Статистика объектов нечисловой природы и экспертные оценки / Экспертные оценки. Вопросы кибернетики. Вып. 58. — М.: Научный Совет АН СССР по комплексной проблеме «Кибернетика», 1979. С. 17 – 33.
- Тюрин Ю. Н., Литвак Б. Г., Орлов А. И., Сатаров Г. А., Шмерлинг Д. С. Анализ нечисловой информации / Заводская лаборатория. 1980. Т. 46. № 10. С. 931 – 935.
- Орлов А. И. Статистика объектов нечисловой природы (обзор) / Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 3. С. 76 – 83.
- Орлов А. И. Тридцать лет статистики объектов нечисловой природы (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 5. С. 55 – 64.
- Орлов А. И. Организационно-экономическое моделирование. Ч. 1. Нечисловая статистика. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009. — 544 с.
- Кун Т. Структура научных революций. — М.: АСТ, 2003. — 605 с.
- Орлов А. И. Новая парадигма прикладной статистики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. I. С. 87 – 93.
- Орлов А. И. Новая парадигма математических методов исследования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 5.
- Орлов А. И. О новой парадигме математических методов исследования / Научный журнал КубГАУ. 2016. № 122. С. 807 – 832.
- Орлов А. И. Объекты нечисловой природы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1995. Т. 61. № 3. С. 43 – 52.
- Бернштейн С. Н. Современное состояние теории вероятностей и ее приложений / Труды Всероссийского съезда математиков в Москве 27 апреля – 4 мая 1927 г. — М. — Л.: ГИЗ, 1928. С. 50 – 63.
- Новиков А. М., Новиков Д. А. Методология. — М.: СИНТЕГ, 2007. — 668 с.
- Дискуссия по анализу интервальных данных / Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 7. С. 75 – 95.
- Воцинин А. П. Метод оптимизации объектов по интервальным моделям целевой функции. — М.: МЭИ, 1987. — 109 с.
- Воцинин А. П., Сотиров Г. Р. Оптимизация в условиях неопределенности. — М.: МЭИ; — София: Техника, 1989. — 224 с.
- Воцинин А. П., Акматбеков Р. А. Оптимизация по регрессионным моделям и планирование эксперимента. — Бишкек: Илим, 1991. — 164 с.
- Воцинин А. П. Метод анализа данных с интервальными ошибками в задачах проверки гипотез и оценивания параметров неявных линейно параметризованных функций / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 3. С. 51 – 64.
- Воцинин А. П. Интервальный анализ данных: развитие и перспективы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 1. С. 118 – 126.
- Воцинин А. П., Бронз П. В. Построение аналитических моделей по данным вычислительного эксперимента в задачах анализа чувствительности и оценки экономических рисков / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 101 – 109.
- Воцинин А. П., Скибицкий Н. В. Интервальный подход к выражению неопределенности измерений и калибровке цифровых измерительных систем / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 11. С. 66 – 71.
- Гуськова Е. А., Орлов А. И. Интервальная линейная парная регрессия (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 3. С. 57 – 63.
- Орлов А. И. Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 671 с.
- Орлов А. И. Теория принятия решений. — М.: Экзамен, 2006. — 576 с.
- Орлов А. И., Луценко Е. В. Системная нечеткая интервальная математика. — Краснодар: КубГАУ, 2014. — 600 с.
- Орлов А. И. Статистика интервальных данных (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 3. С. 61 – 69.
- Скибицкий Н. В., Севальнев Н. В. Интервальные модели в задачах оптимального управления с дифференциальными связями / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 11. С. 73 – 80.
- Скибицкий Н. В. Построение прямых и обратных статистических характеристик объектов по интервальным данным / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. I. С. 87 – 93.
- Таранцев А. А. О связи интервального анализа с теорией вероятностей / Заводская лаборатория. 2004. Т. 70. № 3. С. 60 – 65.
- Орлов А. И. Эконометрика. — М.: Экзамен, 2002. — 576 с.
- Орлов А. И. Теория нечетких множеств — часть теории вероятностей / Научный журнал КубГАУ. 2013. № 92. С. 51 – 60.
- Орлов А. И., Луценко Е. В., Лойко В. И. Организационно-экономическое, математическое и программное обеспечение контроллинга, инноваций и менеджмента: монография. — Краснодар: КубГАУ, 2016. — 600 с.
- Крамер Г. Математические методы статистики. — М.: Мир, 1975. — 648 с.
- Смирнов Н. В., Душин-Барковский И. В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. Изд. 3-е, стереотипное. — М.: Наука, 1969. — 512 с.
- Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. Изд. 3-е. — М.: Наука, 1983. — 416 с.
- Каган А. М., Линник Ю. В., Рао С. Р. Характеризационные задачи математической статистики. — М.: Наука, 1972. — 656 с.
- Современные проблемы кибернетики (прикладная статистика). — М.: Знание, 1981. — 64 с.
- Орлов А. И. О перестройке статистической науки и её применений / Вестник статистики. 1990. № 1. С. 65 – 71.
- Орлов А. И. Вероятностные модели конкретных видов объектов нечисловой природы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1995. Т. 61. № 5. С. 43 – 51.
- Тюрин Ю. Н., Литвак Б. Г., Орлов А. И., Сатаров Г. А., Шмерлинг Д. С. Анализ нечисловой информации. — М.: Научный Совет АН СССР по комплексной проблеме «Кибернетика», 1981. — 80 с.
- Андреев В. Г., Орлов А. И., Толстова Ю. Н. (ответственные редакторы). Анализ нечисловой информации в социологических исследованиях. — М.: Наука, 1985. — 220 с.

43. Орлов А. И. Критерии выбора показателей эффективности научной деятельности / Контроллинг. 2013. № 3(49). С. 72 – 78.
44. Лойко В. И., Луценко Е. В., Орлов А. И. Современные подходы в наукометрии. — Краснодар: КубГАУ, 2017. — 532 с.
45. Орлов А. И. Характеризация средних величин шкалами измерения / Научный журнал КубГАУ. 2017. № 134. С. 877 – 907.
46. Психологические измерения: Сб. статей. — М.: Мир, 1967. — 196 с.
47. Пфанцгаль И. Теория измерений. — М.: Мир, 1976. — 248 с.
48. Толстова Ю. Н. Краткая история развития репрезентативной теории измерений / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 3. С. 49 – 56.
49. Орлов А. И. Репрезентативная теория измерений и ее применения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 3. С. 57 – 62.
50. Барский Б. В., Соколов М. В. Средние величины, инвариантные относительно допустимых преобразований шкалы измерения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 1. С. 59 – 66.
51. Орлов А. И. Математические методы исследования и теория измерений / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 1. С. 67 – 70.
52. Кемени Дж., Снелл Дж. Кибернетическое моделирование: Некоторые приложения. — М.: Советское радио, 1972. — 192 с.
53. Жуков М. С., Орлов А. И. Использование экспертных ранжировок при расчетах кредитного риска в банке / Инновации в менеджменте. 2017. № 1. С. 18 – 25.
54. Жуков М. С., Орлов А. И. Задача исследования итогового ранжирования мнений группы экспертов с помощью медианы Кемени / Научный журнал КубГАУ. 2016. № 122. С. 785 – 806.
55. Жуков М. С., Орлов А. И., Фалько С. Г. Экспертные оценки в рисках / Контроллинг. 2017. № 4(66). С. 24 – 27.
56. Орлов А. И. Средние величины и законы больших чисел в пространствах произвольной природы / Научный журнал КубГАУ. 2013. № 89. С. 556 – 586.
57. Орлов А. И. О средних величинах / Управление большими системами. Выпуск 46. — М.: ИПУ РАН, 2013. С. 88 – 117.
58. Орлов А. И. Предельная теория решений экстремальных статистических задач / Научный журнал КубГАУ. 2017. № 133. С. 579 – 600.
59. Орлов А. И. Методы поиска наиболее информативных множеств признаков в регрессионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1995. Т. 61. № 1. С. 56 – 58.
60. Орлов А. И. Асимптотическое поведение решений экстремальных статистических задач / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 10. С. 45 – 46.
61. Тырсин А. Н. Робастное построение линейных регрессионных моделей по экспериментальным данным / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 11. С. 53 – 58.
62. Вероятность и математическая статистика: Энциклопедия / Гл. ред. Ю. В. Прохоров. — М.: Большая Российская Энциклопедия, 1999. — 910 с.
63. Орлов А. И. Оценки плотности в пространствах произвольной природы / Статистические методы оценивания и проверки гипотез: межвуз. сб. науч. тр. Вып. 25. — Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т, 2013. С. 21 – 33.
64. Орлов А. И. Оценки плотности распределения вероятностей в пространствах произвольной природы / Научный журнал КубГАУ. 2014. № 99. С. 15 – 32.
65. Орлов А. И. Ядерные оценки плотности в пространствах произвольной природы / Статистические методы оценивания и проверки гипотез: межвуз. сб. науч. тр. Вып. 26. — Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т, 2015. С. 43 – 57.
66. Орлов А. И. Предельные теоремы для ядерных оценок плотности в пространствах произвольной природы / Научный журнал КубГАУ. 2015. № 108. С. 316 – 333.
67. Орлов А. И. Непараметрические ядерные оценки плотности вероятности в дискретных пространствах / Научный журнал КубГАУ. 2016. № 122. С. 833 – 855.
68. Орлов А. И. Ядерные оценки плотности в конечных пространствах / Статистические методы оценивания и проверки гипотез: межвуз. сб. науч. тр. Вып. 27. — Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т, 2016. С. 24 – 37.
69. Орлов А. И. Статистика объектов нечисловой природы / Теория вероятностей и ее применения. 1980. Т. XXV. № 3. С. 655 – 656.
70. Орлов А. И. Непараметрические оценки плотности в топологических пространствах / Прикладная статистика. Ученые записки по статистике. Т. 45. — М.: Наука, 1983. С. 12 – 40.
71. Rosenblatt M. Remarks on some nonparametric estimates of a density function / Ann. Math. Statist. 1956. Vol. 27. N 5. P 832 – 837.
72. Parzen E. On estimation of a probability density function and mode / Ann. Math. Statist. 1962. Vol. 33. N 6. P 1065 – 1076.
73. Орлов А. И. Асимптотика оценок плотности распределения вероятностей / Научный журнал КубГАУ. 2017. № 131. С. 845 – 873.
74. Орлов А. И. Скорость сходимости ядерных оценок плотности в пространствах произвольной природы / Статистические методы оценивания и проверки гипотез: межвуз. сб. науч. тр. Вып. 28. — Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т, 2018. С. 35 – 45.
75. Ибрагимов И. А., Хасьминский Р. З. Асимптотическая теория оценивания. — М.: Наука, 1979. — 528 с.
76. Орлов А. И. О развитии математических методов теории классификации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 7. С. 51 – 63.
77. Орлов А. И., Толчеев В. О. Об использовании непараметрических статистических критериев для оценки точности методов классификации (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 3. С. 58 – 66.
78. Орлов А. И. Три основных результата математической теории классификации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 5. С. 63 – 70.
79. Перекрест В. Т. Нелинейный типологический анализ социально-экономической информации: Математические и вычислительные методы. — Л.: Наука, 1983. — 176 с.
80. Терехина А. Ю. Анализ данных методами многомерного шкалирования. — М.: Наука, 1986. — 168 с.
81. Лагутин М. Б. Визуальное представление тесноты связей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 7. С. 53 – 57.
82. Луценко Е. В., Орлов А. И. Методы снижения размерности пространства статистических данных / Научный журнал КубГАУ. 2016. № 119. С. 92 – 107.
83. Орлов А. И. Математические методы исследования и диагностика материалов (Обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 3. С. 53 – 64.
84. Орлов А. И. Прогностическая сила — наилучший показатель качества алгоритма диагностики / Научный журнал КубГАУ. 2014. № 99. С. 33 – 49.
85. Орлов А. И. Устойчивость классификации относительно выбора метода кластер-анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 1. С. 68 – 71.
86. Орлов А. И. Асимптотическое поведение статистик интегрального типа / Доклады АН СССР. 1974. Т. 219. № 4. С. 808 – 811.
87. Орлов А. И. О проверке однородности двух независимых выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 1. С. 55 – 60.
88. Орлов А. И. Методы проверки однородности связанных выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 7. С. 57 – 61.

89. Орлов А. И. Асимптотическое поведение статистик интегрального типа / Вероятностные процессы и их приложения. Межвузовский сборник научных трудов. — М.: МИЭМ, 1989. С. 118 – 123.
90. Орлов А. И. Предельная теория непараметрических статистик / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 100. С. 31 – 52.
91. Орлов А. И. Организационно-экономическое моделирование: учебник: в 3 ч. Ч. 3. Статистические методы анализа данных. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2012. — 624 с.
92. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. — М.: Физматгиз, 1960. — 430 с.
93. Новицкий П. В., Зограф И. А. Оценка погрешностей результатов измерений. — Л.: Энергоатомиздат, 1985. — 248 с.
94. Орлов А. И. Часто ли распределение результатов наблюдений является нормальным? / Заводская лаборатория. 1991. Т. 57. № 7. С. 64 – 66.
95. Орлов А. И. Распределения реальных статистических данных не являются нормальными / Научный журнал КубГАУ. 2016. № 117. С. 71 – 90.
96. Селезнев В. Д., Денисов К. С. Исследование свойств критериев согласия функции распределения данных с гауссовой методом Монте-Карло для малых выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 1. С. 68 – 73.
97. Орлов А. И. Непараметрическое точечное и интервальное оценивание характеристик распределения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 5. С. 65 – 70.
98. Орлов А. И. Проверка статистической гипотезы однородности математических ожиданий двух независимых выборок: критерий Крамера – Уэлча вместо критерия Стьюдента / Научный журнал КубГАУ. 2015. № 110. С. 197 – 218.
99. Орлов А. И. Двухвыборочный критерий Вилкоксона — анализ двух мифов / Научный журнал КубГАУ. 2014. № 104. С. 91 – 111.
100. Орлов А. И. Состоятельные критерии проверки абсолютной однородности независимых выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 11. С. 66 – 70.
101. Орлов А. И. Структура непараметрической статистики (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 62 – 72.
102. Орлов А. И. Современное состояние непараметрической статистики / Научный журнал КубГАУ. 2015. № 106. С. 239 – 269.
103. Орлов А. И. Реальные и номинальные уровни значимости при проверке статистических гипотез / Научный журнал КубГАУ. 2015. № 114. С. 42 – 54.
104. Орлов А. И. Модель анализа совпадений при расчете непараметрических ранговых статистик / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 11. С. 66 – 72.
105. Муравьева В. С., Орлов А. И. Непараметрическое оценивание точки пересечения регрессионных прямых / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 1. С. 63 – 68.
106. Орлов А. И. Непараметрический метод наименьших квадратов с периодической составляющей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 65 – 75.
107. Орлов А. И. Статистика нечетких данных / Научный журнал КубГАУ. 2016. № 119. С. 75 – 91.
108. Орлов А. И. Теория люсианов / Научный журнал КубГАУ. 2014. № 101. С. 275 – 304.
109. Орлов А. И. Расстояния в пространствах статистических данных / Научный журнал КубГАУ. 2014. № 101. С. 227 – 252.
110. Орлов А. И. Статистический контроль по двум альтернативным признакам и метод проверки их независимости по совокупности малых выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 1. С. 58 – 62.
111. Орлов А. И. Основные проблемы контроллинга качества / Научный журнал КубГАУ. 2015. № 111. С. 20 – 52.
112. Орлов А. И. Предельные теоремы в статистическом контроле / Научный журнал КубГАУ. 2016. № 116. С. 462 – 483.
113. Орлов А. И. Организационно-экономическое моделирование: учебник. В 3 ч. Ч. 2. Экспертные оценки. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. — 486 с.
114. Статистические методы анализа экспертных оценок / Ученые записки по статистике. Т. 29. — М.: Наука, 1977. — 385 с.
115. Экспертные оценки / Вопросы кибернетики. Вып. 58. — М.: Научный Совет АН СССР по комплексной проблеме «Кибернетика», 1979. — 200 с.
116. Экспертные оценки в системных исследованиях / Сб. тр. Вып. 4. — М.: ВНИИСИ, 1979. — 120 с.
117. Экспертные оценки в задачах управления / Сб. тр. — М.: Институт проблем управления, 1982. — 106 с.
118. Орлов А. И. Экспертные оценки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 1. С. 54 – 60.
119. Орлов А. И. О развитии экспертных технологий в нашей стране / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 11. С. 64 – 70.
120. Орлов А. И. Теория экспертных оценок в нашей стране / Научный журнал КубГАУ. 2013. № 93. С. 1 – 11.
121. Гнеденко Б. В., Орлов А. И. Роль математических методов исследования в кардинальном ускорении научно-технического прогресса / Заводская лаборатория. 1988. Т. 54. № 1. С. 1 – 4.
122. Орлов А. И. О современных проблемах внедрения прикладной статистики и других статистических методов / Заводская лаборатория. 1992. Т. 58. № 1. С. 67 – 74.
123. Орлов А. И. Сертификация и статистические методы (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1997. Т. 63. № 3. С. 55 – 62.
124. Горский В. Г., Орлов А. И. Математические методы исследования: итоги и перспективы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 1. С. 108 – 112.
125. Орлов А. И. Высокие статистические технологии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 11. С. 55 – 60.
126. Орлов А. И. О высоких статистических технологиях / Научный журнал КубГАУ. 2015. № 105. С. 14 – 38.
127. Орлов А. И. «Шесть сигм» — новая система внедрения математических методов исследования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 50 – 53.
128. Орлов А. И. Математическое обеспечение сертификации: сравнительный анализ диалоговых систем по статистическому контролю / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 7. С. 46 – 49.
129. Смирнова О. С. Программное обеспечение для статистического анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 68 – 75.
130. Орлов А. И. Статистические пакеты — инструменты исследователя / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 76 – 78.
131. Жуков М. С. Об алгоритмах расчета медианы Кемени / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 7. С. 72 – 78.
132. Загоруйко Н. Г., Орлов А. И. Некоторые нерешенные математические задачи прикладной статистики / Современные проблемы кибернетики (прикладная статистика). — М.: Знание, 1981. С. 53 – 63.
133. Орлов А. И. Некоторые нерешенные вопросы в области математических методов исследования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 3. С. 52 – 56.
134. Орлов А. И. Предельные теоремы и метод Монте-Карло / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 7. С. 67 – 72.
135. Григорьев Ю. Д. Метод Монте-Карло: вопросы точности асимптотических решений и качества генераторов псевдослучайных чисел / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 7. С. 72 – 84.

136. Никитин Я. Ю. Асимптотическая эффективность непараметрических критериев. — М.: Наука, 1995. — 240 с.
137. Орлов А. И. Проблема множественных проверок статистических гипотез / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 5. С. 51 – 54.
138. Орлов А. И. О методологии статистических методов / Научный журнал КубГАУ. 2014. № 104. С. 53 – 80.

REFERENCES

1. Orlov A. I. Development of the Methods of Mathematical Research (2006 – 2015) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part 1. P. 78 – 86 [in Russian].
2. Orlov A. I. Stability in socio-economic models. — Moscow: Nauka, 1979. — 296 p. [in Russian].
3. Orlov A. I. Statistics of Non-Numeric Objects and Expert Estimation / Expert estimates. Questions of cybernetics. Vol. 58. — Moscow: Nauch. Sovet AN SSSR po kompleksnoi probleme “Kibernetika”, 1979. P. 17 – 33 [in Russian].
4. Tyurin Yu. N., Litvak B. G., Orlov A. I., Satarov G. A., Shmerling D. S. Analysis of non-numeric information / Zavod. Lab. 1980. Vol. 46. N 10. P. 931 – 935 [in Russian].
5. Orlov A. I. Statistics of Non-Numeric Objects (review) / Zavod. Lab. 1990. Vol. 56. N 3. P. 76 – 83 [in Russian].
6. Orlov A. I. Thirty Years of the Statistics of Non-Numeric Objects (review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 5. P. 55 – 64 [in Russian].
7. Orlov A. I. Organizational-economic modeling: Textbook. Part 1. Nonnumeric statistics. — Moscow: Izd. MGTU im. N. É. Bauman, 2009. — 542 p. [in Russian].
8. Kuhn T. The Structure of Scientific Revolutions. — Moscow: AST, 2003. — 605 p. [in Russian].
9. Orlov A. I. The New Paradigm of Applied Statistics / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part I. P. 87 – 93 [in Russian].
10. Orlov A. I. The New Paradigm of Mathematical Methods of Research / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 7. P. 5 [in Russian].
11. Orlov A. I. About the New Paradigm of Mathematical Methods of Research / Nauch. Zh. KubGAU. 2016. N 122. P. 807 – 832 [in Russian].
12. Orlov A. I. Objects of non-numeric nature / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1995. Vol. 61. N 3. P. 43 – 52 [in Russian].
13. Bernshtein S. N. The current state of probability theory and its applications / Proc. of the All-Russian Congress of Mathematicians in Moscow, April 27 – May 4, 1927. — Moscow – Leningrad: GIZ, 1928. P. 50 – 63 [in Russian].
14. Novikov A. M., Novikov D. A. Methodology. — Moscow: SINTEG, 2007. — 668 p. [in Russian].
15. Discussion on the analysis of interval data / Zavod. Lab. 1990. Vol. 56. N 7. P. 75 – 95 [in Russian].
16. Voshchinin A. P. The method of optimization of objects by interval models of the objective function. — Moscow: MÈI, 1987. — 109 p. [in Russian].
17. Voshchinin A. P., Sotirov G. R. Optimization under uncertainty. — Moscow: MÈI, Sofiya: Tekhnika, 1989. — 224 p. [in Russian].
18. Voshchinin A. P., Akmatbekov R. A. Optimization of regression models and design of experiments. — Bishkek: Ilim, 1991. — 164 p. [in Russian].
19. Voshchinin A. P. Method of data analysis with interval errors in problems of hypothesis testing and estimation of parameters of implicit linearly parameterized functions / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2000. Vol. 66. N 3. P. 51 – 64 [in Russian].
20. Voshchinin A. P. Interval analysis of data: development and prospects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2002. Vol. 68. N 1. P. 118 – 126 [in Russian].
21. Voshchinin A. P., Bronz P. V. Build-up of analytical models according to simulating experiment in problems of sensitivity analysis and economic risk estimation / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 1. P. 101 – 109 [in Russian].
22. Voshchinin A. P., Skibitskii N. V. Interval Approach to the Uncertainty of Measurements and Calibration of Digital Measurement Systems / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 11. P. 66 – 71 [in Russian].
23. Gus'kova E. A., Orlov A. I. Interval Linear Pair Regression (generalizing paper) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2005. Vol. 71. N 3. P. 57 – 63 [in Russian].
24. Orlov A. I. Applied statistics. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 671 p. [in Russian].
25. Orlov A. I. Decision theory. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 576 p. [in Russian].
26. Orlov A. I., Lutsenko E. V. System fuzzy interval mathematics. — Krasnodar: KubGAU, 2014. — 600 p. [in Russian].
27. Orlov A. I. Statistics of Interval Data (generalizing paper) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 3. P. 61 – 69 [in Russian].
28. Skibitskii N. V., Seval'nev N. V. Interval Model in Optimal Control Problems / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 11. P. 73 – 80 [in Russian].
29. Skibitskii N. V. Construction of Direct and Inverse Static Characteristics of the Objects by Interval Data / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part 1. P. 87 – 93 [in Russian].
30. Tarantsev A. A. On the relationship of interval analysis with probability theory / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2004. Vol. 70. N 3. P. 60 – 65 [in Russian].
31. Orlov A. I. Econometrics. — Moscow: Ékzamen, 2002. — 576 p. [in Russian].
32. Orlov A. I. Fuzzy Sets Theory as the Part of Probability Theory / Nauch. Zh. KubGAU. 2013. N 92. P. 51 – 60 [in Russian].
33. Orlov A. I., Lutsenko E. V., Loiko V. I. Organizational-economic methods, mathematical modeling and software for controlling, innovation and management: monograph. — Krasnodar: KubGAU, 2016. — 600 p. [in Russian].
34. Kramer G. Mathematical methods of statistics. — Moscow: Mir, 1975. — 648 p. [in Russian].
35. Smirnov N. V., Dunin-Barkovskii I. V. Course of probability theory and mathematical statistics for technical applications. 3rd Edition. — Moscow: Nauka, 1969. — 512 p. [in Russian].
36. Bol'shev L. N., Smirnov N. V. Tables of mathematical statistics. 3rd edition. — Moscow: Nauka, 1983. — 416 p. [in Russian].
37. Kagan A. M., Linnik Yu. V., Rao P. R. Characterization problems of mathematical statistics. — Moscow: Nauka, 1972. — 656 p. [in Russian].
38. Actual problems of cybernetics (applied statistics) — Moscow: Znanie, 1981. — 64 p. [in Russian].
39. Orlov A. I. On the restructuring of statistical science and its applications / Vestn. Statist. 1990. N 1. P. 65 – 71 [in Russian].
40. Orlov A. I. Probabilistic models of specific types of objects of non-numeric nature / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1995. Vol. 61. N 5. P. 43 – 51 [in Russian].
41. Tyurin Yu. N., Litvak B. G., Orlov A. I., Satarov G. A., Shmerling D. S. Analysis of non-numeric information. — Moscow: Nauch. Sovet AN SSSR po kompleksnoi probleme “Kibernetika”, 1981. — 80 p. [in Russian].
42. Andreenkov V. G., Orlov A. I., Tolstova Yu. N., Eds. Analysis of non-numerical information in sociological research. — Moscow: Nauka, 1985. — 220 p. [in Russian].
43. Orlov A. I. The criteria for selection of indicators of efficiency of scientific activity / Kontrolling. 2013. N 3(49). P. 72 – 78 [in Russian].
44. Loiko V. I., Lutsenko E. V., Orlov A. I. Actual approaches in scientometrics. — Krasnodar: KubGAU, 2017. — 532 p. [in Russian].
45. Orlov A. I. Characterization of average values by means of measurement scales / Nauch. Zh. KubGAU. 2017. N 134. P. 877 – 907 [in Russian].
46. Psychological measurements. Digest of article. — Moscow: Mir, 1967. — 196 p. [in Russian].
47. Pfanzagl I. Measurement Theory. — Moscow: Mir, 1976. — 248 p. [Russian translation].

48. **Tolstova Yu. N.** A brief history of the development of representative measurement theory / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1999. Vol. 65. N 3. P. 49 – 56 [in Russian].
49. **Orlov A. I.** Representative Theory of Measurement and Its Applications / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1999. Vol. 65. N 3. P. 57 – 62 [in Russian].
50. **Barskii B. V., Sokolov M. V.** Medial values, invariant relative to permissible transformations of measuring scale / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 1. P. 59 – 66 [in Russian].
51. **Orlov A. I.** Mathematical testing methods and theory of measurings / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 1. P. 67 – 70 [in Russian].
52. **Kemeni G., Snell G.** Cybernetic modeling: Some applications. — Moscow: Sovetskoe radio, 1972. — 192 p. [in Russian].
53. **Zhukov M. S., Orlov A. I.** Using expert rankings in calculating credit risk in a bank / *Innovats. Menedzhm.* 2017. N 1. P. 18 – 25 [in Russian].
54. **Zhukov M. S., Orlov A. I.** The problem of research of final ranking for group of experts by means of Kemeny median / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2016. N 122. P. 785 – 806 [in Russian].
55. **Zhukov M. S., Orlov A. I., Fal'ko S. G.** Expert assessment in risks / *Kontrolling.* 2017. N 4(66). P. 24 – 27 [in Russian].
56. **Orlov A. I.** Average values and rules of large numbers in the spaces of arbitrary origin / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2013. N 89. P. 556 – 586 [in Russian].
57. **Orlov A. I.** On mean values / *Large systems management.* Vol. 46. — Moscow: IPU RAN, 2013. P. 88 – 117 [in Russian].
58. **Orlov A. I.** The limit theory of the solutions of extremal statistical problems / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2017. N 133. P. 579 – 600 [in Russian].
59. **Orlov A. I.** Methods for finding the most informative sets of characteristics in regression analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1995. Vol. 61. N 1. P. 56 – 58 [in Russian].
60. **Orlov A. I.** Asymptotic behavior of solutions of extremal statistical problems / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1996. Vol. 62. N 10. P. 45 – 46 [in Russian].
61. **Tyrsin A. N.** Robust Construction of Linear Regressive Models by Experimental Data / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2005. Vol. 71. N 11. P. 53 – 58 [in Russian].
62. **Prokhorov Yu. V., Ed.** Probability and Mathematical Statistics: Encyclopedia. — Moscow: Bol'shaya Rossiiskaya Entsiklopediya, 1999. — 910 p. [in Russian].
63. **Orlov A. I.** Density estimates in spaces of arbitrary nature / *Statistical methods for evaluating and testing hypotheses: an inter-university collection of scientific papers.* Vol. 25. — Perm: Perm. Gos. Nats. Issl. Univ., 2013. P. 21 – 33 [in Russian].
64. **Orlov A. I.** Estimates of probability density function in spaces of arbitrary nature / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2014. N 99. P. 15 – 32 [in Russian].
65. **Orlov A. I.** Nuclear density estimates in spaces of arbitrary nature / *Statistical methods for evaluating and testing hypotheses: an inter-university collection of scientific papers.* Vol. 26. — Perm: Perm. Gos. Nats. Issl. Univ., 2015. P. 43 – 57 [in Russian].
66. **Orlov A. I.** Limit theorems for kernel density estimators in spaces of arbitrary / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2015. N 108. P. 316 – 333 [in Russian].
67. **Orlov A. I.** Nonparametric kernel estimators of probability density in the discrete spaces / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2016. N 122. P. 833 – 855 [in Russian].
68. **Orlov A. I.** Nuclear density estimates in finite spaces / *Statistical methods for evaluating and testing hypotheses: an inter-university collection of scientific papers.* Vol. 27. — Perm: Perm. Gos. Nats. Issl. Univ., 2016. P. 24 – 37 [in Russian].
69. **Orlov A. I.** Statistics of Non-Numeric Objects / *Teor. Veroyatn. Primen.* 1980. Vol. XXV. N 3. P. 655 – 656 [in Russian].
70. **Orlov A. I.** Nonparametric density estimates in topological spaces / *Applied statistics. Scientists notes on statistics.* Vol. 45. — Moscow: Nauka, 1983. P. 12 – 40 [in Russian].
71. **Rosenblatt M.** Remarks on some nonparametric estimates of a density function / *Ann. Math. Statist.* 1956. Vol. 27. N 5. P. 832 – 837.
72. **Parzen E.** On estimation of a probability density function and mode / *Ann. Math. Statist.* 1962. Vol. 33. N 6. P. 1065 – 1076.
73. **Orlov A. I.** Asymptotics of estimates of probability density function / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2017. N 131. P. 845 – 873 [in Russian].
74. **Orlov A. I.** The rate of convergence of kernel density estimates in spaces of arbitrary nature / *Statistical methods for evaluating and testing hypotheses: an inter-university collection of scientific papers.* Vol. 28. — Perm: Perm. Gos. Nats. Issl. Univ., 2018. P. 35 – 45 [in Russian].
75. **Ibragimov I. A., Khas'minskiy R. Z.** Asymptotic estimation theory. — Moscow: Nauka, 1979. — 528 p. [in Russian].
76. **Orlov A. I.** On the Development of Mathematical Methods in the Theory of Classification (review) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 7. P. 51 – 63 [in Russian].
77. **Orlov A. I., Tolcheev V. O.** On the Use of Nonparametric Statistical Tests to Assess the Accuracy of Classification Methods (Summarizing Article) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2011. Vol. 77. N 3. P. 58 – 66 [in Russian].
78. **Orlov A. I.** Three Main Results of the Mathematical Theory of Classification / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 5. P. 63 – 70 [in Russian].
79. **Perekrest V. T.** Nonlinear typological analysis of socioeconomic information: Mathematical and computational methods. — Leningrad: Nauka, 1983. — 176 p. [in Russian].
80. **Terekhina A. Yu.** Data analysis using multidimensional scaling methods. — Moscow: Nauka, 1986. — 168 p. [in Russian].
81. **Lagutin M. B.** Visual representation of tight connections / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2005. Vol. 71. N 7. P. 53 – 57 [in Russian].
82. **Lutsenko E. V., Orlov A. I.** Methods of reducing space dimension of statistical data / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2016. N 119. P. 92 – 107 [in Russian].
83. **Orlov A. I.** Mathematical methods of research and diagnosis materials (generalizing paper) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2003. Vol. 69. N 3. P. 53 – 64 [in Russian].
84. **Orlov A. I.** Predictive power — the best indicator of the quality of the diagnostic algorithm / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2014. N 99. P. 33 – 49 [in Russian].
85. **Orlov A. I.** Stability of Classification Regarding the Choice of the Method of Cluster Analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 1. P. 68 – 71 [in Russian].
86. **Orlov A. I.** Asymptotic behavior of integral type statistics / *Dokl. AN SSSR.* 1974. Vol. 219. N 4. P. 808 – 811 [in Russian].
87. **Orlov A. I.** About the testing of homogeneity for two independent samples / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2003. Vol. 69. N 1. P. 55 – 60 [in Russian].
88. **Orlov A. I.** Methods for testing the homogeneity of the associated samples / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2004. Vol. 70. N 7. P. 57 – 61 [in Russian].
89. **Orlov A. I.** Asymptotic behavior of integral type statistics / *Probabilistic processes and their applications. Interuniversity collection of scientific papers.* — Moscow: MIEHM, 1989. P. 118 – 123 [in Russian].
90. **Orlov A. I.** Limit Theory of Nonparametric Statistics / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2014. N 100. P. 31 – 52 [in Russian].
91. **Orlov A. I.** Organizational-economic modeling: Textbook. Part 3: Statistical data analysis methods. — Moscow: Izd. MGTU im. N. É. Bauman, 2012. — 624 p. [in Russian].
92. **Nalimov V. V.** The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis. — Moscow: Fizmatgiz, 1960. — 430 p. [in Russian].
93. **Novitskii P. V., Zograf I. A.** Estimation of measurement errors. — Leningrad: Energoatomizdat, 1985. — 248 p. [in Russian].
94. **Orlov A. I.** How often the distribution of the results of observations is normal? / *Zavod. Lab.* 1991. Vol. 57. N 7. P. 64 – 66 [in Russian].
95. **Orlov A. I.** Distributions of real statistical data are not normal / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2016. N 117. P. 71 – 90 [in Russian].
96. **Seleznev V. D., Denisov K. P.** Study of the properties of consent criterion of data distribution function with the Gaussian by Monte-Carlo method for small samples / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2005. Vol. 71. N 1. P. 68 – 73 [in Russian].

97. **Orlov A. I.** Nonparametric point and interval estimation of the characteristics of distribution / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2004. Vol. 70. N 5. P 65 – 70 [in Russian].
98. **Orlov A. I.** Statistical hypothesis testing of homogeneity of mathematical expectations of two independent samples: the Cramer – Welch instead of the Student's test / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2015. N 110. P 197 – 218 [in Russian].
99. **Orlov A. I.** Two-sample Wilcoxon test — analysis of two myths / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2014. N 104. P 91 – 111 [in Russian].
100. **Orlov A. I.** Consistent Tests of Absolute Homogeneity of Independent Samplings / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 11. P 66 – 70 [in Russian].
101. **Orlov A. I.** Structure of Nonparametric Statistics (generalizing paper) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 7. P 62 – 72 [in Russian].
102. **Orlov A. I.** Current status of nonparametric statistics / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2015. N 106. P 239 – 269 [in Russian].
103. **Orlov A. I.** Real and nominal significance levels in statistical hypothesis testing / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2015. N 114. P 42 – 54 [in Russian].
104. **Orlov A. I.** The Model of Coincidence Analysis in the Calculation of Nonparametric Rank Statistics / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 11. P 66 – 72 [in Russian].
105. **Murav'eva V. S., Orlov A. I.** Nonparametric estimation of the point of intersection of the regression lines / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2008. Vol. 74. N 1. P 63 – 68 [in Russian].
106. **Orlov A. I.** Nonparametric Method of Least Squares with the Periodic Component (generalizing article) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 1. P 65 – 75 [in Russian].
107. **Orlov A. I.** Statistics of fuzzy data / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2016. N 119. P 75 – 91 [in Russian].
108. **Orlov A. I.** Theory of Lusians / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2014. N 101. P 275 – 304 [in Russian].
109. **Orlov A. I.** Distances in the spaces of statistical data / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2014. N 101. P 227 – 252 [in Russian].
110. **Orlov A. I.** Statistical control of two alternative variables and a method for verifying their independence from a set of small samples / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2000. Vol. 66. N 1. P 58 – 62 [in Russian].
111. **Orlov A. I.** Main problems of controlling of the quality / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2015. N 111. P 20 – 52 [in Russian].
112. **Orlov A. I.** Limit theorems in statistical control / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2016. N 116. P 462 – 483 [in Russian].
113. **Orlov A. I.** Organizational-economic modeling: Textbook. Part 2: Expert estimators. — Moscow: Izd. MGTU im. N. É. Bauman, 2009. — 486 p. [in Russian].
114. Statistical methods for analyzing expert estimators / *Scientists notes on statistics.* Vol. 29. — Moscow: Nauka, 1977. — 385 p. [in Russian].
115. Expert estimators / *Voprosy kibernetiki.* — Vyp. 58. — Moscow: Nauch. Sovet AN SSSR po kompleksnoi probleme “Kibernetika”, 1979. — 200 p. [in Russian].
116. Expert estimates in system studies. Collection of works. Vol. 4. — Moscow: VNIISI, 1979. — 120 p. [in Russian].
117. Expert estimates in management. Collection of works. — Moscow: Inst. Probl. Upravl., 1982. — 106 p. [in Russian].
118. **Orlov A. I.** Expert estimation / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1996. Vol. 62. N 1. P 54 – 60 [in Russian].
119. **Orlov A. I.** On the Development of Expert Technology in Our Country (review) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2010. Vol. 76. N 11. P 64 – 70 [in Russian].
120. **Orlov A. I.** Theory of expert estimates in our country / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2013. N 93. P 1 – 11 [in Russian].
121. **Gnedenko B. V., Orlov A. I.** The role of mathematical research methods in the fundamental acceleration of scientific and technological progress / *Zavod. Lab.* 1988. Vol. 54. N 1. P 1 – 4 [in Russian].
122. **Orlov A. I.** On modern problems of implementing applied statistics and other statistical methods / *Zavod. Lab.* 1992. Vol. 58. N 1. P 67 – 74 [in Russian].
123. **Orlov A. I.** Certification and statistical methods (generalizing paper) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1997. Vol. 63. N 3. P 55 – 62 [in Russian].
124. **Gorskii V. G., Orlov A. I.** Mathematical methods of research: results and prospects / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2002. Vol. 68. N 1. P 108 – 112 [in Russian].
125. **Orlov A. I.** High statistical technologies / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2003. Vol. 69. N 11. P 55 – 60 [in Russian].
126. **Orlov A. I.** About high statistical technologies / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2015. N 105. P 14 – 38 [in Russian].
127. **Orlov A. I.** “Six sigmas” — new system of introduction of mathematical research methods / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 5. P 50 – 53 [in Russian].
128. **Orlov A. I.** Mathematical software certification: a comparative analysis of dialogue systems for statistical control / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1996. Vol. 62. N 7. P 46 – 49 [in Russian].
129. **Smirnova O. S.** Software for Statistic Analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2008. Vol. 74. N 5. P 68 – 75 [in Russian].
130. **Orlov A. I.** Statistic Packages: Tools of the Researcher / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2008. Vol. 74. N 5. P 76 – 78 [in Russian].
131. **Zhukov M. S.** On the Algorithms for Kemeny Median Calculation / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 7. P 72 – 78 [in Russian].
132. **Zagoruiko N. G., Orlov A. I.** Some unsolved mathematical problems of applied statistics / *Modern problems of cybernetics (applied statistics).* — Moscow: Znanie, 1981. P 53 – 63 [in Russian].
133. **Orlov A. I.** Some outstanding problems in the field of mathematical research methods / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2002. Vol. 68. N 3. P 52 – 56 [in Russian].
134. **Orlov A. I.** Limit Theorems and Monte Carlo Method / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 7. P 67 – 72 [in Russian].
135. **Grigor'ev Yu. D.** Monte Carlo Method: Accuracy of Asymptotic Solutions and Quality of Pseudorandom Number Generators / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 7. P 72 – 84 [in Russian].
136. **Nikitin Ya. Yu.** Asymptotic efficiency of nonparametric criteria. — Moscow: Nauka, 1995. — 240 p. [in Russian].
137. **Orlov A. I.** The problem of multiple tests of statistical hypotheses / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 1996. Vol. 62. N 5. P 51 – 54 [in Russian].
138. **Orlov A. I.** About the methodology of statistical methods / *Nauch. Zh. KubGAU.* 2014. N 104. P 53 – 80 [in Russian].