

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 1 2020
Том 86

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», 2020

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 20.01.2020
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

- Кормош Ж. А., Антал И. П.** Ион-селективный мембранный электрод для определения диклофенака 5
- Saud A. M., Smagin M. A., Vasil'eva V. I.** Features of sodium determination in dilute mixed solutions with phenylalanine by flame photometry 13
- Дворецков Р. М., Карачевцев Ф. Н., Загвоздкина Т. Н., Светлов И. Л.** Определение модифицирующих добавок и примесей в композитах на основе системы Nb – Si методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой 19

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Кривоносов Ю. С., Чукалина М. В., Бузмаков А. В., Асадчиков В. Е., Русаков А. А., Мариянац А. О., Попов В. К., Занин И. О., Кулик В. Л.** Исследование полилактидных матриц методом рентгеновской микротомографии 26
- Бродская В. А., Молькова О. А., Жогова К. Б., Астахова И. В.** Исследование микроструктуры и частиц порошков оксидов ванадия (III), (V) и алюмината лития. 32
- Ким В. А., Лысенко В. В., Афанасьева А. А., Туркменов Х. И.** Исследование структурной деградации стали 15X5M при длительной эксплуатации 38

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Махутов Н. А., Макаренко И. В., Макаренко Л. В.** Кинетика разноматериальности упругопластического разрушения при учете анизотропии свойств материала 44
- Москвичев Е. В., Ларичкин А. Ю.** Исследования функциональных и механических свойств полимерного композитного материала с памятью формы для рефлектора космической антенны. 51
- Ильинский А. В., Федоров А. В., Степанова К. А., Кинжагулов И. Ю., Краснов И. О.** Исследование динамической твердости конструкционных металлических материалов 57

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Шарый С. П.** Задача восстановления зависимостей по данным с интервальной неопределенностью 62

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 1 2020
VOL. 86

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, 2020

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 20.01.2020

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

- Kormosh Z. A., Antal I. P.** Ion-selective membrane electrode for diclofenac determination 5
- Saud A. M., Smagin M. A., Vasil'eva V. I.** Features of sodium determination in dilute mixed solutions with phenylalanine by flame photometry 13
- Dvoretzky R. M., Karachevtsev F. N., Zagvozdkina T. N., Svetlov I. L.** Determination of modifying additives and impurities in Nb – Si-based composites using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP AES) 19

STRUCTURE AND PROPERTIES INVESTIGATION

PHYSICAL METHODS OF INVESTIGATION AND MONITORING

- Krivososov Yu. S., Chukalina M. V., Buzmakov A. V., Asadchikov V. E., Rusakov A. A., Mariyanats A. O., Popov V. K., Zanin I. O., Kulik V. L.** Study of polylactide matrices using x-ray microtomography. 26
- Brodskaya V. A., Molkova O. A., Zhogova K. B., Astakhova I. V.** Study of the microstructure and particles of vanadium (III) oxide, vanadium (V) oxide and lithium aluminate powders 32
- Kim V. A., Lysenko V. V., Afanaseva A. A., Turkmenov Kh. I.** Study of the structural degradation of steel 15Kh5M upon continuous duty 38

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V.** Kinetics of the multidirectionality of elastic-plastic fracture with allowance for anisotropy of the material properties 44
- Moskvichev E. V., Larichkin A. Yu.** Experimental study of the functional and mechanical properties of shape memory polymer composites for a reflector of the space antenna 51
- Ilinskiy A. V., Fedorov A. V., Stepanova K. A., Kinzhagulov I. Yu., Krasnov I. O.** Study of the dynamic hardness of structural metal materials 57

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Shary S. P.** Data fitting problem under interval uncertainty in data 62

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-yuriy@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. Bebesheko**; 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/10.26896/1028-6861-2020-86-1-5-12>ИОН-СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОД
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИКЛОФЕНАКА

© Жолт Александрович Кормош*, Ирина Петровна Антал

Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Украина, 43025, г. Луцк, пр-т Воли, 13;

*e-mail: zholt-1971@ukr.net; kormosh@eenu.edu.ua

*Статья поступила 29 ноября 2018 г. Поступила после доработки 9 сентября 2019 г.
Принята к публикации 23 октября 2019 г.*

На основе использования в качестве электродноактивного вещества (ЭАВ) ионного ассоциата (ИА) диклофенак — толуидиновый голубой разработан новый мембранный ионоселективный электрод (ИСЭ). Показано, что оптимальная концентрация ИА в поливинилхлоридной мембране составляет 5 – 11 %. Изучено влияние содержания пластификатора на крутизну электродной функции, ее линейность и нижнюю границу определяемых содержаний диклофенака. Наилучшее соотношение пластификатора к ПВХ составляет (1,0 – 1,5):1. С содержанием пластификатора, очевидно, связано время жизни электрода, которое определяется в основном частотой его использования и в среднем составляет 7,0 – 7,5 месяца. Наилучшие характеристики сенсора были получены с использованием композиции: ионный ассоциат — 7 %, дибутилфталат — 56 %, ПВХ — 37 %. Электрохимический сенсор имеет линейный динамический диапазон $5,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и крутизну электродной функции 46,0 мВ/рС с нижним пределом определения $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, время отклика <15 с и может использоваться в течение как минимум 7 недель. Сенсор также характеризуется высоким коэффициентом селективности по отношению к диклофенаку, простотой в применении и низкой себестоимостью. На основе экспериментальных данных разработан новый метод определения диклофенака, который опробован при анализе модельных растворов и лекарственных препаратов.

Ключевые слова: диклофенак; ионные ассоциаты; ион-селективный электрод; потенциометрия.

ION-SELECTIVE MEMBRANE ELECTRODE FOR DICLOFENAC DETERMINATION

© Zholt A. Kormosh*, Irina P. Antal

Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Volya Avenue, Lutsk, 43025, Ukraine;

*e-mail: kormosh@eenu.edu.ua

Received November 29, 2018. Revised September 9, 2019. Accepted October 23, 2019.

A new membrane ion-selective electrode (ISE) based on the use of the diclofenac-toluidine blue ion associate (IA) as an electrode substance (EAS) is developed. It is shown that the optimal concentration of IA in the PVC membrane is 5 – 11%. The effect of the plasticizer content on the linearity and steepness of the electrode function, as well as on the lower limit of diclofenac ion determination is studied. The best ratio of a plasticizer to PVC is (1.0 – 1.5):1. The content of the plasticizer is obviously related to the electrode lifetime which is mainly determined by the frequency of usage being 7.0 – 7.5 months on the average. The best sensor characteristics were obtained using the following composition: ion associate — 7%, dibutyl phthalate — 56%, PVC — 37%. The electrochemical sensor has a linear dynamic range of 5.0×10^{-4} – 5.0×10^{-2} M, electrode slope of 46.0 mV/pc with a lower detection limit of 3.2×10^{-5} M, and response time <15 sec. The low-cost sensor is easy to use, exhibits fast response, wide range of the electrode function linearity, high selectivity to diclofenac and can be used for at least seven weeks. The new method of diclofenac determination is developed and tested on model solutions and pharmaceuticals.

Keywords: diclofenac; ion-associates; ion-selective electrode; potentiometry.

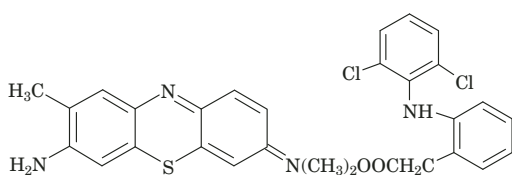
Введение

В современных учреждениях охраны здоровья необходимо использовать экспрессные и надежные методики определения химических и биохимических показателей в целях постановки точного диагноза и принятия терапевтического решения. Существует тенденция увеличения спроса на простые и недорогие аналитические тест-системы для определения следовых количеств веществ. Потенциометрические определения, основанные на использовании ион-селективных электродов (ИСЭ), просты в выполнении, характеризуются удовлетворительной избирательностью и надежностью, что, в свою очередь, требует разработки новых потенциометрических сенсоров.

Диклофенак натрия (натриевая соль 2-(2,6-дихлорфениламино)фенилуксусной кислоты) (ДК) относится к нестероидным противовоспалительным препаратам (НПВП) группы производных фенилуксусной кислоты и применяется при ревматизме, ревматоидном артрите и других заболеваниях суставов [1, 2].

Для определения диклофенака предложены хроматографические [3, 4], гравиметрические [5], спектрофотометрические [6 – 12], люминесцентные [12 – 15], потенциометрические [16 – 20] и другие методы.

В настоящей работе исследованы электроаналитические и эксплуатационные характеристики мембранных электродов, в которых в качестве электродоактивного вещества (ЭАВ) использовали ионный ассоциат (ИА) основного красителя толудинового голубого (ТГ) с диклофенаком:



Экспериментальная часть

Ионный ассоциат был синтезирован осаждением из пересыщенного раствора (сливанием 10^{-2} М растворов толудинового голубого и диклофенака натрия). Выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали холодной дистиллированной водой для удаления остатков красителя и сушили при комнатной температуре в течение двух суток.

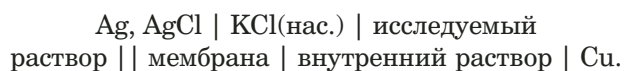
Для моделирования состава мембран ДК-сенсора использовали: инертную матрицу — поливинилхлорид разной степени полимеризации; растворители-пластификаторы — дибутилфталат (ДБФ), дибутилсебаценат (ДБС), диоктилфталат (ДОФ), трикрезилфосфат (ТКФ), дино-

нилфталат (ДНФ). В качестве растворителя ПВХ использовали циклогексанон (ЦГН) и тетрагидрофуран (ТГФ).

Пластифицированные поливинилхлоридные мембраны готовили следующим образом. Содержание электродоактивного вещества $c_{ЭАВ}$ составляло 2 – 11 % масс., соотношение ПВХ: пластификатор — 1:(1,5 – 2). Смесь этих реагентов вводили в 0,5 мл ЦГН или ТГФ и перемешивали до однородной массы. Далее смесь тонким слоем (0,7 мл) переносили на металлическую пластину (сплав Вуда), прикрепленную к медной проволоке, и сушили мембрану на воздухе в течение суток.

Степень гомогенизации мембран оценивали по микрофотографиям, сделанным с помощью металлографического микроскопа Leica.

При измерениях пользовались классической схемой построения электрохимической ячейки:



Аналогичную схему мы использовали в предыдущих работах [15, 20 – 26].

Ионную силу градуировочных и исследуемых растворов поддерживали 0,1 М КСl.

Для потенциометрических измерений использовали иономер И-160.М (погрешность измерения — ± 1 мВ); электрод сравнения — стандартный хлоридсеребряный электрод при температуре 20,0 °С.

Значение pH растворов поддерживали постоянным с помощью буферной смеси (0,04 М уксусной, борной и фосфорной кислот с 0,2 М NaOH) и контролировали потенциометрически с помощью иономера/pH-метра «pH-301».

Обсуждение результатов

Состав мембраны. Из литературы [27] известны попытки использования ИСЭ на основе ПВХ с разными пластификаторами, чаще всего — нитробензолом и его гомологами, бромнафталином и др. В качестве пластификаторов также применяют эфиры фталевой кислоты. Установлено, что наиболее близки к теоретическому (59 мВ/рС при 20 °С для однозарядных ионов) значения крутизны электродной функции мембран, пластифицированных ДБФ, ТКФ и ДОФ — 46,0 мВ/рС (рис. 1, табл. 1). Приблизительно одинаковыми, однако худшими по сравнению с ДБФ и ТКФ характеристиками обладают мембраны, пластифицированные ДНФ и ДБС. Что же касается других электродных характеристик, то нижний предел определения диклофенак-ионов независимо от пластификатора составляет $n \cdot (10^{-5} - 10^{-4})$ моль/л, т.е. природа

пластификатора (ϵ , диэлектрическая проницаемость) не влияет на его значение, однако в значительной степени определяет крутизну электродной функции, что важно для нахождения оптимальных условий использования ИСЭ.

Оценка влияния содержания ИА в мембране и природы пластификатора на электрохимические характеристики ИСЭ представлена в табл. 1.

По данным табл. 1 очевидно, что оптимальная концентрация ИА в поливинилхлоридной мембране составляет 5 – 11 %. Увеличение концентрации ИА в мембране приводит к ее кристаллизации, что делает мембрану более жесткой.

При исследовании влияния содержания пластификатора на крутизну электродной функции, ее линейность и нижнюю границу определяемых содержаний ионов диклофенака количество пластификатора при приготовлении мембраны изменяли от 0,04- до 20-кратного избытка по отношению к количеству ПВХ.

Наилучшее соотношение пластификатора и ПВХ составляет (1,0 – 1,5):1,0 при содержании ЭАВ 5 – 7 %. При других соотношениях получить мембраны достаточной эластичности и гомогенности не удается. С содержанием пластификатора, очевидно, связано время жизни электрода, которое определяется в основном частотой его использования и в среднем составляет 7,0 – 7,5 месяца. Со временем содержание растворителя в мембране уменьшается, это приводит к нарушению ее структуры и, вероятно, к ограничению времени жизни электродов.

Изучили также влияние концентрации внутреннего раствора сравнения на характеристики

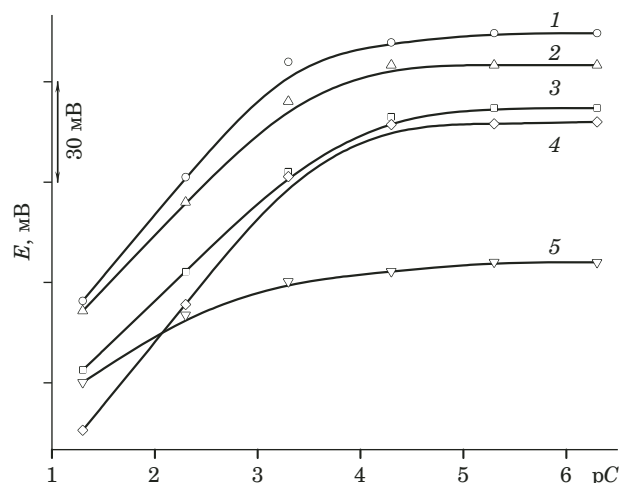


Рис. 1. Зависимость потенциала диклофенак-селективного электрода от отрицательного логарифма концентрации диклофенака при использовании различных пластификаторов: 1 — ТКФ; 2 — ДОФ; 3 — ДНФ; 4 — ДБФ; 5 — ДБС

Fig. 1. The dependence of the potential of a diclofenac-selective electrode on the negative logarithm of the diclofenac concentration for different plasticizers: 1 — TCP; 2 — DOP; 3 — DNF; 4 — DBP; 5 — DBS

ИСЭ. Использовали $1 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ М растворы диклофенака. Установлено, что концентрация внутреннего раствора существенно не влияет на диапазон линейности и крутизну электродной функции, а также на время отклика системы.

Условия измерения потенциала. Фактором, который наиболее сильно влияет на функционирование практически всех ионоселективных электродов (а иногда оказывается определяющим), является кислотность среды. В значительной степени это касается ИСЭ, чувстви-

Таблица 1. Электрохимические характеристики ИСЭ (рН 8; 0,1 М КСl; 56 % пластификатора) при использовании различных пластификаторов и разном содержании ИА

Table 1. The electrochemical characteristics of ISE (pH 8; 0.1 M KCl; 56% plasticizer) for different plasticizers and content of ion-associates (IA)

Пластификатор	Содержание ЭАВ, %	Крутизна электродной функции S , мВ/рС	Интервал линейности a , моль/л	Нижний предел определения $c_{\min}$, моль/л
ДБФ	2	43 ± 2	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
ДБФ	5	46 ± 1	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
ДБФ	7	46 ± 1	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
ДБФ	11	43 ± 1	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
ДБФ	13	37 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
ДБФ	15	25 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
ДБФ	17	23 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
ДБФ	20	18 ± 1	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
ТКФ	5	35 ± 1	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
ДНФ	5	29 ± 2	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
ДОФ	5	37 ± 1	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
ДБС	5	17 ± 1	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$

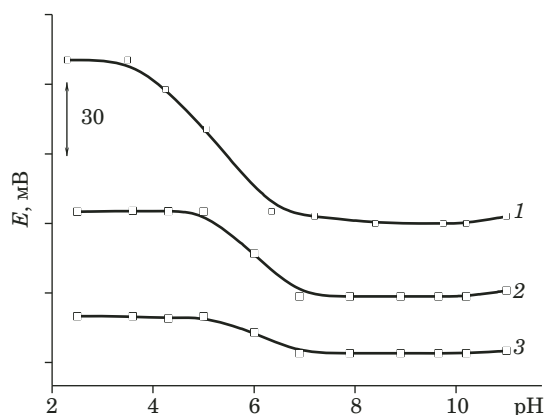


Рис. 2. Зависимость электродного потенциала от pH среды при разных значениях pC диклофенака: 1 — 3; 2 — 3,3; 3 — 2,0 (мембрана: 7 % ИА; 56 % ДБФ; 0,1 М KCl)

Fig. 2. The dependence of the electrode potential on the pH value of the test solution at different pC values of diclofenac (membrane: 7% IA; 56% DBPh, 0.1 M KCl); 1 — $pC(Dicl) = 3$; 2 — $pC(Dicl) = 3.3$; 3 — $pC(Dicl) = 2.0$

ных к органическим электролитам, которые, как известно, существуют в разных формах в зависимости от кислотности среды. Кроме этого, значение pH влияет на состояние ионного ассоциата и других компонентов мембраны, т.е. на границе раздела фаз мембрана — раствор могут протекать параллельные протолитические процессы, описание которых может быть достаточно сложным.

Изучение зависимости потенциала ИСЭ на основе ИА диклофенака и толудинового голубого от pH (рис. 2) показало, что при различных концентрациях диклофенака потенциал сохраняет постоянное значение в интервале pH 7–11, однако при переходе в более кислую область наблюдается скачок потенциала (особенно для растворов с низким значением pC). Возможно, это объясняется разным концентрационным соотношением молекулярной и ионной форм диклофенака при разном значении pH водного раствора ($pK_a = 4,15$).

Время отклика. Оценивали время отклика, необходимое для того, чтобы потенциал мембранного электрода достиг равновесного значения (± 1 мВ) после погружения в растворы диклофенака, различающиеся по концентрации в пять раз. Среднестатистическое время отклика для концентраций $> 10^{-5}$ моль/л составляло 3 с (рис. 3); потенциал оставался постоянным в течение 10 мин. Мембранный сенсор работал стабильно по крайней мере три месяца.

Было исследовано также влияние концентрации фонового электролита (KCl), регулирующего общую ионную силу. Ее увеличение практически не влияет на электродные характеристики, заметны изменения лишь в значениях C_{min} . Вооб-

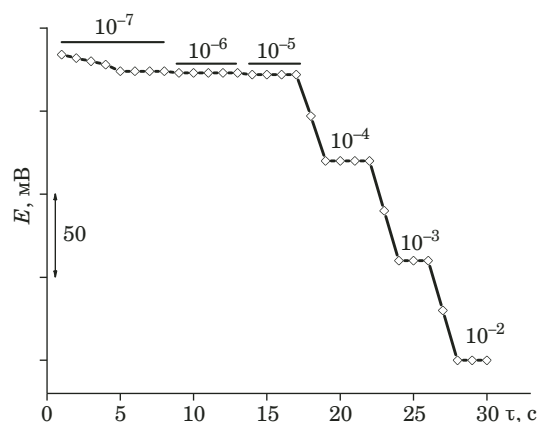


Рис. 3. Время отклика электрода при различных содержаниях диклофенака (pH 8; 0,1 М KCl; 7 % ИА; ДБФ)

Fig. 3. Electrode response time to diclofenac ions (pH 8; 0.1 M KCl; 7% IA; DBP)

ще, при выборе природы и концентрации фонового электролита для измерения электродного потенциала важно, чтобы анион электролита не конкурировал с потенциалопределяющим анионом за место в мембране [28].

Селективность. Для оценки потенциометрической селективности электродов использовали рекомендованный комиссией ИЮПАК метод смешанных растворов с постоянной концентрацией мешающего иона. Коэффициент селективности вычисляли по формуле [29] как соотношение активностей определяемого и мешающего ионов:

$$K_{M-S}^{nom} = a_M/a_S.$$

Для жидкостных мембран потенциометрическую селективность достаточно сложно оценить, так как она зависит от экстракционной селективности растворителя и от специфичности связи, которую активные центры образуют с противоионами [29].

Полученные значения коэффициентов селективности, вычисленные из экспериментальных данных, приведены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, большинство исследованных ионов не создавали помех при работе мембранного сенсора, характеризующегося высокими значениями коэффициента селективности по отношению к диклофенак-ионам. Кроме того, в табл. 2 для сравнения приведены коэффициенты селективности других ИСЭ для определения диклофенака.

В литературе описаны методы осадочного титрования, когда определяют состав осадка и произведение растворимости анализируемых веществ [30, 31]. Основное требование, предъявляемое к электроду, — это его обратимость как по отношению к катиону, так и аниону. Нами показано, что электрод на основе ИА диклофенака и

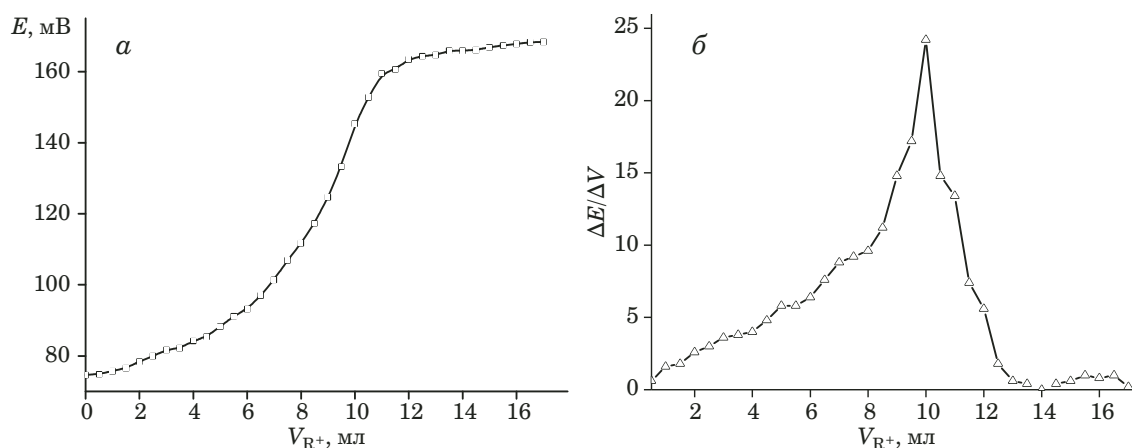


Рис. 4. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые титрования 10 мл 0,01 М раствора диклофенака 0,01 М раствором толуидинового голубого

Fig. 4. Integral (a) and differential (b) titration curves for 10 ml of 0.01 M diclofenac solution with 0.01 M toluidine blue

толуидинового голубого является чувствительным к катиону красителя. Крутизна электродной функции составляет 30 ± 2 мВ/рС, ее линейность наблюдается в пределах $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л толуидинового голубого, нижний предел определения основного красителя равен $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Состав ассоциата, вероятно, будет определяться соотношением компонентов в точке эквивалентности при титровании диклофенака соответствующим основным красителем:

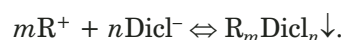


Таблица 2. Коэффициенты селективности разработанного и других диклофенак-селективных электродов

Table 2. The selectivity coefficients of the developed and other diclofenac-selective electrodes

Сопутствующий ион	Коэффициент селективности $-\lg K_{DCF,I}^{pot}$	Другие потенциометрические сенсоры		
		Fe(II)-фталогинин, [19]	Комплекс ДК с ГДПБ, [17]	Pt Hg ₂ (DFC) ₂ графит, [18]
Cl ⁻	5,0	2,3	2,6	0,36
Br ⁻	4,6	3,3	3,3	—
I ⁻	3,3	2,9	—	—
SCN ⁻	3,7	3,5	—	—
ClO ₄ ⁻	3,1	—	—	—
IO ₃ ⁻	—	3,3	—	—
NO ₂ ⁻	—	3,2	—	—
NO ₃ ⁻	5,0	2,0	2,3	—
SO ₄ ²⁻	4,8	3,0	—	3,9
PO ₄ ³⁻	—	3,8	—	—
Оксалат-	—	3,8	—	2,1
Бензоат-	4,9	3,3	—	2,1
Салицилат-	2,3	2,7	—	2,0
Фталат-	—	3,3	—	2,1
Глюкоза	5,0	3,2	2,8	—
Mg ²⁺	5,1	—	3,2	—
Ca ²⁺	5,0	—	3,1	—
Na ⁺	5,1	—	1,3	—
K ⁺	5,0	—	3,0	—
Глицин	5,1	—	2,6	—
Гистидин	5,0	—	—	—

Примечание. «—» — нет данных.

Таблица 3. Результаты определения диклофенака в фармацевтических препаратах ($n = 5$; $P = 0,95$)**Table 3.** The results of diclofenac determination in pharmaceuticals ($n = 5$; $P = 0,95$)

Образец	Содержание согласно спецификации, мг	Найдено с помощью разработанного сенсора		Найдено потенциометрическим титрованием [1]	
		с, мг	*СКО, %	с, мг	*СКО, %
Диклоран®СР (таблетка)	100,0	99,2 ± 1,6	1,3	104,7 ± 1,4	1,1
Диклоберл ретард (капсула)	100,0	101,2 ± 1,4	1,1	101,1 ± 1,5	1,2
Натрий диклофенак (капсула)	25,0	25,0 ± 1,0	1,1	25,0 ± 0,4	1,1
Наклофен (ампула)	75,0	74,8 ± 1,3	1,2	74,7 ± 0,8	0,9

Из рис. 4, на котором приведены интегральная и дифференциальная кривые осадочного титрования диклофенака раствором основного красителя, видно, что при взаимодействии диклофенака с толудиновым голубым образуется ионный ассоциат состава 1:1. Это можно использовать и для определения макроколичеств диклофенака.

Аналитическое использование. Чтобы оценить эффективность потенциометрического сенсора для определения диклофенака в реальных образцах, определяли его содержание в фармацевтических препаратах (капсулах, инъекциях, мазях). Результаты представлены в табл. 3 наряду с результатами, полученными методом потенциометрического титрования [1], и сертифицированными значениями содержания.

Образцы растворов для инъекций и гелей, которые содержали диклофенак, перед анализом растворяли в дистиллированной воде, а капсулы и таблетки предварительно растирали в порошок в агатовой ступке и растворяли в фоновом электролите. Раствор фильтровали через бумагу для удаления твердых частиц. Ионную силу растворов поддерживали 0,1 М КСl при рН 8. В полученный раствор погружали диклофенак-селективный электрод и электрод сравнения. Концентрацию диклофенака находили по градуировочному графику.

Приведенные в табл. 3 результаты показывают удовлетворительное совпадение [1], что свидетельствует о незначительном влиянии на работу сенсора других анионов, а также катионов, присутствующих в фармацевтических препаратах.

Заключение

Таким образом, разработан новый потенциометрический сенсор (ИСЭ) для определения диклофенака в фармацевтических препаратах, характеризующийся быстрым откликом (2 – 3 с), широкой областью линейности электродной функции, высоким коэффициентом селективности, а также простотой применения и низкой себестоимостью. Предложенный сенсор был ап-

робирован при анализе ряда фармацевтических препаратов на содержание диклофенака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственная Фармакопея Украины. 2004. — 672 с.
2. Компендиум 2003. Лекарственные препараты / Под ред. В. Н. Коваленко, А. П. Викторова. — Киев: Морион, 2003. — 1388 с.
3. Arcelloni C., Lanzi R., Pedercini S., et al. High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Diclofenac in Human Plasma after Solid-Phase Extraction / J. Chromatogr. B. 2001. Vol. 763. P. 195 – 200. DOI: 10.1016/S0378-4347(01)00383-8.
4. Roškar R., Kmetec V. Liquid chromatographic determination of diclofenac in human synovial fluid / J. Chromatogr. B. 2003. Vol. 788. N 1. P. 57 – 64. DOI: 10.1016/S1570-0232(02)01015-2.
5. Tubino M., Souza R. L. Gravimetric method for the determination of diclofenac in pharmaceutical preparations / J. AOAC Int. 2005. Vol. 88. N 6. P. 1684 – 1687.
6. Sastry C. S. P., Prasad Tipirneni A. S. R., Suryanarayana M. V. Extractive spectrophotometric determination of some anti-inflammatory agents with methylene violet / Analyst. 1989. Vol. 114. P. 513 – 515. DOI: 10.1039/AN9891400513.
7. Matin A. A., Farajzadeh M. A., Jouyban A. A simple spectrophotometric method for determination of sodium diclofenac in pharmaceutical formulations / J. Pharm. Biomed. Anal. 2005. Vol. 60. N 10. P. 855 – 858. DOI: 10.1016/j.pharm.2005.05.011.
8. Agatonović-Kuštrin S., Živanović Lj., Zečević M., Radulović D. Spectrophotometric study of diclofenac-Fe (III) complex / J. Pharm. Biomed. Anal. 1997. Vol. 16. P. 147 – 153. DOI: 10.1016/S0731-7085(97)00016-2.
9. Botello J. C., Caballero G. P. Spectrophotometric determination of diclofenac sodium with methylene blue / Talanta. 1995. Vol. 42. N 1. P. 105 – 108. DOI: 10.1016/0039-9140(94)00224-G.
10. Souza R. L., Tubino M. Spectrophotometric determination of diclofenac in pharmaceutical preparations / J. Brazil Chem. Soc. 2005. Vol. 16. N 5. P. 1068 – 1073. DOI: 10.1590/S0103-50532005000600026.
11. Kormosh Zh. O., Hunka I. P., Bazel Ya. R. A new analytical form for the spectrophotometric determination of low levels of diclofenac / Methods and objects of chemical analysis. 2007. Vol. 2. N 1. P. 76 – 81.
12. Kousy N. M. Spectrophotometric and spectrofluorometric determination of etodolac and aceclofenac / J. Pharm. Biomed. Anal. 1999. Vol. 20. N 1 – 2. P. 185 – 194. DOI: 10.1016/S0731-7085(99)00019-9.
13. Arancibia J. A., Boldrini M. A., Escandar G. M. Spectrofluorimetric determination of diclofenac in the presence of α -cyclodextrin / Talanta. 2000. Vol. 52. N 2. P. 261 – 268. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00338-6.
14. Damiani P. C., Bearzotti M., Cabezyn M. A., Olivieri A. C. Spectrofluorimetric determination of diclofenac in tablets and ointment / J. Pharm. Biomed. Anal. 1999. Vol. 20. N 3. P. 587 – 590. DOI: 10.1016/S0731-7085(99)00052-7.
15. Кормош Ж. А., Гунька И. П., Базель Я. Р. Ион-селективный сенсор для определения диклофенака в фармпрепаратах.

- ратах / Хим.-фарм. журн. 2009. Т. 43. № 7. С. 54 – 56. DOI: 10.30906/0023-1134-2009-43-7-54-56.
16. **Carreira L. A., Rizk M., El-Shabrawy Y.** Europium (III) ion probe spectrofluorometric determination of diclofenac sodium / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1995. Vol. 13. N 11. P. 1331 – 1337. DOI: 10.1016/0731-7085(95)01567-5.
 17. **Shamsipur M., Jalali F., Ershad S.** Preparation of a diclofenac potentiometric sensor and its application analysis and to drug recovery from biological fluids / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2005. Vol. 37. N 5. P. 943 – 947. DOI: 10.1016/j.jpba.2004.07.051.
 18. **Santini A. O., Pezza H. R., Pezza L.** Determination of diclofenac in pharmaceutical preparations using a potentiometric sensor immobilized in a graphite matrix / *Talanta*. 2006. Vol. 68. N 3. P. 636 – 642. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.05.016.
 19. **Hassan S. S. M., Mahmoud W. H., Elmosallam M. A. F., Almarzooqi M. H.** Iron (II)-phthalocyanine as a novel recognition sensor for selective potentiometric determination of diclofenac and warfarin drugs / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2005. Vol. 39. N 1 – 2. P. 315 – 321. DOI: 10.1016/j.jpba.2005.03.027.
 20. **Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya., et al.** Determination of diclofenac in pharmaceuticals and urine samples using a membrane sensor based on the ion associate of diclofenac with Rhodamine B / *Cent. Eur. J. Chem.* 2007. Vol. 5. N 3. P. 813 – 823. DOI: 10.2478/s11532-007-0024-x.
 21. **Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya.** Spectrophotometric determination of ketoprofen and its application in pharmaceutical analysis / *Acta Poloniae Pharmaceutica — Drug Research*. 2009. Vol. 66. N 1. P. 3 – 9.
 22. **Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Y.** Potentiometric sensor for the indomethacin determination / *Mater. Sci. Eng. C*. 2009. Vol. 29. P. 1018 – 1022. DOI: 10.1016/j.msec.2008.09.003.
 23. **Кормош Ж. А., Гуныка И. П., Базель Я. Р.** Потенциометрический сенсор для определения диклофенака / *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 64. № 8. С. 875 – 880. DOI: 10.1134/S1061934809080140.
 24. **Kormosh Zh., Savchuk T., Korolchuk S., Bazel Ya.** Design and application of triiodide-selective membrane electrode / *Electroanalysis*. 2011. Vol. 23. № 9. P. 2144 – 2147. DOI: 10.1002/elan.201000737.
 25. **Kormosh Zh., Matviychuk O.** Potentiometric determination of mefenamic acid in pharmaceutical formulation by membrane sensor based on ion-pair with basic dye / *Chin. Chem. Lett.* 2013. Vol. 24. N 4. P. 315 – 317. DOI: 10.1016/j.ccl.2013.03.001.
 26. **Kormosh Zh. A., Savchuk T. I., Bazel Ya. R.** The potentiometric sensor for determination of pentachlorophenol in Water / *J. Water Chem. Technol.* 2013. Vol. 32. N 4. 3. 152 – 158. DOI: 10.3103/S1063455X13040024.
 27. **Байулеску Г., Кософрен В.** Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе: пер. с англ. — М.: Мир, 1980. — 230 с.
 28. **Камман К.** Работа с ионселективными электродами: пер. с нем. — М.: Мир, 1980. — 283 с.
 29. **Морф В.** Принципы работы ионселективных электродов и мембранный транспорт: пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 280 с.
 30. **Кулапина Е. Г., Баритонова О. В.** Ионселективные электроды для определения азотосодержащих лекарственных средств / *Журн. аналит. химии*. 2001. Т. 56. № 5. С. 518 – 522. DOI: 10.1023/A:1016683121191.
 31. **Нижникова Е. В., Подтероб А. П.** Определение растворимости солей физиологически активных аминов потенциометрическим методом / *Хим.-фарм. журн.* 2004. Т. 38. № 9. С. 40 – 42.
 - Human Plasma after Solid-Phase Extraction / *J. Chromatogr. B*. 2001. Vol. 763. P. 195 – 200. DOI: 10.1016/S0378-4347(01)00383-8.
 4. **Roškar R., Kmetec V.** Liquid chromatographic determination of diclofenac in human synovial fluid / *J. Chromatogr. B*. 2003. Vol. 788. N 1. P. 57 – 64. DOI: 10.1016/S1570-0232(02)01015-2.
 5. **Tubino M., Souza R. L.** Gravimetric method for the determination of diclofenac in pharmaceutical preparations / *J. AOAC Int.* 2005. Vol. 88. N 6. P. 1684 – 1687.
 6. **Sastry C. S. P., Prasad Tipirneni A. S. R., Suryanarayana M. V.** Extractive spectrophotometric determination of some anti-inflammatory agents with methylene violet / *Analyst*. 1989. Vol. 114. P. 513 – 515. DOI: 10.1039/AN9891400513.
 7. **Matin A. A., Farajzadeh M. A., Jouyban A.** A simple spectrophotometric method for determination of sodium diclofenac in pharmaceutical formulations / *Il Farmaco*. 2005. Vol. 60. N 10. P. 855 – 858. DOI: 10.1016/j.farmac.2005.05.011.
 8. **Agatonović-Kuštrin S., Živanović Lj., Zečević M., Radulović D.** Spectrophotometric study of diclofenac-Fe (III) complex / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1997. Vol. 16. P. 147 – 153. DOI: 10.1016/S0731-7085(97)00016-2.
 9. **Botello J. C., Caballero G. P.** Spectrophotometric determination of diclofenac sodium with methylene blue / *Talanta*. 1995. Vol. 42. N 1. P. 105 – 108. DOI: 10.1016/0039-9140(94)00224-G.
 10. **Souza R. L., Tubino M.** Spectrophotometric determination of diclofenac in pharmaceutical preparations / *J. Brazil Chem. Soc.* 2005. Vol. 16. N 5. P. 1068 – 1073. DOI: 10.1590/S0103-50532005000600026.
 11. **Kormosh Zh. O., Hunka I. P., Bazel Ya. R.** A new analytical form for the spectrophotometric determination of low levels of diclofenac / *Methods and objects of chemical analysis*. 2007. Vol. 2. N 1. P. 76 – 81.
 12. **Kousy N. M.** Spectrophotometric and spectrophotometric determination of etodolac and aceclofenac / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1999. Vol. 20. N 1 – 2. P. 185 – 194. DOI: 10.1016/S0731-7085(99)00019-9.
 13. **Arancibia J. A., Boldrini M. A., Escandar G. M.** Spectrophotometric determination of diclofenac in the presence of α -cyclodextrin / *Talanta*. 2000. Vol. 52. N 2. P. 261 – 268. DOI: 10.1016/S0039 – 9140(00)00338 – 6.
 14. **Damiani P. C., Bearzotti M., Cabezón M. A., Olivieri A. C.** Spectrophotometric determination of diclofenac in tablets and ointment / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1999. Vol. 20. N 3. P. 587 – 590. DOI: 10.1016/S0731-7085(99)00052-7.
 15. **Kormosh Zh. A., Hunka I. P., Bazel Y. R.** An ion-selective sensor for assay of diclofenac in medicines / *Pharm. Chem. J.* 2009. Vol. 43. N 7. P. 428 – 430. DOI: 10.1007/s11094-009-0311-2.
 16. **Carreira L. A., Rizk M., El-Shabrawy Y.** Europium (III) ion probe spectrofluorometric determination of diclofenac sodium / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1995. Vol. 13. N 11. P. 1331 – 1337. DOI: 10.1016/0731-7085(95)01567-5.
 17. **Shamsipur M., Jalali F., Ershad S.** Preparation of a diclofenac potentiometric sensor and its application analysis and to drug recovery from biological fluids / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2005. Vol. 37. N 5. P. 943 – 947. DOI: 10.1016/j.jpba.2004.07.051.
 18. **Santini A. O., Pezza H. R., Pezza L.** Determination of diclofenac in pharmaceutical preparations using a potentiometric sensor immobilized in a graphite matrix / *Talanta*. 2006. Vol. 68. N 3. P. 636 – 642. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.05.016.
 19. **Hassan S. S. M., Mahmoud W. H., Elmosallam M. A. F., Almarzooqi M. H.** Iron (II)-phthalocyanine as a novel recognition sensor for selective potentiometric determination of diclofenac and warfarin drugs / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2005. Vol. 39. N 1 – 2. P. 315 – 321. DOI: 10.1016/j.jpba.2005.03.027.
 20. **Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya., et al.** Determination of diclofenac in pharmaceuticals and urine samples using a membrane sensor based on the ion associate of diclofenac with Rhodamine B / *Cent. Eur. J. Chem.* 2007. Vol. 5. N 3. P. 813 – 823. DOI: 10.2478/s11532-007-0024-x.
 21. **Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya.** Spectrophotometric determination of ketoprofen and its application in pharmaceu-

REFERENCES

1. State Pharmacopoeia of Ukraine. 2004. — 672 p.
2. Compendium 2003. Medicinal Products / Ed. by V. N. Kovalenko, A. P. Viktorov. — Kiev: Morion, 2003. — 1388 p.
3. **Arcelloni C., Lanzi R., Pedercini S., et al.** High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Diclofenac in

- tical analysis / *Acta Poloniae Pharmaceutica — Drug Research*. 2009. Vol. 66. N 1. P. 3 – 9.
22. **Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Y.** Potentiometric sensor for the indomethacin determination / *Mater. Sci. Eng. C*. 2009. Vol. 29. P. 1018 – 1022. DOI: 10.1016/j.msec.2008.09.003.
23. **Kormosh Zh. A., Hunka I. P., Bazel Ya. R.** A Potentiometric Sensor for the Determination of Diclofenac / *J. Anal. Chem.* 2009. Vol. 64. N 8. P. 853 – 858. DOI: 10.1134/S1061934809080140.
24. **Kormosh Zh., Savchuk T., Korolchuk S., Bazel Ya.** Design and application of triiodide-selective membrane electrode / *Electroanalysis*. 2011. Vol. 23. N 9. P. 2144 – 2147. DOI: 10.1002/elan.201000737.
25. **Kormosh Zh., Matviychuk O.** Potentiometric determination of mefenamic acid in pharmaceutical formulation by membrane sensor based on ion-pair with basic dye / *Chin. Chem. Lett.* 2013. Vol. 24. N 4. P. 315 – 317. DOI: 10.1016/j.ccl.2013.03.001.
26. **Kormosh Zh. A., Savchuk T. I., Bazel Ya. R.** The potentiometric sensor for determination of pentachlorophenol in Water / *J. Water Chem. Technol.* 2013. Vol. 32. N 4. P. 152 – 158. DOI: 10.3103/S1063455X13040024.
27. **Bayulesku G., Koshofrets V.** Application of ion-selective membrane electrodes in organic analysis. — Moscow: Mir, 1980. — 230 p. [Russian translation].
28. **Camman K.** Work with ion-selective electrodes. — Moscow: Mir, 1980. — 283 p. [Russian translation].
29. **Morf W. E.** The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport. — Budapest: Akademiai Kiado, 1981.
30. **Kulapina E. G., Baritonova O. V.** Ion-selective electrodes for determination of nitrogen-containing medicines / *J. Anal. Chem.* 2001. Vol. 56. N 5. P. 457 – 460. DOI: 10.1023/A:1016683121191.
31. **Nyzhnikova E. V., Podterob A. P.** Potentiometric determination of solubilities of physiologically active amine salts / *Pharm. Chem. J.* 2004. Vol. 38. N 9. P. 504 – 507. DOI: 10.1007/s11094-004-009-4.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-13-18>

FEATURES OF SODIUM DETERMINATION IN DILUTE MIXED SOLUTIONS WITH PHENYLALANINE BY FLAME PHOTOMETRY

© Ali M. Saud, Mikhail A. Smagin, Vera I. Vasil'eva*

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russia; *e-mail: viv155@mail.ru*Received November 10, 2019. Revised November 20, 2019. Accepted November 27, 2019.*

Flame spectrophotometry is one of the main methods for determining alkali and alkaline earth metals in solutions. Chemical analysis by the flame photometric method have become of great importance for estimation of trace elements content and for work on small quantities of sample. The most important disadvantages of flame spectrophotometry are different types of interference (spectral, chemical, and physical). The paper considers mainly the physical interference which directly relates to the state of the sample itself and includes solution temperature, viscosity, surface tension, and vapor pressure. These effects are interdependent and not easily isolated for study. The addition of a substance increases the viscosity of the solution, which affects aerosol formation, transport, droplet size distribution, evaporation rate and flame temperature. All that leads to a decrease in the intensity of light emission. In the present article, the effect of phenylalanine on the sodium determination by the flame photometric method in the field of dilute solutions was studied. A decrease in the photocurrent emission of sodium in its joint determination with phenylalanine was found. The main reason is the increase in viscosity. It leads to a reduction in the spraying rate in the analyzer and a diminution in the analytical response of the device. The systematic type of errors in determining the concentration of sodium in the presence of phenylalanine is proved.

Keywords: flame emission spectroscopy; sodium; organic substances; solution viscosity; phenylalanine; spray rate; atomization.

Introduction

In the microbiological synthesis of amino acids, the resulting mixtures contain, in addition to the target component, mineral components and sugars. To solve the problem of amino acids separation from a mixture with sugars and mineral electrolytes, ion-exchange and membrane technologies are used. During dialysis of water-salt solutions of phenylalanine, amino acids are transferred together with sodium ions through a cation exchange membrane, which reduces the efficiency of the separation process [1, 2]. To develop rational demineralization regimes for mixed solutions, the problem of quantifying the amino acid and salt in dilute solutions arises.

The traditional method for determining alkali and alkaline earth metals is flame emission photometry. This method is based on measuring the intensity of light emitted by excited particles (atoms or molecules) when a substance is introduced into a flame. The advantages of the method are expressivity; high selectivity and accuracy (2 – 4%); high sensitivity ($C_{\min}$ — up to 10^{-7} mol/dm³) [3]. Currently, this method finds its application not only in conducting local laboratory analyzes [4], but is also used in various important modern branches of technical research [5, 6], determination of alkali and alkaline-earth metals in food products [7, 8] and in studies of geochemical samples [9]. The pos-

sibilities of using a digital flame image to determine the sodium content in samples of sports drinks are discussed [10]. The disadvantage of the flame photometric method is the possibility of a significant overlapping of adjacent spectral lines belonging to different chemical elements. This effect leads to influence of other elements, which are in the analyzed solution, on the results of the target element determination.

Many authors have studied the role of the influence of various kinds of interference in metals determination in a solution [6]. However, the influence of interference caused by the so-called inert materials has been given little or no consideration. Errors that occur in the presence of not only nitrogen-containing organic (urea), but also inorganic (nitric acid and ammonium chloride) substances were evaluated [11, 12]. It was established that the presence of nitrogen-containing organic substances in the solution lowers the photocurrent of sodium or potassium emission. The introduction of 0.04 mole of urea per 1 dm³ (4% approximately) into NaCl solution (100 ppm) results in an absolute reading for sodium which is some 11% lower than the true value. The author explains this by changing viscosity of the solution and the spray rate of the sample in the flame. Many organic substances, such as glycerin, sugars, proteins, etc., increase viscosity; this reduces the spraying efficiency, which

leads to a decrease in the brightness of the radiation of the element in the flame [11]. For example [11], sucrose was added to a sodium salt solution to increase the viscosity. In an extreme case where 40% sucrose was added to the sample, the results for sodium were 40% below the true value. In [12], the degree of quenching of the radiation intensity of sodium atoms (sodium content in acid-containing solutions of 0.1 g/L) in a flame in the presence of inorganic acids was studied. In case of nitric acid at a concentration 4.0 M, the decrease in optical density is 18% (decrease in consumption for the same solution — 19–20%), hydrochloric acid — 34% (decrease in consumption — 18–25%), sulfuric acid — 34% (reduction in consumption — 35%). The author assumes that the main factor in influence of inorganic acids in the flame photometry is the change in the flow rate of the analyzed solution in view of the increase in kinematic viscosity with increasing acidity of the studied solutions. Thus, the authors of [11, 12] agree that the change in the solutions viscosity has a practical importance in the analysis.

The effect of sucrose, glucose, urea, and gelatin on determination of sodium, potassium, and calcium by flame photometry was studied in detail [11]. It was found that each organic contaminant produces a progressively greater decrease in flame intensity for each of the alkali and alkaline earth metals as the concentration of contaminant in increased. In the case of the introduction of 0.05 mole of urea per 1 dm³ into sodium chloride solution (100 ppm), the absolute reading of the device decreases by 3% relative to the true value, while the introduction of 1 mole — by 21%. The aerosol particles size of sucrose, glucose, urea and gelatin solutions was measured. It was found that with an increase in concentration of organic solutes, the viscosity increases and the aerosol particles size increases, and, accordingly, the intensity of analytical lines decreases. It was revealed that the depressing effect on the lines intensity of each studied element is almost the same per gram of sucrose as per gram of glucose. This indicates that for similar compounds, the effect is a function of mass rather than molarity of contaminant. An increase in viscosity causes a decrease in the atomization rate of the sample; therefore, in the same time fewer atoms fall into the flame. This, in turn, leads to a decrease in emission lines intensity. The author of [13] derived a theoretical formula for calculating the decrease in the photocurrent of magnesium emission in the presence of various acids, which is confirmed by experimental data. Therefore, the authors of [14, 15], when determining alkali and alkaline earth metals in honey, to exclude the interfering effect of sugars (glucose and fructose mostly) and

other organic components, had to separate them using ion-exchange membranes.

On the other hand, this interference cannot be considered only from the point of view of increasing the viscosity of solutions containing an organic “contaminant” although the time intervals required for the atomization of such samples will not differ greatly for a number of organic impurities that can cause a decrease in emission lines intensity.

The aim of this work is to study the effect of amino acid (phenylalanine) on flame photometric determination of sodium in dilute solutions.

Experimental

The object of study was diluted individual and mixed model solutions of sodium chloride and phenylalanine. Model solutions of an amino acid (Sigma-Aldrich, USA) and a mineral salt (VECTON, Russia) were prepared from reagents of the classification “chemically pure.” Concentrations of sodium chloride and phenylalanine in individual and mixed solutions were in the range of 10⁻⁵–10⁻⁴ mol/dm³. Sodium chloride solutions were prepared from a standard 1.0 mmol/dm³ solution by dilution. Amino acid solutions were prepared by weight.

The concentration of sodium in solutions was determined using a flame photometric analyzer of fluids PAZh-1 (USSR). The device is equipped with interference filters for the determination of Na, K, Ca, Li. The radiation detector is an F-9 photocell with an antimony-potassium-sodium-cesium photocathode. A double-gap burner (natural gas — air flame), turned perpendicular to the radiation flux, acts as an atomizer. The measuring instrument is a microammeter 100 μA (100 divisions). The emission photocurrent was measured at a sensitivity — 8, signal attenuation factor — 0, a time constant — 1. The flow rate of the test liquid was 0.1 cm³/sec for both individual standard solutions of sodium chloride and phenylalanine and for standard mixed equimolar solutions. According to the obtained data, calibration graphs were plotted in the region of dilute concentrations of the studied solutions.

A statistical evaluation of significance of the differences in characteristics of the calibration curves for an individual sodium chloride solution and its mixture with an amino acid was carried out using the Student's *t*-distribution [16]. To check significance of the difference in the sensitivity coefficients values of calibration graphs ($b_1 - b_2$), coefficient *t* was calculated by the expression

$$t = \frac{|b_1 - b_2|}{S_d}, \quad (1)$$

where S_d is difference variance of quantities

$(b_1 - b_2)$ found by the expression

$$S_d^2 = S_g^2 \left[\frac{1}{\sum x_{i1}^2} + \frac{1}{\sum x_{i2}^2} \right], \quad (2)$$

where x_i is the concentration of components for calibration curves 1 and 2.

The total dispersion S_g^2 was estimated by the expression

$$S_g^2 = \frac{S_{Q1} + S_{Q2}}{n_1 + n_2 - 2}, \quad (3)$$

where n is the number of options for calibration curves. S_{Q1} and S_{Q2} — calculated by the expression

$$S_Q = \sum (y_i - Y_i)^2, \quad (4)$$

where y_i are the experimental values of the microammeter readings, Y_i are the values obtained from the linear regression equations $Y_i = a + bx_i$ for calibration curves 1 and 2, respectively.

To simultaneously determine the constant and variable systematic errors, the experimental values of the analytical signal (y_i) are investigated and compared with those calculated at the same concentrations (x_i) from the regression equation $y = a + bx$. The nonzero value of constant a that describes the background indicates a constant (systematic) error. Coefficient b is greater than 1000 — about variable error [16]. Under assumption that the given values of emission photocurrent x_i (NaCl) are error-free, and the results of y_i (NaCl + Phe) obey the Gaussian distribution, the smoothing line can be calculated using unweighted regression [17]:

$$t_a = |a|/S_a; \quad t_b = |1 - b|/S_b. \quad (5)$$

The percent error of determination of sodium in solutions with phenylalanine was calculated by the expression

$$A, \% = 100(I_{\text{NaCl} + \text{Phe}} - I_{\text{NaCl}})/I_{\text{NaCl}}, \quad (6)$$

where $I_{\text{NaCl} + \text{Phe}}$ is the intensity of light emitted by a sodium in the flame in the presence of phenylalanine, I_{NaCl} is the intensity of light emitted by a sodium solution.

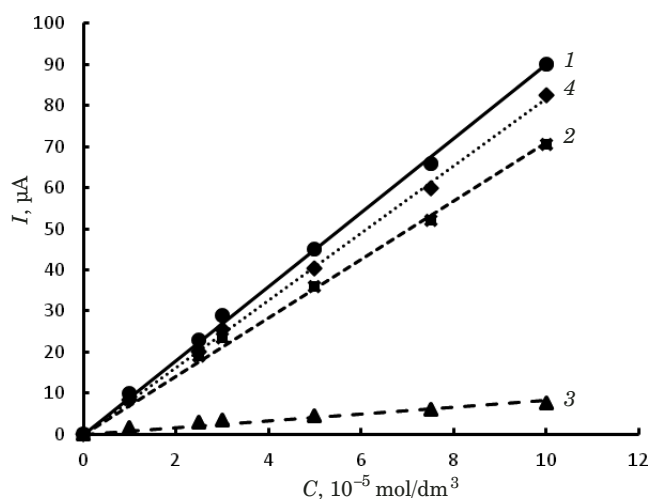


Fig. 1. The concentration dependence of the analytical response of the flame photometric analyzer in sodium chloride solutions (1), phenylalanine (3) and their experimental equimolar mixtures (2); curve (4) was calculated by additivity principle of signals

Results and discussion

Calibration curves in coordinates of the microammeter reading (I) and the molar concentration (C) of sodium (phenylalanine) in individual and mixed equimolar solutions are presented in Fig. 1. The characteristics of the flame photometry method when determining sodium and phenylalanine concentration in their individual solutions are presented in Table 1. It was established that in the spectral region in which the analytical line of the sodium element being determined is located, phenylalanine in individual solutions gives a linear response that is an order of magnitude lower than the sensitivity of the sodium response.

An analysis of the results for mixed solutions showed that when determining the sodium concentration in a mixture with an amino acid, the response of the mineral component is less than in its individual solutions. The metrological characteristics of the obtained calibration dependences are presented in Table 2.

Significance assessment of value of constant that describes the background a using the Fisher's criterion F ($F < F_{\text{tab}}$) [17] showed that all the obtained calibration curves pass through the origin and correspond to a dependence $y = bx$. Thus, instrumental and experimental background noises,

Table 1. Characteristics of the flame photometry method when determining sodium and phenylalanine concentration

Characteristics	Component	
	Na	Phe
Sensitivity coefficient dI/dC , $10^3 \mu\text{A} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}$	900 ± 20	80 ± 10
Correlation coefficient of the calibration curve R^2	0.998	0.920
Minimum detectable component concentration C_{min} , 10^{-5} mol/dm^3	1.2	4.1

Table 2. Correlation of flame photometer signal and component concentration

Component	Dependence type of the analytical signal					
	$y = a + bx$			$F < F_{\text{tab}}$	$y = bx$	
	$a \pm \Delta a, \mu\text{A}$	$b \pm \Delta b, 10^3 \mu\text{A} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}$	R^2		$b \pm \Delta b, 10^3 \mu\text{A} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}$	R^2
NaCl	0.9 ± 0.2	890 ± 30	0.999	$1.17 < 4.95$	900 ± 20	0.998
Phe	0.8 ± 0.1	70 ± 15	0.966	$1.94 < 4.95$	80 ± 10	0.921
NaCl + Phe	1.1 ± 0.3	700 ± 50	0.996	$1.03 < 4.95$	720 ± 30	0.995

Table 3. Statistical evaluation results of difference significance in the sensitivity coefficients of the calibration curves in individual (NaCl) and mixed with amino acid (NaCl + Phe) solutions

Parameter	NaCl	NaCl + Phe
$b, 10^3 \mu\text{A} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}$	900 ± 20	720 ± 30
S_g^2		2.43
$S_d, 103$		45.68
$t_{\text{exp}} > t_{\text{tab}} (f = 12, P = 0.95)$		$6.66 > 2.18$

Table 4. Statistical assessment results of presence of systematic errors when sodium determination in the presence of phenylalanine

Parameter	Value
S_a	0.15
S_b	0.019
t_a	2.88
t_b	11.05
$t_{\text{tab}} (P = 0.95, f = 5)$	2.57

as well as other possible random phenomena, did not make a significant contribution to the analytical signal.

The results of a statistical evaluation of the difference significance in sensitivity coefficients (slopes) of the calibration curves for individual and mixed with amino acid of sodium chloride solutions (Fig. 1) are presented in Table 3.

The excess of Student's coefficient t_{exp} calculated by experimental data over the tabular value t_{tab} by three times indicates that the difference between the characteristics of the calibration curves in individual and mixed sodium chloride solutions is statistically significant.

A constant deviation of the results in one direction from the true value indicates a systematic error. It is important to know type of systematic error that appears, since this will make it possible to draw a conclusion about the cause of its occurrence and to optimize the method as far as possible.

The results of checking for systematic errors are presented in Table 4.

The obtained value of t_b is greater than t_{tab} , therefore, the presence of a linearly varying systematic error when determining sodium concentration in dilute solutions in the presence of phenylalanine can be established.

Thus, phenylalanine causes a decrease in emission of sodium when determining in dilute solutions, similar to the known influence of urea [11, 19, 20].

It is known that the main factors affecting analytical response of a flame photometer are the spray rate and the average diameter of the aerosol particles generated during operation of the pneumatic sprayer [11]. According to Poiseuille's law, the main characteristic that affects the suction rate of a solution V (cm^3/sec) is sprayed solution viscosity:

$$V = \frac{10^6 r^4 \pi \Delta P}{8 \eta L}, \quad (7)$$

where ΔP is the pressure drop along the length of the capillary; r is the radius of the capillary; η is the viscosity of the sprayed solution; L is the length of the capillary. The viscosity of amino acid solutions exceeds the viscosity of sodium chloride solutions (Fig. 2). In this case, with increasing concentration, the difference in solutions viscosity of the amino acid and the mineral component increases. In [18], it was found that phenylalanine solutions have an increased viscosity in the concentration range of more than 0.005 mol/dm^3 due to the formation of spatial associates. According to Poiseuille's law, an increase in solution viscosity decreases the spray rate [11, 12], which is one of the reasons for decrease in response of flame photometer in sodium chloride solutions in the presence of the phenylalanine amino acid.

In flame photometry, the bulk of the interference caused by dissolved organic substances is due to the increased viscosity. However, in some of the cases investigated, an increase in viscosity causes only a small part of the interference. An important characteristic of the resulting aerosol quality is the average droplet diameter [11]. The size of aerosol particles depends on viscosity, surface tension and density of the sprayed solution. The particle diame-

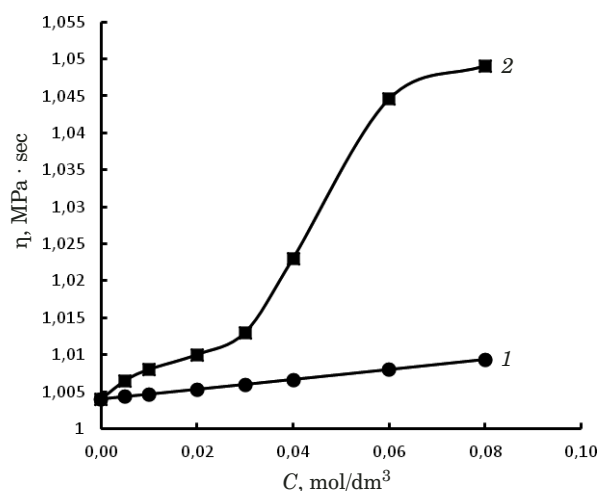


Fig. 2. The concentration dependence of the dynamic viscosity in sodium chloride (1) and phenylalanine (2) solutions

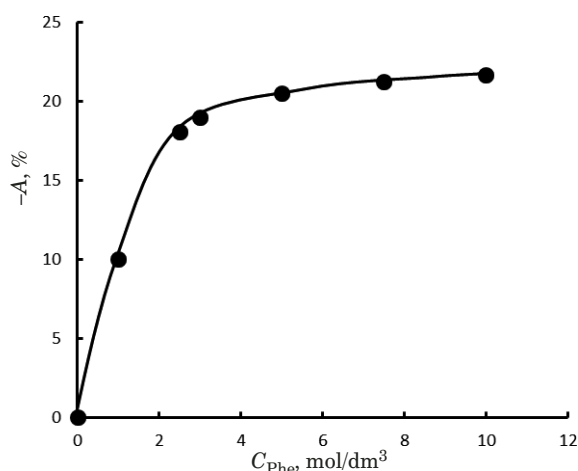


Fig. 3. The dependence of the error in sodium determination on phenylalanine concentration in equimolar mixed solutions

ter can be estimated using the empirical relation [12]

$$d = \frac{585\sqrt{\sigma}}{u\sqrt{\rho}} + 507 \left(\frac{0.1\eta}{u\sqrt{\rho}} \right)^{0.45} \left(\frac{1000V}{V_1} \right)^{1.5}, \quad (8)$$

where u is the spray gas flow rate, m/sec; σ is the surface tension, N/m; η is the viscosity coefficient of the solution, Pa·sec; ρ is the solution density, g/cm³; V and V_1 are the flow rates of the solution and gas per unit time, cm³/sec.

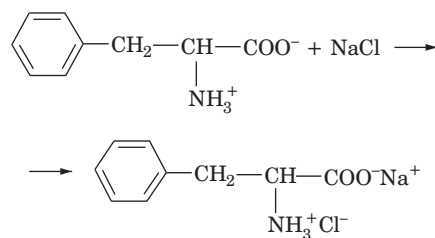
Thus, addition of an amino acid changes the atomizer operation mode, as a result of which quantity and particles size of aerosol formed change. As a result, the amount of substance introduced into the flame changes, and, consequently, the radiation intensity.

Interferences can also be caused by individual action of dissolved organic substances and are associated with their influence on the spray nature followed by an obstacle to metal activation in the flame.

The response dependence of determined sodium component on the interfering organic component concentration of phenylalanine was experimentally established. Checking the difference significance in the sensitivity coefficients of sodium chloride and phenylalanine equimolar solution (curve 1, Fig. 1) and the difference in the sensitivity coefficients for the individual components (curve 4, Fig. 1) allowed us to conclude that in the selected concentration range $(1.0 - 10.0) \times 10^{-5}$ mol/dm³ the additivity principle is not observed. The light emitted intensity by sodium in a flame decreases to a greater extent than could be expected according to the observance of the additivity rule of signals.

The intensity of the light emitted by sodium in the flame decreases as the concentration of equimolar solutions increases. The concentration dependence of sodium determination errors in solutions with phenylalanine calculated by expression (5) is presented in Fig. 3. It was found that phenylalanine at its concentration of 0.01 mmol/dm³ reduces the radiation intensity of sodium by 10%, and in an equimolar mixed 0.1 mmol/dm³ solution — by 21%.

This is apparently caused by an increase in size of the aerosol particles formed by the sprayer and a corresponding decrease in the substance flow into the flame. A significant increase in the aerosol particles size in mixed equimolar solutions of phenylalanine and sodium chloride can occur due to the possibility of formation of the organomineral salt particles [20]:



Formation of a similar structure about a 1:1 ratio of components is confirmed by a minimum on the concentration dependence of the electrical conductivity of aqueous mixed solutions. This fact confirms the decrease in the number of conductive particles as a result of formation of a neutral organomineral salt. It should be noted that the organomineral structure is also formed with other ratios of components. In this case, equivalent amounts of amino acids and salts are bound, while the remaining “free” amount of components participates in other processes [21].

In addition, the organomineral salt formation can affect the processes occurring in the flame and affect the metal atoms concentration in the flame, that is, affect the evaporation of salt from aerosol particles, the dissociation of its vapor and atoms ionization. Partial absorption of radiation generated by a metal or partial dissipation of flame energy by a contaminant are other possible causes of the observed effects.

Conclusion

Influence of phenylalanine on the determination of sodium concentration by flame photometric method in the field of dilute solutions has been studied. A decrease in the photocurrent of sodium emission in the presence of phenylalanine was found. It is proved that influence of amino acids on determining the sodium concentration in dilute solutions by flame photometry is statistically significant. The main reason is that the amino acid increases the solution viscosity, which leads to a decrease in spray rate in the analyzer and reduces the analytical response. Another possible reason is due to influence of the presence of amino acids on the atomization process and the increase in particle size.

The systematic type of errors in determining sodium concentration in the presence of phenylalanine is proved. Their positive correlation with an increase in the concentration of the interfering component is established.

Acknowledgement

This work was financially supported by RFBR grant (project No. 18-08-01260).

REFERENCES

1. **Vasil'eva V. I., Vorob'eva E. A.** Dynamics of the separation of amino acid and mineral salt in the stationary dialysis of solutions with an MK-40 profiled sulfo group cation exchange membrane / *Russ. J. Phys. Chem.* 2012. Vol. 86. N 11. P. 1726 – 1731. DOI: 10.1134/S0036024412110271.
2. **Vasil'eva V. I., Goleva E. A.** Selective separation of sodium ions from a mixture with phenylalanine by Donnan dialysis with a profiled sulfogroup cation exchange membrane / *Russ. J. Phys. Chem.* 2013. Vol. 87. N 11. P. 1925 – 1931. DOI: 10.1134/S0036024413110216.
3. **Barsukov V. I.** Atomic spectral analysis. — Moscow: Mashinostroenie-1, 2005. — 132 p. [in Russian].
4. **Put'Makov A. N., Zarubin I. A., Burumov I. D., Selyunin D. O.** "Pavlin" Spectrometer for Flame Atomic Emission Spectrometry / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015 Vol. 81. N 1. P. 105 – 108 [in Russian].
5. **He Z., Lou C., Fu J., Lim M.** Experimental investigation on temporal release of potassium from biomass pellet combustion by flame emission spectroscopy / *Fuel*. 2019. Vol. 253. P. 1378 – 1384. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.05.133.
6. **He X., Lou C., Qiao Y., Lim M.** In-situ measurement of temperature and alkali metal concentration in municipal solid waste incinerators using flame emission spectroscopy / *Waste Management*. 2020. Vol. 102. P. 486 – 491. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.11.015.
7. **Chen M., Hsieh Y., Weng Y., Chiou R.** Flame photometric determination of salinity in processed foods / *Food Chem.* 2005. Vol. 91. N 4. P. 1765 – 770. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.10.002.
8. **Hui T. C., Spencer E. T.** An Experimental Demonstration of a Multi-element Flame Photometer: Determination of Salt Concentration in Soy Sauce / *Int. J. Chem.* 2016. Vol. 8. N 1. P. 25 – 31. DOI: 10.5539/ijc.v8n1p25.
9. **Zak A. A., Shabanova E. V., Vasil'ava I. E.** New capabilities of multichannel spectrometer "Kolibri-2" for analysis of geological samples / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017 Vol. 83. N 1. Part II. P. 38 – 45. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-38-45 [in Russian].
10. **Labounmi B., Kruanetr S., Ruengsitagoon W.** Simple method for determination of sodium using photogrammetry / *Isan J. Pharm. Sci.* 2018. Vol. 14. N 2. P. 122 – 130.
11. **Poluektov N. S.** Methods of analysis by flame photometry. — Moscow: Khimiya, 1967. — 307 p. [in Russian].
12. **Barsukov V. I.** Flame emission and atomic absorption methods of analysis and instrumental methods of increasing their sensitivity. — Moscow: Mashinostroenie-1, 2004. — 232 p. [in Russian].
13. **Barsukov V. I., Dmitriev O. S., Barsukov A. A.** Possibility of theoretical accounting for effect of acids on the results of magnesium determination by flame emission photometry / *Vestn. TGTU Matem. Fiz.* 2016. Vol. 22. N 4. P. 666 – 673. DOI: 10.17277/vestnik.2016.04.pp.666-673 [in Russian].
14. **Pohl P., Sergiel I., Stecka H.** Determination and fractionation of metals in honey / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2009. Vol. 39. N 4. P. 276 – 288. DOI: 10.1080/10408340903001250.
15. **Pohl P., Stecka H., Jamroz P.** Fast and interference free determination of calcium and magnesium in honeys by solid phase extraction followed by flame atomic absorption spectrometry / *J. Braz. Chem. Soc.* 2012. Vol. 23. N 4. P. 710 – 717. DOI: 10.1590/S0103-50532012000400017.
16. **Danzer K.** Analytical Chemistry: Theoretical and metrological fundamentals. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. — 316 p.
17. **Doerfel' K.** Statistics in analytical chemistry. — Leipzig: VEB German publishing house for basic industry, 1994. — 267 p.
18. **Goleva E. A., Vasil'eva V. I., Abramova E. O., et al.** Rheological and spectral properties of phenylalanine aqueous solutions / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2018. Vol. 18. N 2. P. 190 – 196. DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/499 [in Russian].
19. **Gary D. C., Purnendu K. D., Kevin A. S.** Analytical chemistry (7th ed.). — USA: John Wiley & Sons, 2014. — 826 p.
20. **María L. F., María T. F., José M. C.** Atomic Emission Spectrometry. Flame Photometry / *Encyclopedia of Analytical Science* (3d ed.). 2019. P. 160 – 168. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14533-0.
21. **Khokhlova O. N., Nemchinova E. V., Nefedova T. N.** The effect of sodium chloride on the non-exchange sorption of phenylalanine and tyrosine by the low-base anion exchanger AN-221 / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2010. Vol. 10. N 5. P. 753 – 759 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-19-25>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК И ПРИМЕСЕЙ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Nb – Si МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Роман Михайлович Дворецков, Федор Николаевич Карачевцев,
Татьяна Николаевна Загвоздкина, Игорь Леонидович Светлов

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17;
e-mail: admin@viam.ru

*Статья поступила 13 августа 2019 г. Поступила после доработки 28 сентября 2019 г.
Принята к публикации 26 ноября 2019 г.*

Эволюционное развитие конструкционных жаропрочных сплавов привело к созданию высокотемпературных естественно-композиционных материалов (КМ) на основе системы Nb – Si, которые являются перспективными для изготовления лопаток авиационных газотурбинных двигателей с рабочей температурой до 1350 °С. Для придания необходимых свойств (жаропрочность, жаростойкость, сопротивление ползучести, вязкость разрушения, технологичность и др.) в КМ на основе системы Nb – Si вводят модифицирующие добавки В, Ge, Sn, Zr. При использовании технологии механического легирования для производства композитов системы Nb – Si в материал могут попадать Fe и Ni как технические примеси. В авиакосмической промышленности к качеству материалов предъявляются высокие требования. Для контроля качества полуфабрикатов в ходе производства и готовых композитов системы Nb – Si необходимо точное определение матричных, легирующих и примесных элементов в составе сплавов. Разработана методика анализа композитных материалов на основе системы Nb – Si методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием микроволновой подготовки проб. Выбраны аналитические линии В, Ge, Sn, Zr, Fe, Ni, свободные от значимых спектральных наложений. Диапазон определяемых содержаний составляет (%): Nb — 40 – 80; В, Ge, Zr — 1 – 5; Sn — 1 – 2,5; Fe — 0,01 – 10; Ni — 0,01 – 5. Для оценки метрологических характеристик методики в качестве образцов сравнения использовали модельные растворы, аналогичные по составу анализируемым композитам, приготовленные из ГСО растворов ионов элементов. Для проверки правильности результатов анализа методом «введено – найдено» использовали близкие по составу к композитам на основе системы Nb – Si ГСО феррониобия и титановых сплавов. Для всех определяемых элементов показатель повторяемости не превышает 2 % отн., а показатель промежуточной прецизионности — 4 % отн.

Ключевые слова: методика анализа; атомно-эмиссионная спектроскопия; индуктивно-связанная плазма; микроволновое разложение; ниобий; кремний; высокотемпературные композиты.

DETERMINATION OF MODIFYING ADDITIVES AND IMPURITIES IN Nb – Si-BASED COMPOSITES USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP AES)

© Roman M. Dvoretzky, Fedor N. Karachevtsev,
Tatyana N. Zagvozdkina, Igor L. Svetlov

All-Russian scientific research institute of aviation materials, 17 Radio st., Moscow, 105005, Russia; e-mail: admin@viam.ru

Received August 13, 2019. Revised September 28, 2019. Accepted November 26, 2019.

The evolutionary development of structural heat-resistant superalloys has led to creation of high-temperature niobium-silicon based natural composite materials (CM) which are promising for manufacturing of aircraft gas turbine engine blades with an operating temperature of up to 1350°C. To impart the necessary properties (heat resistance, heat resistance, creep resistance, fracture toughness, manufacturability, etc.) CM are doped with modifiers, e.g., В, Ge, Sn, Zr. When using the technology of mechanical alloying for production of niobium-silicon based composites Fe and Ni can enter the material as technical impurities. The quality of materials is the first concern in the aerospace industry. Accurate determination the matrix, alloying and impurity elements in the CM composition is necessary for quality control of the semi-products

and off-the-shelf CM. We improved the method of ICP AES with microwave sample preparation for determination of the chemical composition of niobium-silicon based composite materials. The analytical lines of B, Ge, Sn, Zr, Fe, and Ni free of significant spectral overlap are used. The range of the determinable contents (wt.%) is: Nb — 40 – 80; B, Ge, Zr — 1 – 5; Sn — 1 – 2.5; Fe — 0.01 – 10; Ni — 0.01 – 5. To evaluate the metrological characteristics of the method, model solutions similar in composition to the composites analyzed, prepared from certified solutions of the ions, were used as reference samples. State standard reference samples of ferroniobium and titanium alloys similar in composition to Nb – Si based CM were used to verify the accuracy of the technique in spiked tests. The repeatability and intermediate precision indices did not exceed 2 and 4 %rel., respectively, for all the elements studied.

Keywords: technique of analysis; atomic emission spectrometry; inductively coupled plasma; microwave decomposition; niobium; silicon; heat-resistant structural materials; high-temperature composites.

Введение

Высокожаропрочные ниобиевые сплавы с силицидным упрочнением или естественно-композиционные материалы (in situ composite, КМ) на основе системы Nb – Si планируется применять при производстве лопаток для авиационных двигателей вместо жаропрочных сплавов на основе Ni. Предполагается, что КМ должны обеспечить рабочую температуру лопаток до 1350 °С и повысить эффективность работы двигателей [1]. Для получения заданных свойств (жаропрочность, жаростойкость, сопротивление ползучести, вязкость разрушения, технологичность и др.) КМ на основе системы Nb – Si легируют соответствующими элементами: Ti, Hf, W, Mo, Al, Cr [2]. Определены варианты состава композитов Nb – Si с удовлетворительным балансом механических свойств и сопротивлением окислению. Разработаны технологии получения этих композитов методами традиционной металлургии производства слитков, в том числе и методом направленной кристаллизации, а также порошковой металлургии [3, 4].

Известно, что ниобиевые сплавы обладают низким сопротивлением окислению при повышенной температуре [5]. Для улучшения сопротивляемости окислению свыше 500 °С в КМ на основе системы Nb – Si вводят Ge и В [6, 7]. Для уменьшения склонности данных КМ к пестинг-коррозии применяют легирование Sn [8]. Добавка Zr в систему Nb – Si увеличивает прочность твердого раствора ниобия, поскольку Zr хорошо растворяется в Nb, модифицируя направленную структуру КМ при выплавке методом направленной кристаллизации [9].

В определенных марках КМ на основе системы Nb – Si недопустимо наличие Fe или Ni, которые могут отрицательно сказываться на свойствах КМ, однако эти элементы попадают в композиты как технические примеси, например, при использовании технологии механического легирования [10].

Таким образом, КМ на основе системы Nb – Si могут быть легированы одновременно 5 – 7 элементами и содержать ряд примесей. Диа-

пазоны допустимых содержаний элементов в КМ разных марок могут существенно различаться. Суммарное содержание долей легирующих элементов в КМ может быть более 50 %. К конструкционным материалам в авиационной промышленности предъявляются высокие требования по химическому составу: аналитический контроль проводят при получении полуфабрикатов и самих композитов на основе системы Nb – Si [11]. При содержании легирующих элементов ниже, чем в установленном в технических условиях диапазоне, КМ не будут обладать заданными прочностными характеристиками, а в случае превышения верхней границы диапазона допустимых содержаний возможны структурные дефекты.

Ранее для определения ультранизких содержаний примесей в КМ на основе системы Nb – Si была разработана методика с применением масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП) [12, 13]. В работе [14] описана методика анализа данных КМ методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) для определения ряда легирующих элементов (Si, Ti, W, Mo, Hf, Cr и Al). Однако приведенные методики не предусматривают определения Nb и таких элементов, как B, Ge, Sn, Zr, Fe и Ni, которые в значительной степени влияют на свойства композитов на основе системы Nb – Si.

Цель данной работы — разработка методики определения ниобия, модифицирующих добавок B, Ge, Sn, Zr и примесей Fe и Ni в композитах на основе Nb – Si методом АЭС ИСП в диапазонах содержаний, приведенных ниже, и проверка правильности разработанной методики с использованием стандартных образцов (СО) материалов, близких по составу к исследуемым композитам.

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, %
Nb.	40 – 80
B.	1 – 5
Ge	1 – 5
Sn	1 – 2,5
Zr	1 – 5
Fe	0,01 – 10
Ni.	0,01 – 5

Экспериментальная часть

Навески производственных проб КМ на основе системы Nb – Si в виде порошка и металлической стружки массой 200 мг переводили в раствор с помощью системы микроволнового разложения в тefлоновых автоклавах в смеси разбавленных кислот ($\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{HNO}_3 = 10:2:1$ по объему). Параметры процесса разложения: нагрев содержимого автоклава до 120 °С — 10 мин; удержание при данной температуре — 20 мин; охлаждение до 25 °С. Далее полученные кислотные растворы помещали в мерные колбы из полипропилена объемом 100 мл, затем разбавляли в 20 раз так, чтобы конечные анализируемые растворы имели концентрацию 100 мг/л. Раствор контрольного опыта содержал только разбавленные кислоты (0,1 мл HF и 0,05 мл HNO_3 на 100 мл H_2O).

В работе использовали спектрометр Agilent 5100 в режиме аксиального обзора плазмы с инертной к HF системой распыления раствора

пробы. Время стабилизации сигнала перед измерением интенсивности аналитических линий составляло 30 с, далее для каждого раствора проводили пять измерений по 5 с. Градуировочные зависимости строили методом добавок. Предварительно аналитические линии элементов выбирали на основании базы данных спектральных линий программного обеспечения прибора.

Обсуждение результатов

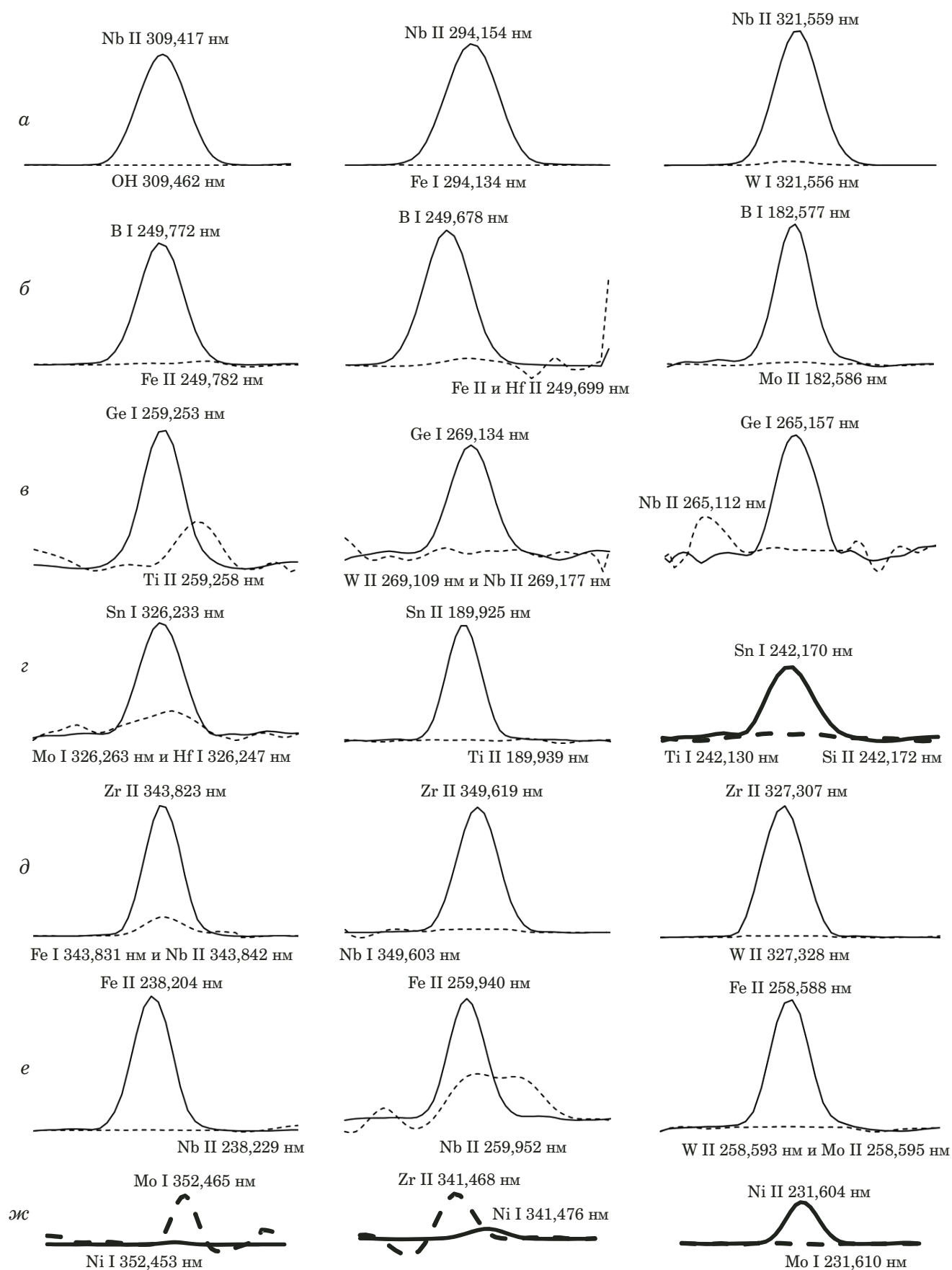
Для выбора аналитических линий, свободных от значимых спектральных наложений линий мешающих элементов, анализировали модельные растворы: растворы «А», используемые для градуировки, содержали только один определяемый элемент (1 мг/л), а растворы «И» — остальные мешающие элементы (80 мг/л — Nb; 20 мг/л — Ti; Si, Hf, Mo, W, Fe — по 10 мг/л; Cr, Al, Zr, Ge, Sn, B, Ni — по 5 мг/л), за исключением определяемого в конкретном опыте элемента.

Таблица 1. Спектральные наложения линий мешающих элементов на аналитические линии Nb, B, Ge, Sn, Zr, Fe, Ni при определении методом АЭС ИСП в материалах на основе системы Nb – Si

Table 1. Spectral overlaps of the lines of interfering elements and analytical lines of Nb, B, Ge, Sn, Zr, Fe, and Ni determined by ICP AES in the niobium-silicon based materials

Определяемый элемент, тип линии	Длина волны аналитической линии λ_A , нм	Мешающий элемент, тип линии	Длина волны мешающей линии λ_I , нм	Интенсивность сигнала на длинах волн аналитических линий, имп/с			$C_{\min}$, мг/л	«Мнимая» концентрация аналита в растворе «И», мг/л*
				Раствор РКО	Раствор «А»	Раствор «И»		
Nb	II	309,417	OH	309,462	36	175 891	35	0,01
		294,154	Fe I	294,134	57	179 050	38	0,01
		321,559	W I	321,556	61	131 721	2034	0,60
B	I	249,772	Fe II	249,782	102	15 883	230	0,003
		249,678	Hf II	249,699	73	7636	486	0,01
		182,577	Mo II	182,586	23	595	20	0,02
Ge	I	259,253	Ti II	259,258	11	542	80	0,04
		265,157	Nb II	265,112	17	821	19	0,04
		269,134	Nb II	269,177	8	1246	12	0,10
Sn	I	326,233	Hf I	326,247	23	3832	186	0,07
	II	189,925	Ti II	189,939	5	2820	9	0,02
	I	242,170	Si II	242,172	14	1437	22	0,03
Zr	II	343,823	Nb II	343,842	141	46 530	6381	0,002
		349,619	Nb I	349,603	35	28 953	43	0,002
		327,307	W II	327,328	16	15 911	29	0,001
Fe	II	238,204	Nb II	238,229	694	2399	751	0,01
		259,940	Nb II	259,952	242	799	393	0,003
		258,588	Mo II	258,595	151	468	164	0,004
Ni	I	352,453	Mo I	352,465	27	682	6757	0,01
	I	341,476	Zr II	341,468	123	1370	2272	0,01
	II	231,604	Mo I	231,610	32	1038	35	0,01

* Результаты, существенно (более чем в 3 раза) превышающие предел обнаружения $C_{\min}$, выделены жирным шрифтом.



Вид эмиссионных спектров вблизи исследуемых аналитических линий Nb (а), В (б), Ge (в), Sn (г), Zr (д), Fe (е) и Ni (ж) (сплошная линия — спектры растворов аналитов, пунктир — интерферентов)

Emission spectra near the analytical lines of Nb (a), B (b), Ge (c), Sn (d), Zr (e); Fe (f), and Ni (g) (spectra of analyte solutions — solid line, interferent solution — dotted line)

На предварительно выбранных из библиотеки программного обеспечения ICP Expert (версия 7.2.1.8252) спектрометра Agilent 5100 длинах волн для раствора контрольного опыта (РКО) измеряли интенсивность фона, затем измеряли интенсивности сигналов на тех же длинах волн в модельных растворах. Положительное заключение о наличии значимых интерференций делали при существенном превышении рассчитанной концентрации определяемых элементов в растворах с элементами-интерферентами по сравнению с пределом обнаружения $C_{\min}$, рассчитанным по 3s-критерию для 10 параллельных определений (табл. 1).

Для иллюстрации полученных данных на рисунке представлен вид спектров вблизи исследуемых линий Nb, B, Ge, Sn, Zr, Fe и Ni.

С учетом данных, представленных в табл. 1 и на рисунке, были выбраны аналитические линии для определения элементов в КМ на основе системы Nb – Si, свободные от наиболее значимых спектральных интерференций:

Элемент	Аналитические линии, нм
Nb	294,154; 309,417
B	249,772; 182,577
Ge	269,134; 265,157
Sn	189,925; 242,170
Zr	349,619; 327,307
Fe	258,588; 238,204
Ni	231,604

В качестве образцов сравнения (ОС) использовали модельные растворы, приготовленные из одноэлементных ГСО растворов ионов элементов. При выборе опорных значений ОС — C_m руководствовались тем, чтобы диапазоны концентраций определяемых элементов охватывали диапазоны, установленные в методике (табл. 2). Погрешности выбранных опорных значений $\Delta_{\text{ом}}$ концентрации элементов в ОС оценивали путем суммирования допустимых систематических и случайных погрешностей используемых дозато-

ров, колб и аттестованных значений ГСО ионов элементов в растворе: максимальное значение $\Delta_{\text{ом}}$ для определяемых элементов не превышает 2 % отн.

Для каждого из четырех вариантов состава ОС (см. табл. 2) отбирали по четыре серии (p) по шесть аликвотных частей (n) и определяли концентрации элементов. Расчет метрологических характеристик разрабатываемой методики проводили в соответствии с ГОСТ 5725–2002 и РМГ 61–2010. Данные, полученные при определении Fe и Ni в ОС, приведены в табл. 3.

По полученным данным, используя критерий Стьюдента ($P = 0,95$; $f = 3$), оценивали систематическую погрешность: установлено, что между результатами определения элементов в растворах методом АЭС ИСП и опорными значениями ОС отсутствуют значимые расхождения. Результаты оценки метрологических характеристик методики представлены в табл. 4.

Ввиду отсутствия ГСО композитных материалов на основе системы Nb – Si для контроля правильности определения Nb, Zr, Sn, Fe с применением разработанной методики использовали

Таблица 2. Состав образцов сравнения (массовая доля, %)

Table 2. Composition of the reference materials (wt.%)

Элемент	Опорные значения, C_m			
Nb	80	70	60	40
Si	5	10	10	15
Ti	5	10	10	20
Hf	5	10	10	15
B	1	2	3	5
Ge	5	3	2	1
Sn	1	2	3	3
Zr	5	3	2	1
Fe	0,01	0,1	0,5	10
Ni	0,01	0,1	0,5	5

Таблица 3. Результаты определения Fe и Ni в ОС ($n = 6$; $P = 0,95$)

Table 3. The results of Fe and Ni determination in model solutions ($n = 6$; $P = 0.95$)

Элемент	C_m , %	$\bar{x} \pm \Delta$, %, для номера серии			
		1	2	3	4
Fe	0,01	$0,0098 \pm 0,0001$	$0,0104 \pm 0,0002$	$0,0106 \pm 0,0001$	$0,0105 \pm 0,0002$
	0,1	$0,104 \pm 0,001$	$0,103 \pm 0,001$	$0,103 \pm 0,001$	$0,103 \pm 0,001$
	0,5	$0,49 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$
	10	$10,26 \pm 0,04$	$10,17 \pm 0,08$	$9,95 \pm 0,17$	$9,96 \pm 0,15$
Ni	0,01	$0,0097 \pm 0,0003$	$0,0101 \pm 0,0002$	$0,0095 \pm 0,0003$	$0,0094 \pm 0,0003$
	0,1	$0,105 \pm 0,001$	$0,099 \pm 0,001$	$0,101 \pm 0,001$	$0,104 \pm 0,002$
	0,5	$0,49 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$
	5	$4,92 \pm 0,01$	$5,04 \pm 0,01$	$4,99 \pm 0,01$	$5,01 \pm 0,01$

Таблица 4. Результаты оценки метрологических характеристик методики, полученные с использованием модельных растворов**Table 4.** The results of evaluating the metrological characteristics of the technique obtained using model solutions

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, %	Показатель повторяемости $S_{r,m}$, % отн., не более	Показатель промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$, % отн., не более	Показатель точности $\pm\delta$, % отн., при $P = 0,95$, не более
Nb	40,0 – 80,0	1	2	3
B	1,0 – 5,0	1	2	4
Ge	1,0 – 5,0	1	2	4
Sn	1,0 – 2,5	1	2	3
Zr	1,0 – 5,0	1	2	4
Fe	0,01 – 0,5	2	4	10
	0,5 – 10,0	1	2	4
Ni	0,01 – 0,5	2	3	9
	0,5 – 5,0	1	2	4

Таблица 5. Аттестованные содержания элементов в СО и введенные содержания элементов (а), результаты анализа растворов методом АЭС ИСП (б) ($n = 3$; $P = 0,95$; $t = 4,3$)**Table 5.** Certified values of CRM (a) and results of element determination in the solutions using ICP AES method (b) ($n = 3$; $P = 0,95$; $t = 4,3$)

СО		Nb	Zr	Sn	Fe	B	Ge	Ni
Феррониобий СО № 162	а	48,47	1,41	—	н/а	1,00*	5,00*	0,010*
	б	$49,51 \pm 1,04$	$1,37 \pm 0,09$	—	—	$1,04 \pm 0,06$	$5,10 \pm 0,23$	$0,013 \pm 0,004$
BT5-1 ГСО 2730–83	а	40,0*	—	2,50	0,109	—	—	—
	б	$40,65 \pm 0,88$		$2,47 \pm 0,09$	$0,112 \pm 0,004$	—	—	—
BT20 ГСО 2194–81	а	80,0*	3,28	—	0,40	5,00*	1,00*	0,100*
	б	$81,22 \pm 1,34$	$3,19 \pm 0,11$		$0,42 \pm 0,02$	$5,21 \pm 0,25$	$0,99 \pm 0,05$	$0,105 \pm 0,007$

* Содержания введенных элементов.

архивные стандартные образцы феррониобия СО № 162 (аттестованы Уральским научно-исследовательским институтом черных металлов), а также титановых сплавов BT5-1 ГСО 2730–83 и BT20 ГСО 2194–81 (аттестованы Всероссийским институтом легких сплавов (ВИЛС)). Кроме того, для проверки правильности разработанной методики при определении Nb, B, Ge, Ni использовали те же самые СО и метод «введено – найдено». Полученные данные при определении элементов с помощью метода АЭС ИСП в растворах проб и значения содержаний элементов в ГСО представлены в табл. 5 (концентрации введенных элементов отмечены звездочкой). Между результатами АЭС ИСП, аттестованными значениями содержаний элементов в СО и значениями массовых долей введенных элементов отсутствуют значимые расхождения.

Заключение

Таким образом, разработана методика количественного элементного анализа КМ на основе системы Nb – Si методом АЭС ИСП с предварительным микроволновым разложением для опре-

деления модифицирующих добавок, примесей и ниобия. Экспериментально выбраны аналитические линии для определения Nb, B, Ge, Sn, Zr, Fe, Ni. Проведена оценка метрологических характеристик методики: показатель повторяемости не превышает 2 % отн., а показатель промежуточной прецизионности — 4 % отн., показатель точности не превышает 4 % отн. для содержания элементов больше 0,5 % и 10 % отн. — для содержания Fe и Ni менее 0,5 %. Приведенные данные использованы при разработке МИ 1.2.049–2013 «Методика измерений массовой доли легирующих элементов в высокотемпературном естественно-композиционном материале на основе Nb – Si».

Финансирование

Работа проведена при реализации направления 2.1 «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Ефимочкин И. Ю. Высоко-температурные Nb — Si-композиты / Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия: Машиностроение. 2011. № SP2. С. 164 – 173.
2. Гращенков Д. В., Щетанов Б. В., Ефимочкин И. Ю., Севостьянов Н. В. Композиционные материалы на основе тугоплавких металлов / Конструкции из композиционных материалов. 2016. № 4(144). С. 16 – 22.
3. Бондаренко Ю. А., Колодяжный М. Ю., Ечин А. Б., Нарский А. Р. Направленная кристаллизация, структура и свойства естественного композита на основе эвтектики Nb – Si на рабочие температуры до 1350 °С для лопаток ГТД / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. № 1(61). <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.08.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-1-1.
4. Гращенков Д. В., Щетанов Б. В., Ефимочкин И. Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 5. С. 13 – 26.
5. Гуляева Р. И., Мансурова А. Н., Чумарев В. М. и др. Кинетический анализ окисления эвтектического сплава Nb – Si / Физическая химия и технология в металлургии: сб. трудов, посвященный 60-летию ИМЕТ УрО РАН. — Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, 2015. С. 83 – 90.
6. Wang Jun, Guo Xiping, Guo Jinming. Effects of B on the Microstructure and Oxidation Resistance of Nb – Ti – Si-based Ultrahigh-temperature Alloy / Chinese J. Aeronautics. 2009. Vol. 22. N 5. P. 544 – 550. DOI: 10.1016/S1000-9361(08)60139-9.
7. Мансурова А. Н., Гуляева Р. И., Чумарев В. М. Кинетический анализ окисления эвтектического сплава Nb – Si, легированного бором / Перспективные материалы. 2016. № 8. С. 37 – 47.
8. Bewlay B. P., Dovidenko K. The effect of alloying on Nb-silicide phase stability / Microsc. Microanal. 2005. Vol. 11. Suppl. 2. P. 2030 – 2031. DOI: 10.1017/S1431927605508869.
9. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Карпов М. И. и др. Высоко-температурные композиты на основе системы Nb – Si, армированные силицидами ниобия / Материаловедение. 2017. № 2. С. 24 – 32.
10. Zhang S. M., Zhou J. R., Sha J. B. Effect of Fe additions on microstructure and mechanical properties of a multi-component Nb-16Si-22Ti-2Hf-2Al-2Cr alloy at room and high temperatures / Intermetallics. 2015. Vol. 57. P. 146 – 155. DOI: 10.1016/j.intermet.2014.10.013.
11. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Аналитический контроль — неотъемлемая часть диагностики материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. I. С. 5 – 12.
12. Алексеев А. В., Якимович П. В., Мин П. Г. Определение примесей в сплаве на основе ниобия методом ИСП-МС. Ч. I / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 6. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.08.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-4-4.
13. Алексеев А. В., Якимович П. В., Мин П. Г. Определение примесей в сплаве на основе ниобия методом ИСП-МС. Ч. II / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 7. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.08.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-3-3.
14. Дворецков Р. М., Светлов И. Л., Карачевцев Ф. Н., Загвоздкина Т. Н. Определение легирующих элементов в композитах на основе системы Nb – Si методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. Ч. I. С. 14 – 20. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-14-20.
15. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до

2030 года / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

REFERENCES

1. Kablov E. N., Svetlov I. L., Efimochkin I. Yu. High-Temperature Nb – Si Composites / Vestn. MG TU im N. E. Bauman. Ser. Mashinostr. 2011. N SP2. P. 164 – 173 [in Russian].
2. Grashchenkov D. V., Shchetanov B. V., Efimochkin I. Yu., Sevostyanov N. V. Composite materials based on high-temperature metals / Konstr. Kompozits. Mater. 2016. N 4(144). P. 16 – 22 [in Russian].
3. Bondarenko Yu. A., Kolodyazhny M. Yu., Echin A. B., Narskiy A. R. Directional solidification, structure and properties of natural composite based on eutectic Nb – Si at working temperatures up to 1350 °C degrees for the blades of gas turbine engine / Trudy VIAM: Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2018. N 1(61). Part 1. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-1-1 [in Russian].
4. Grashchenkov D. V., Shchetanov B. V., Efimochkin I. Yu. Development of powder metallurgy of heat-resistant materials / Vse Mater. Éntsikl. Sprav. 2011. N 5. P. 13 – 26 [in Russian].
5. Gulyaeva R. I., Mansurova A. N., Chumarev V. M., et al. Kinetic analysis of oxidation of the eutectic alloy Nb – Si / Physical chemistry and technology in metallurgy. Collected works on the 60th anniversary of the IMET UrB RAS. — Yekaterinburg: Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2015. P. 83 – 90 [in Russian].
6. Wang Jun, Guo Xiping, Guo Jinming. Effects of B on the Microstructure and Oxidation Resistance of Nb – Ti – Si-based Ultrahigh-temperature Alloy / Chinese J. Aeronautics. 2009. Vol. 22. N 5. P. 544 – 550. DOI: 10.1016/S1000-9361(08)60139-9.
7. Mansurova A. N., Gulyaeva R. I., Chumarev V. M. Kinetic Analysis of the oxidation of Nb – Si eutectic alloy doped with boron / Inorg. Mater.: Appl. Res. 2017. Vol. 8. N 2. P. 318 – 326. DOI: 10.1134/S2075113317020150.
8. Bewlay B. P., Dovidenko K. The effect of alloying on Nb-silicide phase stability / Microsc. Microanal. 2005. Vol. 11. Suppl. 2. P. 2030 – 2031. DOI: 10.1017/S1431927605508869.
9. Kablov E. N., Svetlov I. L., Karpov M. I., et al. High-temperature Nb – Si based composites reinforced with niobium silicides / Materialovedenie. 2017. N 2. P. 24 – 32 [in Russian].
10. Zhang S. M., Zhou J. R., Sha J. B. Effect of Fe additions on microstructure and mechanical properties of a multi-component Nb-16Si-22Ti-2Hf-2Al-2Cr alloy at room and high temperatures / Intermetallics. 2015. Vol. 57. P. 146 – 155. DOI: 10.1016/j.intermet.2014.10.013.
11. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B. The Analytical Control as an Integral Part of Material Diagnostics / Inorg. Mater. 2018. Vol. 54. N 14. P. 1363 – 1370. DOI: 10.1134/S002016851814011X.
12. Alekseev A. V., Yakimovich P. V., Min P. G. Determination of impurities in a niobium-based alloy by ICP-MS. Part I / Trudy VIAM: Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2015. N 6. Part 04. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-4-4 [in Russian].
13. Alekseev A. V., Yakimovich P. V., Min P. G. Determination of impurities in a niobium-based alloy by ICP-MS. Part II / Trudy VIAM: Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2015. N 7. Part 03. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-3-3 [in Russian].
14. Dvoretzskov R. M., Svetlov I. L., Karachevtsev F. N., Zagvozdina T. N. ICP-AES determination of alloying elements in Nb – Si based composites / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1. Part I. P. 14 – 20. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-14-20 [in Russian].
15. Kablov E. N. Innovative developments of FSUE “VIAM” SSC RF on the implementation of “Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing until 2030” / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 1(34). P. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33 [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/10.26896/1028-6861-2020-86-1-26-31>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЛАКТИДНЫХ МАТРИКСОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ

© **Юрий Станиславович Кривоносов^{1*}, Марина Валерьевна Чукалина¹,
Алексей Владимирович Бузмаков¹, Виктор Евгеньевич Асадчиков¹,
Андрей Артемьевич Русаков¹, Александра Олеговна Марьянац²,
Владимир Карпович Попов², Иллариий Олегович Занин³,
Владислав Леонидович Кулик³**

¹ Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН; Россия, 119333, Москва, Ленинский пр. 59; *e-mail: Yuri.S.Krivososov@yandex.ru

² Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН; Россия, 108840, г. Троицк, ул. Пионерская 2; e-mail: vladikarpov@gmail.com

³ НОУ «Школяр»; Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, Школьный бульвар 20; e-mail: larryzanin@mail.ru

*Статья поступила 14 мая 2019 г. Поступила после доработки 21 октября 2019 г.
Принята к публикации 23 октября 2019 г.*

Трехмерные матриксы из биodeградируемых полимеров — перспективный материал для решения задач регенеративной медицины. Их широко применяют при восстановлении целостности и функций тканей и органов с помощью биоискусственных тканеинженерных конструкций. Цель работы — исследование структуры пористых биорезорбируемых полимерных матриксов для тканевой инженерии методом рентгеновской микротомографии. Образцы получали методом сверхкритической флюидной пластификации D,L-полилактида и его последующего вспенивания в цилиндрических пресс-формах. Томография дает возможность создать трехмерную модель объекта, оценить не только интегральную пористость матрикса (как это делают традиционные сорбционные методы), но и распределение пор по размерам и пространству. Это позволяет оптимизировать параметры технологических процессов изготовления полилактидных матриксов требуемой для тех или иных биомедицинских применений архитектуры и прогнозировать ход протекания процессов их биорезорбции в ферментативных средах. Исследования проводили с использованием лабораторного микротомографа (материал анода — молибден, время сканирования образца — 120 мин, размер пикселя детектора — 9 мкм). Томографическую реконструкцию выполняли алгебраическим методом. Необходимую для расчета структурных характеристик исследуемых матриксов процедуру бинаризации реализовывали методом, включающим выбор глобального порога. Проведенные расчеты пористости и однородности ее распределения в объеме полимера и оценка удельной площади поверхности пор показали изотропность пространственной структуры полилактидных матриксов.

Ключевые слова: полимерные пористые матриксы; рентгеновская микротомография; бинаризация результатов томографии; пористость.

STUDY OF POLYLACTIDE MATRICES USING X-RAY MICROTOMOGRAPHY

© **Yuriy S. Krivososov^{1*}, Marina V. Chukalina¹, Alexey V. Buzmakov¹,
Victor E. Asadchikov¹, Andrey A. Rusakov¹, Alexandra O. Mariyanats²,
Vladimir K. Popov², Illarij O. Zanin³, Vladislav L. Kulik³**

¹ Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC “Crystallography and Photonics”, RAS; Leninskiy pr. 59, Moscow, 119333 Russia; *e-mail: yuri.s.krivososov@yandex.ru

² Institute of Photon Technologies, FSRC “Crystallography and Photonics”, RAS; Pionerskaya ul. 2, Troitsk, 108840, Russia; e-mail: vladikarpopov@gmail.com

³ Nonprofit general education institution “ShkolYar”, Shkolniy bulvar 20, Chernogolovka, Moscow obl., 142432, Russia; e-mail: larryzanin@mail.ru

Received May 14, 2019. Revised October 21, 2019. Accepted October 23, 2019.

Three-dimensional matrices of biodegradable polymers are promising materials for regenerative medicine. They are widely used in restoring the integrity and functions of tissues and organs using bio-artificial tissue engineering structures. We present the results of studying the structure of porous bioresorbable polymer matrices for tissue engineering using X-ray microtomography. Samples were obtained by supercritical fluid plasticization of D,L-polylactide with subsequent foaming in cylindrical molds. The tomographic method makes it possible to construct a three-dimensional voxel model of the object under study and gain apart from the estimate on the integral matrix porosity (characteristic data obtained by traditional sorption procedures) additional information about the size and spatial distribution of pores thus providing a possibility of optimization of the process parameters for production of polylactide matrices required for specific biomedical applications of architectonics, as well as forecasting the processes of their bioresorption in enzymatic media. The experiments were carried out on a laboratory microtomograph (Mo anode, the scan time of the sample is 120 min, the detector pixel size is 9 μm). Tomographic reconstruction was performed by algebraic method. The binarization procedure required for calculation of the structural characteristics of studied matrices was implemented by the method with the choice of a global threshold. Calculations of the porosity and homogeneity of the porosity distribution in the bulk, as well as estimation of the specific surface area of pores revealed the isotropy of the spatial structure of polylactide matrices.

Keywords: polymer porous matrices; X-ray microtomography; binarization of the tomography results; porosity.

Введение

Сегодня биорезорбируемые (постепенно растворяющиеся в организме) полимеры активно используют в технологиях современной регенеративной медицины. С их помощью решают задачи восстановления утраченных тканей или органов путем создания искусственных или гибридных тканеинженерных конструкций (ТИК).

Пористые полимерные структуры — биодеградируемые трехмерные матриксы — ключевой элемент для трансплантации клеток. Они обеспечивают их жизнедеятельность в период формирования новой ткани требуемого типа [1 – 3]. При создании таких полимерных матриксов необходимо добиться наличия у них определенных биологических и физико-химических характеристик: низкой цитотоксичности, высоких биосовместимости и механической прочности, а также оптимальной скорости биодеградации (или биорезорбции) с образованием нетоксичных компонентов. Кроме того, принципиально важно, чтобы матриксы для ТИК имели систему взаимосвязанных пор, обеспечивающую беспрепятственное прорастание живых клеток вглубь матрикса, доставку к ним необходимых питательных веществ и свободное удаление продуктов их жизнедеятельности [4, 5].

Цель работы — исследование структуры пористого полилактидного матрикса методом рентгеновской микротомографии (РМТ) для оптимизации технологических процессов изготовления биорезорбируемых матриксов требуемой для кон-

кретных биомедицинских применений архитектоники и прогноза процессов их биорезорбции в живом организме.

Материалы, оборудование, методы

Для изготовления биорезорбируемых пористых полимерных матриксов использовали D,L-полилактид марки Purasorb PDL05 (PURAC Biochem bv, Нидерланды). Формирование пор осуществляли с применением сверхкритического диоксида углерода sc-CO_2 , способного пластифицировать аморфные и частично кристаллические полимеры за счет эффекта снижения их температуры стеклования T_g [6]. Полимер сначала загружали в специальную пресс-форму с необходимыми геометрическими параметрами и пластифицировали под действием sc-CO_2 при температуре $T = 35^\circ\text{C}$ и давлении $P = 10,0$ МПа. Затем пластифицированная полимерная масса вспенивалась в процессе контролируемого сброса давления диоксида углерода до атмосферного значения. Это приводило к формированию в ней разветвленной пористой структуры [7, 8].

Параметры образующейся пористости можно менять, варьируя режимы сверхкритической флюидной (СКФ) пластификации полимера и давление CO_2 [9]. На рис. 1 представлены образец исследуемого пористого полилактидного матрикса и его внутренняя структура, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Исследования проводили с использованием лабораторного микротомографа [9] (источник излучения с трубкой с молибденовым анодом GE ISOVOLT 3003, ускоряющее напряжение — 40 кВ, ток — 20 мА, энергия зондирующего излу-

чения — 17,5 кэВ, монохроматор — кристалл пирографита, расстояния монохроматор — образец и образец — детектор — 1,2 и 0,03 м) (рис. 2). В каждом эксперименте измеряли 400 проекций в угловом диапазоне 200° с шагом $0,5^\circ$. Размер пик-

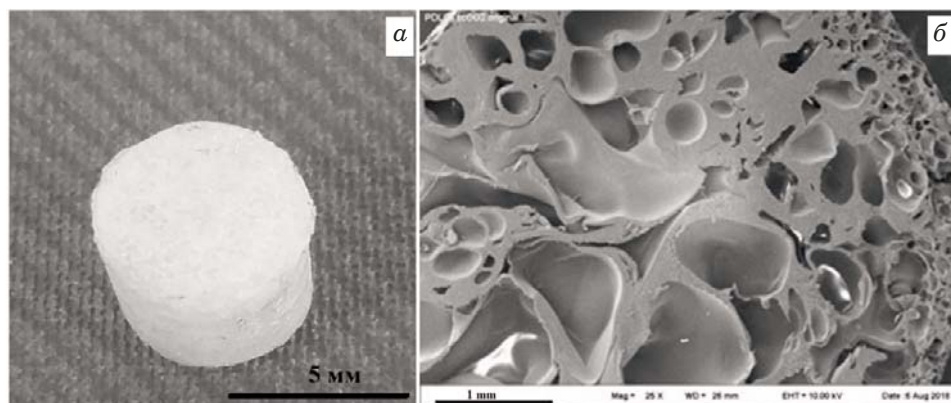


Рис. 1. Пористый матрикс из PDL05 (а) и его структура, полученная с помощью СЭМ (б)

Fig. 1. Porous PDL05 matrix (a) and matrix structure obtained on a scanning electron microscope (b)

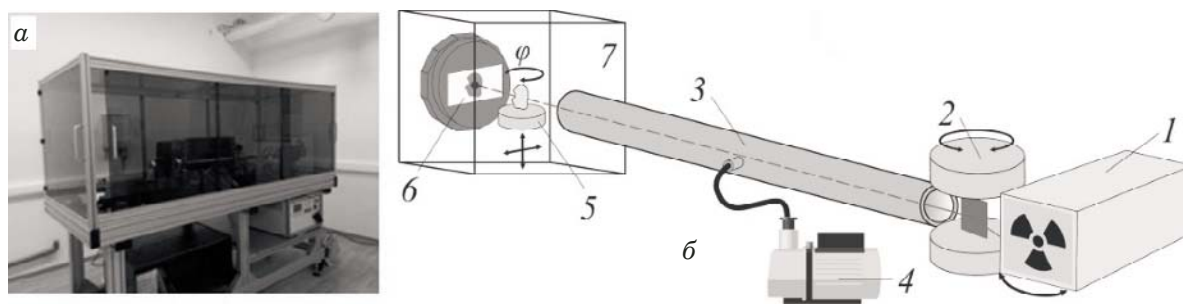


Рис. 2. Рентгеновский микротомограф (а) и его принципиальная блок-схема (б): 1 — рентгеновская трубка; 2 — кристалл-монохроматор; 3 — вакуумный объем; 4 — форвакуумный насос; 5 — координатный стол с гониометрическим устройством для вращения образца; 6 — рентгеновский детектор XIMEA xiRAY11; 7 — биозащита

Fig. 2. X-ray microtomograph (a) and block diagram (b): 1 — X-ray tube; 2 — crystal-monochromator; 3 — vacuum volume; 4 — forepump; 5 — coordinate table with a goniometer device for sample rotation; 6 — X-ray detector XIMEA xiRAY11; 7 — biological protection

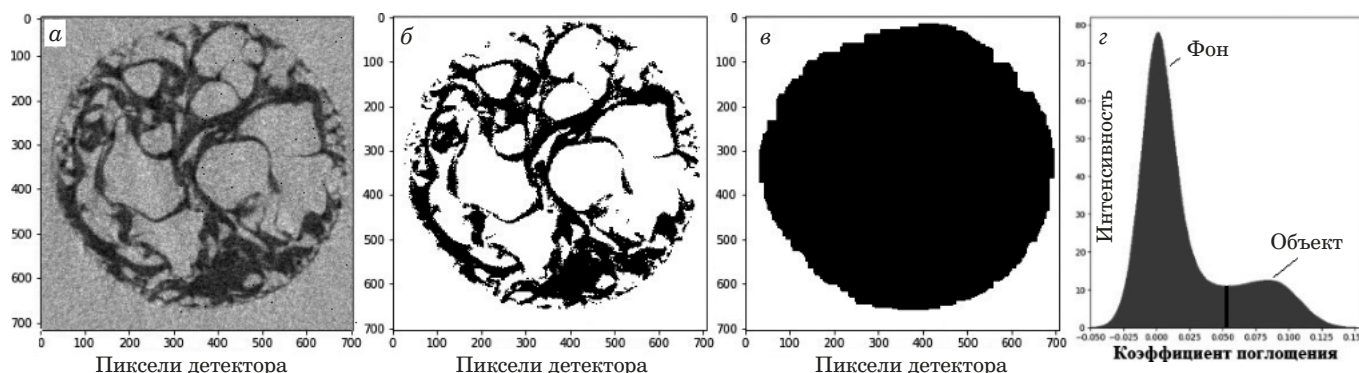


Рис. 3. Сечения полимера после томографической реконструкции (а), глобальной пороговой бинаризации (б), выполнения морфологической операции «закрытие» (с) и гистограмма линейного коэффициента поглощения, построенная по восстановленному изображению (д)

Fig. 3. Polymer cross sections after tomographic reconstruction (a), global threshold binarization (b), morphological operation «closing» (c) and histogram of the linear absorption coefficient based on the reconstructed image (d)

села детектора составлял 9×9 мкм, общее время сканирования — 120 мин. Томографическую реконструкцию и расчет макромолекулярных характеристик осуществляли с помощью специального программного обеспечения [10, 11].

Обсуждение результатов

Макромолекулярные параметры полимера рассчитывали с использованием процедуры глобальной пороговой бинаризации восстановленного изображения. Величину порога определяли по результатам анализа гистограммы, построенной по линейным коэффициентам поглощения восстановленного изображения (в нашем случае гистограмма была бимодальной с четким разделением максимумов, относящихся к фону на изображении и объекту). Отметим, что уширение максимумов фона и объекта на гистограмме связано со статистическим разбросом параметров экспериментальных измерений и флуктуациями линейного коэффициента поглощения.

На рис. 3 представлены сечения полимера после реконструкции, процесса бинаризации, морфологической операции «закрытие» и гистограмма линейного коэффициента поглощения.

Пористость рассчитывали следующим образом:

$$P = (1 - V_p/V_s) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где V_s , V_p — объемы образца и полимера (вычисляли суммированием вокселей бинаризованного массива, для расчета V_s предварительно выполняли операцию «закрытие»).

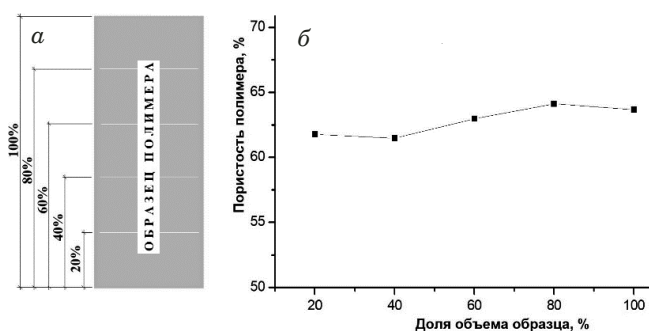


Рис. 4. Схема разбиения образца полимера на под-объемы (а) и зависимость пористости полимера от доли объема образца (б)

Fig. 4. Scheme of splitting (into sub-volumes) of the polymer sample (а) and values of the polymer porosity calculated in each of sub-volumes (б)

Для характеристики распределения пор во внутреннем пространстве образца рассчитывали величины пористости для нескольких подобъемов разного размера (рис. 4). Установили, что пористость полимера колеблется в пределах от 61,5 до 64,1 % в объеме образца.

Для практического использования полимера в регенеративной медицине необходимо знать размеры пор и площадь их поверхности. Количественную характеристику элементов пористой структуры образца получали с помощью расчета гистограммы распределений линейных размеров пор и толщин стенок полимерного матрикса. Для этого использовали метод построчного сканирования бинаризованного массива данных восстановленного изображения полимера. В каждой строке за толщины стенок принимали длины непрерывных отрезков Δx (состоящие из элементов

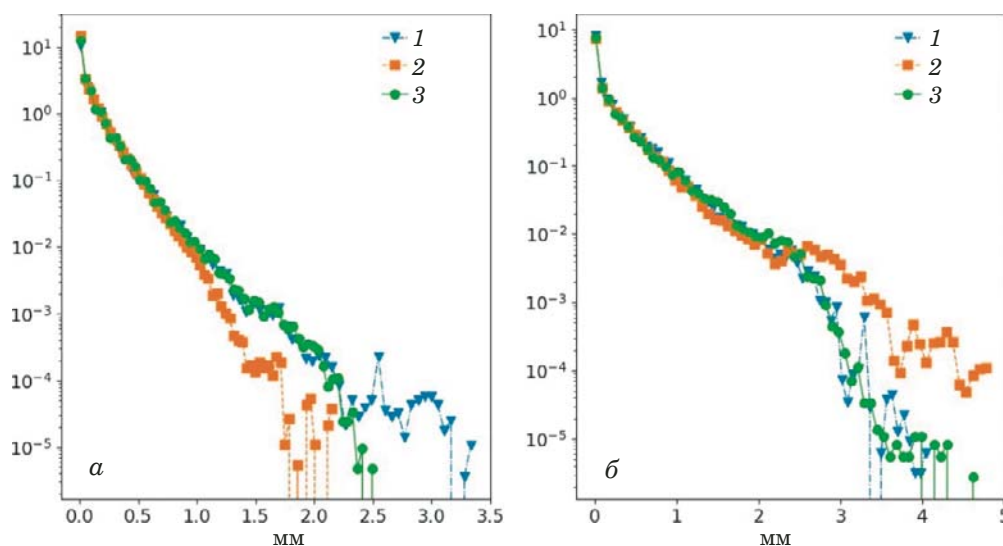


Рис. 5. Гистограммы распределений линейных размеров стенок полимера (а) и пор (б), рассчитанные вдоль взаимно перпендикулярных осей XYZ (соответственно кривые 1 – 3)

Fig. 5. Histograms of the distributions of linear dimensions of polymer walls (а) and pore sizes (б) calculated along mutually perpendicular axes XYZ (curves 1 – 3)

изображения с координатами x_i , где $i = 1, 2, \dots, n$), для которых выполнялось условие

$$\begin{cases} P(x_{i=0}) = 0; \\ P(x_{i=n+1}) = 0; \\ P(x_{i=1\dots n}) = 1, \end{cases}$$

где $P(x_i)$ — значение элемента бинаризованного изображения (может принимать значения 0 или 1) с координатой x_i .

За линейные размеры пор принимали длины отрезков Δx , удовлетворяющих условию

$$\begin{cases} P(x_{i=0}) = 1; \\ P(x_{i=n+1}) = 1; \\ P(x_{i=1\dots n}) = 0. \end{cases}$$

Распределения рассчитывали независимо вдоль произвольно выбранных взаимно перпендикулярных осей XYZ. Результат расчета приведен на рис. 5. Видно, что распределения размеров пор и стенок полимера, полученные вдоль разных направлений (кривые 1–3), совпадают друг с другом в диапазонах 0,01–0,9 (для толщин стенок) и 0,01–2,5 мм (для размеров пустот). Несовпадение кривых в диапазонах 0,9–3,5 и 2,5–5,0 мм соответственно прежде всего можно объяснить тем, что данные диапазоны сопоставимы с размерами исследуемого образца. Таким образом, проведенные расчеты показали, что распределение линейных размеров исследованной пористой структуры изотропно по направлениям.

Поскольку водные растворы взаимодействуют с пористой структурой полимера через ее поверхность, определяли значение удельной поверхности, от которой зависит эффективность процессов резорбции. Величину удельной поверхности находили из соотношения

$$S_{уд} = S_p/V_s, \quad (2)$$

где S_p — площадь поверхности пор.

$S_{уд}$ рассчитывали на основе данных восстановленного изображения с помощью стереологического подхода [12].

Параметры исследуемого образца в итоге составили: размеры цилиндрического образца (мм) $D = 5,7$, $h = 4,9$; пористость — 63,7 %; удельная поверхность — 10,8 мм⁻¹.

Заключение

Методом рентгеновской микротомографии исследован образец пористого матрикса из D,L-полилактида марки Purasorb PDL05. На основе восстановленного трехмерного изображения объ-

екта рассчитаны пористость (колеблется в пределах от 61,5 до 64,1 % в объеме образца) и удельная поверхность (10,8 мм⁻¹). Предложен метод оценки пространственного распределения пор в объеме полимера. На основе расчетов характеристик пористой структуры, проведенных вдоль трех взаимно перпендикулярных осей, установлено, что распределение пор по размерам изотропно по направлениям. Полученные результаты могут быть использованы для анализа гистограмм яркостей и разработки способа для анализа несбалансированных классов полимеров [13].

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (в части «проведения экспериментов») и Российского фонда фундаментальных исследований (в части реконструкции рентгеновских микротомографических изображений и их анализа, проект № 18-29-26019, и в части СКФ формирования биорезорбируемых пористых матриксов, проект № 16-29-07356).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Севастьянов В. И.** Технологии тканевой инженерии и регенеративной медицины / Вестник трансплантологии и искусственных органов. 2014. Т. XVI. № 3. С. 93–108.
2. Биосовместимые материалы: учеб. пособие. / Под ред. Севастьянова В. И., Кирпичникова М. П. — М.: МИА, 2011. — 544 с.
3. **Сургученко В. А.** Матрикс для тканевой инженерии и гибридных органов. Биосовместимые материалы: учеб. пособие. — М.: МИА, 2011.
4. **Антонов Е. Н., Бухарова Т. Б., Дунаев А. Г. и др.** Новые «старые» полилактиды для тканеинженерных конструкций / Перспективные материалы. 2017. № 2. С. 14–25.
5. **Karageorgiou V., Kaplan D.** Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis / Biomaterials. 2005. Vol. 26. N 27. P. 5474–5491.
6. **Tai H., Popov V., Shakesheff K., Howdle S.** Putting the fizz into chemistry: applications of supercritical carbon dioxide in tissue engineering, drug delivery and synthesis of novel block copolymers / Biochemical Society Transactions. 2007. Vol. 35. P. 516–521.
7. **Bogorodski S. E., Krotova L. I., Mironov A. V., Popov V. K.** Fabrication of highly porous bioresorbable polymer matrices using supercritical carbon dioxide / Russ. J. Physical Chemistry B. 2013. Vol. 7. N 8. P. 916–923.
8. **Bogorodski S. E., Vasilets V. N., Krotova L. I., Minaeva S. A., Mironov A. V., Nemets E. A., Surguchenko V. A., Popov V. K., Sevastianov V. I.** Fabrication of bioactive highly porous polymer matrices for tissue engineering / Inorganic Materials: Applied Research. 2013. Vol. 4. N 5. P. 448–456.
9. **Бузмаков А. В., Асадчиков В. Е., Золотов Д. А. и др.** Лабораторные микротомографы: конструкция и алгоритмы обработки данных / Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 1007–1011.
10. **Чукалина М. В., Бузмаков А. В., Николаев Д. П. и др.** Рентгеновская микротомография с использованием лабораторного источника: техника измерений и сравнение алгоритмов реконструкции / Измерительная техника. 2008. № 2. С. 19–24.

11. **Бузмаков А. В., Асадчиков В. Е., Золотов Д. А. и др.** Лабораторные рентгеновские микротомографы: методы предобработки экспериментальных данных / Известия РАН. 2019. Т. 83. № 2. С. 194 – 197.
12. **Салтыков С. А.** Стереометрическая металлография. — М.: Металлургия, 1976. — 270 с.
13. **Burnaev E., Erofeev P., Papanov A.** Influence of resampling on accuracy of imbalanced classification / Proc. SPIE 9875. 8th International Conference on Machine Vision (ICMV 2015). 2015. 987521.

REFERENCES

1. **Sevastianov V. I.** Technologies of tissue engineering and regenerative medicine / Vestn. Transplantol. Iskustv. Organov. 2014. Vol. XVI. N 3. P. 93 – 108 [in Russian].
2. **Biocompatible materials** / Ed. by Sevastianov V. I., Kirpichnikov M. P. — Moscow: MIA, 2011. — 544 p. [in Russian].
3. **Surguchenko V. A.** The matrices for tissue engineering and hybrid organs. Biocompatible materials. — Moscow: MIA, 2011 [in Russian].
4. **Antonov E. N., Bukharova T. B., Dunaev A. G., et al.** New “old” polylactides for tissue engineering constructions / Perspekt. Mater. 2017. N 2. P. 14 – 25 [in Russian].
5. **Karageorgiou V., Kaplan D.** Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis / Biomaterials. 2005. Vol. 26. N 27. P. 5474 – 5491.
6. **Tai H., Popov V., Shakesheff K., Howdle S.** Putting the fizz into chemistry: applications of supercritical carbon dioxide in tissue engineering, drug delivery and synthesis of novel block copolymers / Biochemical Society Transactions. 2007. Vol. 35. P. 516 – 521.
7. **Bogorodski S. E., Krotova L. I., Mironov A. V., Popov V. K.** Fabrication of highly porous bioresorbable polymer matrices using supercritical carbon dioxide / Russ. J. Physical Chemistry B. 2013. Vol. 7. N 8. P. 916 – 923.
8. **Bogorodski S. E., Vasilets V. N., Krotova L. I., Minaeva S. A., Mironov A. V., Nemets E. A., Surguchenko V. A., Popov V. K., Sevastianov V. I.** Fabrication of bioactive highly porous polymer matrixes for tissue engineering / Inorganic Materials: Applied Research. 2013. Vol. 4. N 5. P. 448 – 456.
9. **Buzmakov A. V., Asadchikov V. E., Zolotov D. A., et al.** Laboratory Microtomographs: Design and Data Processing Algorithms / Crystallography Reports. 2018. Vol. 63. N 6. P. 1057 – 1061.
10. **Chukalina M. V., Buzmakov A. V., Senin R. A., et al.** Optophysical measurements: X-ray microtomography using a laboratory source: measurement technique and comparison of reconstruction algorithms / Measurement techniques. 2008. Vol. 51. N 2. P. 136 – 145.
11. **Buzmakov A. V., Asadchikov V. E., Zolotov D. A., et al.** Laboratory X-ray Microtomography: Ways of Processing Experimental Data / Bull. RAS. Phys. 2019. Vol. 83. N 2. P. 146 – 149.
12. **Saltykov S. A.** Stereometric metallography. — Moscow: Metallurgiya, 1976. — 270 p. [in Russian].
13. **Burnaev E., Erofeev P., Papanov A.** Influence of resampling on accuracy of imbalanced classification / Proc. SPIE 9875. 8th International Conference on Machine Vision (ICMV 2015). 2015. 987521.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-32-37>

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ (III), (V) И АЛЮМИНАТА ЛИТИЯ

© **Валерия Алексеевна Бродская, Оксана Александровна Молькова,
Кира Борисовна Жогова*, Инга Владимировна Астахова**

Российский федеральный ядерный центр — ВНИИ экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ), Россия, 607190, Нижегородская обл., г. Саров, ул. Мира 37; *e-mail: otd4@expd.vniief.ru

*Статья поступила 31 мая 2019 г. Поступила после доработки 20 ноября 2019 г.
Принята к публикации 25 ноября 2019 г.*

Порошковые материалы широко применяются при изготовлении электрохимических элементов тепловых химических источников тока. Электрохимические свойства порошков зависят от формы и размеров их частиц. Представлены результаты исследования микроструктуры и частиц порошков оксидов ванадия (III), (V) и алюмината лития методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгенодифракционного и газодсорбционного анализов. Установлено, что диапазоны распределения частиц по размерам составляют, нм: 70 – 600 — для оксида ванадия (III) и 40 – 350 — для оксида ванадия (V). Размер областей когерентного рассеяния находится на нижней границе диапазонов. Это можно объяснить тем, что частицы порошков состоят из более мелких структурных элементов (кристаллитов). Средний объемно-поверхностный диаметр, рассчитанный по величине удельной площади поверхности, напротив, близок к верхней границе, что, вероятно, связано с частичной агломерацией частиц, а также их спеканием в процессе синтеза. В отличие от оксидов ванадия для алюмината лития диапазон распределения частиц по размерам более узкий — 50 – 110 нм. При этом размер кристаллитов и средний объемно-поверхностный диаметр близки к максимуму распределения частиц по размерам. Микроструктурный анализ показал, что частицы в образцах оксидов ванадия имеют округлую (V_2O_3) или удлинненную (V_2O_5) форму, в порошке алюмината лития — пластинчатую. Частицы образуют поликристаллические агломераты. Вместе с тем для разных партий одного и того же материала гранулометрический состав сходен, что говорит о воспроизводимости технологий их изготовления. Полученные данные можно использовать для контроля постоянства гранулометрического состава порошковых материалов.

Ключевые слова: порошковые материалы; размер частиц; просвечивающая электронная микроскопия; атомно-силовая микроскопия; рентгенодифракционный анализ; газодсорбционный метод; оксид ванадия (III), оксид ванадия (V), алюминат лития.

STUDY OF THE MICROSTRUCTURE AND PARTICLES OF VANADIUM (III) OXIDE, VANADIUM (V) OXIDE AND LITHIUM ALUMINATE POWDERS

© **Valeria A. Brodskaya, Oksana A. Molkova,
Kira B. Zhogova*, Inga V. Astakhova**

Russian Federal Nuclear Center — All-Russia Research Institute of Experimental Physics (RFNC-VNIIEF); 37, ul. Mira, Sarov, Nizhegorodskaya obl., 607190, Russia; *e-mail: otd4@expd.vniief.ru

Received May 31, 2019. Revised November 20, 2019. Accepted November 25, 2019.

Powder materials are widely used in the manufacture of electrochemical elements of thermal chemical sources of current. Electrochemical behavior of the powders depends on the shape and size of their particles. The results of the study of the microstructure and particles of the powders of vanadium (III), (V) oxides and lithium aluminate obtained by transmission electron and atomic force microscopy, X-ray diffraction and gas adsorption analyses are presented. It is found that the sizes of vanadium (III) and vanadium (V) oxide particles range within 70 – 600 and 40 – 350 nm, respectively. The size of the coherent-scattering regions of the vanadium oxide particles lies in the lower range limit which can be attributed to small size of the structural elements (crystallites). An average volumetric-surface diameter calculated on the basis of the surface specific area is close to the upper range limit which can be explained by the partial agglomeration of the powder particles. Unlike the vanadium oxide particles, the range of the particle size distribution of the lithium aluminate powder is narrower — 50 – 110 nm. The values of crystallite sizes are close to the maximum of the particle size distribution. Microstructural analysis showed that the particles in the samples of vanadium oxides have a rounded (V_2O_3) or elongated (V_2O_5) shape; whereas the particles of lithium aluminate powder exhibit lamellar structure. At the same time, for different batches of the same

material, the particle size distribution is similar, which indicates the reproducibility of the technologies for their manufacture. The data obtained can be used to control the constancy of the particle size distribution of powder materials.

Keywords: powder materials; particle size; transmission electron microscopy; atomic-force microscopy; X-ray diffraction analysis; gas-adsorption method; vanadium (III) oxide; vanadium (V) oxide; lithium aluminate.

Введение

Порошковые материалы широко применяют в химических источниках тока (ХИТ), например, для изготовления электродов или в качестве загустителя электролита. При этом электрохимические свойства порошков зависят от формы и размера их частиц [1 – 7].

Для определения размеров частиц используют ситовой и седиментационный анализы, микроскопию, методы, основанные на взаимодействии частиц с различными видами излучений, и др. [8 – 16]. В последнее время большую популярность приобрели методы лазерной дифракции и рассеяния лазерного луча. Они применяются для анализа размера частиц микронного уровня, но мало пригодны для определения размеров отдельных частиц, поскольку дают информацию скорее о размере агломератов [17].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет определять не только геометрические размеры частиц, но и особенности их формы, структуры и строения поверхности. Недостаток метода — его чрезвычайная трудоемкость (сложная пробоподготовка, необходимость большого количества ПЭМ-изображений для получения надежных результатов по гранулометрическому составу). Случайные и систематические погрешности, связанные с непредставительностью выборки, недостаточностью статистических данных по размеру частиц, неправильной идентификацией размера частиц, приводят к различным результатам при анализе одного и того же материала. Кроме того, если рассчитывать массовое распределение, то отклонения в результатах еще более возрастают [9, 10].

Исследование высокодисперсных частиц методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) дает возможность определять размеры и форму первичных частиц и агломератов, а также топографические особенности их поверхности. АСМ используют для анализа непроводящих образцов, с ее помощью можно проводить исследования в вакууме, в воздушной атмосфере и даже в жидкой среде [12]. Основная сложность — в процессе получения изображения в результате взаимодействия с зондом прибора частицы передвигаются. Поэтому для каждого конкретного образца требуется разработка методики его подготовки для АСМ-исследования. Необходимо также учиты-

вать, что при измерении размеров частиц нанодиапазона возникает погрешность, вызванная влиянием ширины зонда.

Среди косвенных методов определения размера частиц наиболее часто применяют рентгенодифракционный анализ (РДА) [14]. Порошковую дифрактограмму регистрируют с достаточным количеством кристаллитов, поэтому информация об образце носит интегральный характер. Размер кристаллитов оценивают на основании анализа ширины и формы профилей дифракционных линий [13].

В качестве достаточно простого метода определения размера частиц применяют измерение удельной площади поверхности частиц методом низкотемпературной адсорбции газа [18, 19].

Методы определения размеров частиц основаны на измерении тех или иных характеристик частицы (диаметра, площади поверхности и др.), поэтому конечные результаты могут различаться. Так, при использовании электронной микроскопии для получения среднего диаметра сумму размеров частиц делят на их количество. Однако система обработки изображений позволяет определять площадь каждой частицы. В этом случае средний диаметр вычисляют как диаметр круга, площадь которого соответствует площади изображения проекции частицы. Методами рентгеновской дифракции определяют усредненные по объему или поверхности размеры области когерентного рассеяния (ОКР), которые могут не совпадать с размером частиц в порошке. С помощью газoadсорбционного метода средний объемно-поверхностный диаметр находят по площади поверхности частиц, полагая, что частицы имеют правильную геометрическую форму.

При производстве элементов тепловых ХИТ необходимо, чтобы их электрохимические характеристики строго воспроизводились. Однако при изготовлении элементов из одного и того же порошкового материала разных производителей зачастую характеристики различаются, что связано с использованием порошков с существенно различными размерами частиц [20].

Цель работы — исследование микроструктуры и определение размеров частиц в порошках оксидов ванадия (III), (V) и алюмината лития методами ПЭМ, РДА, АСМ и газoadсорбционным методом.

Материалы, методы, оборудование

Исследовали порошки V_2O_5 (ТУ 6-09-02-295–88), V_2O_3 (получали восстановлением оксида ванадия (V) в среде водорода) и $LiAlO_2$ (получали из гидроксидов лития и алюминия методом высокотемпературного твердофазного синтеза). Использовали дифрактометр «ДРОН-7» (CuK α -излучение, сила тока — 30 мА, напряжение — 30 кВ, диапазон углов 2θ — 10 – 164°, шаг сканирования — 0,02°, экспозиция в точке — 10 с). Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы полнопрофильного анализа Jана 2006 [13]. Инструментальное уширение рассчитывали методом фундаментальных параметров, основанным на определении вклада в уширение каждого оптического элемента дифрактометра. Средний размер кристаллитов и среднеквадратичную деформацию оценивали по параметрам профиля дифракционных пиков [21 – 23].

ПЭМ-фотографии порошков получали с использованием просвечивающего электронного микроскопа «ЭММА-2» (ускоряющее напряжение — 75 кВ, пространственное разрешение — 7 Å). Образцы для ПЭМ готовили в виде реплик (тонкой пленки, воспроизводящей рельеф поверхности и прозрачной для электронов), для чего суспензию порошка в изоамиловом эфире с добавлением коллодия подвергали ультразвуковому диспергированию, затем каплю суспензии помещали на стекло и высушивали. В напылительной установке «ВУП-2К» способом термического испарения в вакууме на стекло с частицами наносили пленку из углерода с палладием толщиной ~30 нм. Для отделения пленки поверхность стекла травили в плавиковой кислоте, затем частицы порошка растворяли в растворителе, готовую реплику промывали водой. Часть пленки после осаждения ее на специальную медную сетку высушивали и помещали в электронный микроскоп для исследования.

Образцы для АСМ готовили способом холодного прессования, которое осуществляли на ручном прессе Perkin-Elmer. Спрессованные порошки анализировали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47H-PRO (NT-MDT) на воздухе в полуконтактном режиме. Для сканирования использовали зондовые датчики марки NGS10 (NT-MDT) (характерный радиус кривизны зонда — менее 10 нм, среднее значение силовой константы — 11,5 Н/м).

Удельную площадь поверхности порошков определяли методом термодесорбции аргона с использованием газового хроматографа «ЦВЕТ-800», включающего детектор по теплопроводности и программу сбора и обработки данных «ЦВЕТ-АНАЛИТИК». Значение удельной

площади получали путем сравнения количества газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым и стандартным образцами, с известным значением удельной площади. Для этого предварительно устанавливали градуировочную функцию между количеством десорбированного аргона (площадь десорбционного пика аргона на хроматограмме) и площадью поверхности стандартного образца (аттестованное значение — 1,29 м²/г, относительная погрешность при доверительной вероятности 0,95 — $\pm 2\%$).

По величине удельной площади поверхности рассчитывали средний объемно-поверхностный диаметр частиц по формуле

$$d = K/(S_{уд}\rho),$$

где K — коэффициент формы; $S_{уд}$ — удельная площадь поверхности; ρ — плотность вещества.

Для частиц стержневидных и цилиндрических $K = 4$, для пластинчатых — $K = 2$, в случае сферических и кубических частиц $K = 6$ [18, 19]. Коэффициент формы для расчета подбирали с использованием результатов ПЭМ, значения плотности — по справочным данным.

Обсуждение результатов

Анализировали по три образца порошков оксидов ванадия и два образца алюмината лития из разных партий. Для всех образцов получали изображения микроструктуры, АСМ-изображения и дифрактограммы. На основе АСМ-изображений строили гистограммы распределения частиц по размерам. Среднеобъемный размер ОКР и объемно-поверхностный диаметр рассчитывали по данным адсорбционного анализа.

На рис. 1 представлены типичные микроструктура, АСМ-изображение и фрагмент дифрактограммы, на рис. 2 — гистограммы распределений частиц по размерам ($\langle D \rangle_V$ — среднеобъемный размер ОКР, l — объемно-поверхностный диаметр частиц), в таблице — результаты определения формы и размера частиц. Оценочная максимальная относительная погрешность измерений не превышала 15 %.

Микроструктурные исследования показали, что частицы образуют поликристаллические агломераты. В образцах V_2O_3 частицы имеют округлую форму, V_2O_5 — удлиненную, $LiAlO_2$ — пластинчатую. Вместе с тем порошки оксидов ванадия характеризуются широким диапазоном распределения частиц по размерам. Так, размеры частиц в V_2O_3 находятся в пределах 70 – 600, V_2O_5 — 40 – 350 нм. При этом более 30 % из них имеют размеры 100 – 150 нм. Полученные методом РДА среднеобъемные размеры ОКР лежат ближе к нижней границе диапазонов. Это можно

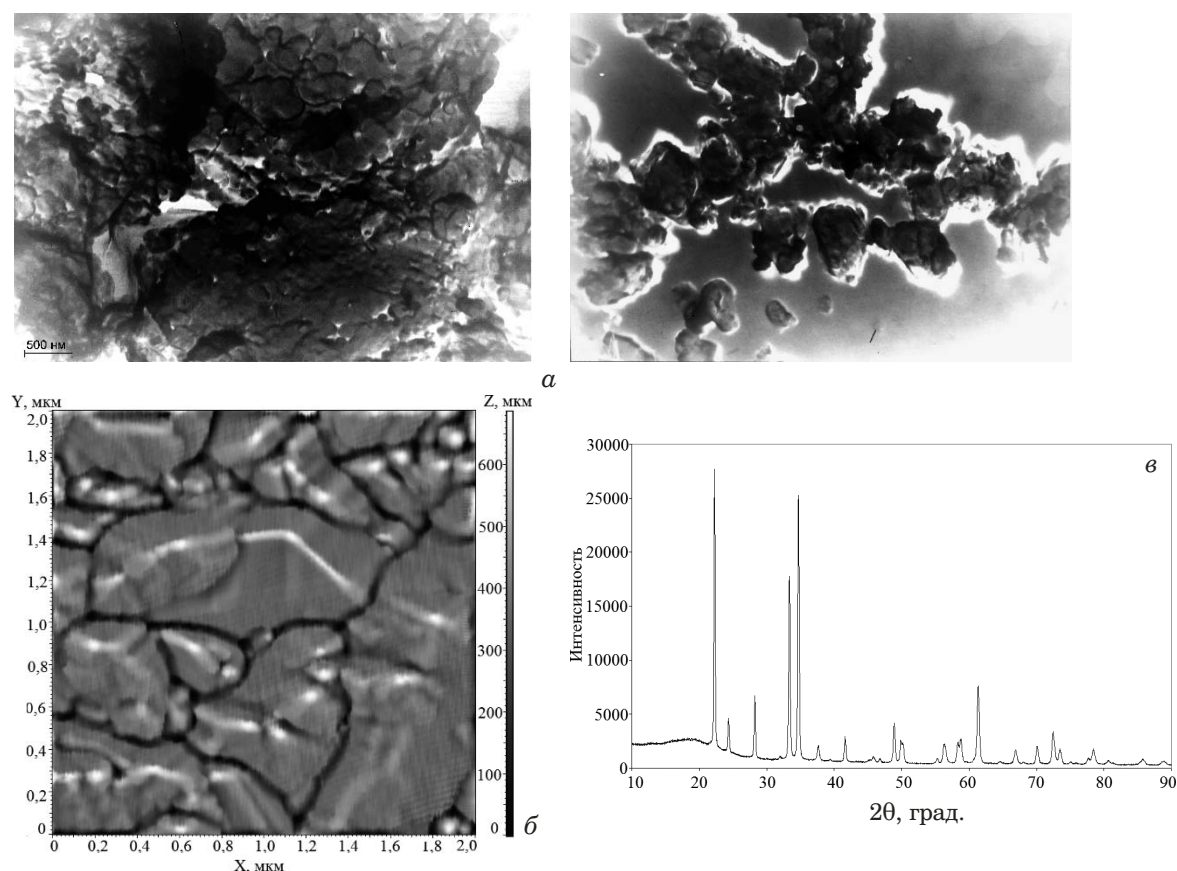


Рис. 1. Микроструктура (а), АСМ-изображение (б) и дифрактограмма (в) образца LiAlO_2
Fig. 1. Microstructure (a), AFM-image (b) and diffraction pattern fragment (c) of LiAlO_2 sample

объяснить тем, что частицы фрагментированы на более мелкие структурные элементы, разделенные протяженными дефектами. Это косвенно подтверждает и наличие микродеформаций (величина среднеквадратичной деформации, рассчитанная по уширению дифракционных пиков, составляет, %: 0,08 – 0,09 — для V_2O_3 и 0,11 – 0,14 — для V_2O_5). Объемно-поверхностный диаметр, определенный по удельной площади поверхности в приближении сферической (V_2O_3)

или цилиндрической (V_2O_5) формы частиц, находится на верхней границе диапазонов, что, вероятно, связано, с частичной агломерацией частиц, а также их спеканием в процессе синтеза.

В случае алюмината лития диапазон распределения частиц по размерам более узкий, поэтому согласование между разными методами лучше. Так, размеры частиц лежат в диапазоне 50 – 110 нм, причем основная доля — в интервале 60 – 80 нм. Размер кристаллитов составил 68 – 79, а объемно-поверхностный диаметр, расчи-

Результаты определения формы и размеров частиц, нм
 The results of particle shape and size determination, nm

Образец	Форма частиц	Метод			
		ПЭМ	АСМ	РДА	Газоадсорбционный
V_2O_3	Округлая	70 – 600	80 – 600	119	480
				95	420
				112	390
V_2O_5	Удлиненная	40 – 350	50 – 350	57	285
				48	265
				57	275
LiAlO_2	Пластинчатая	50 – 110	50 – 110	68	77
				79	92

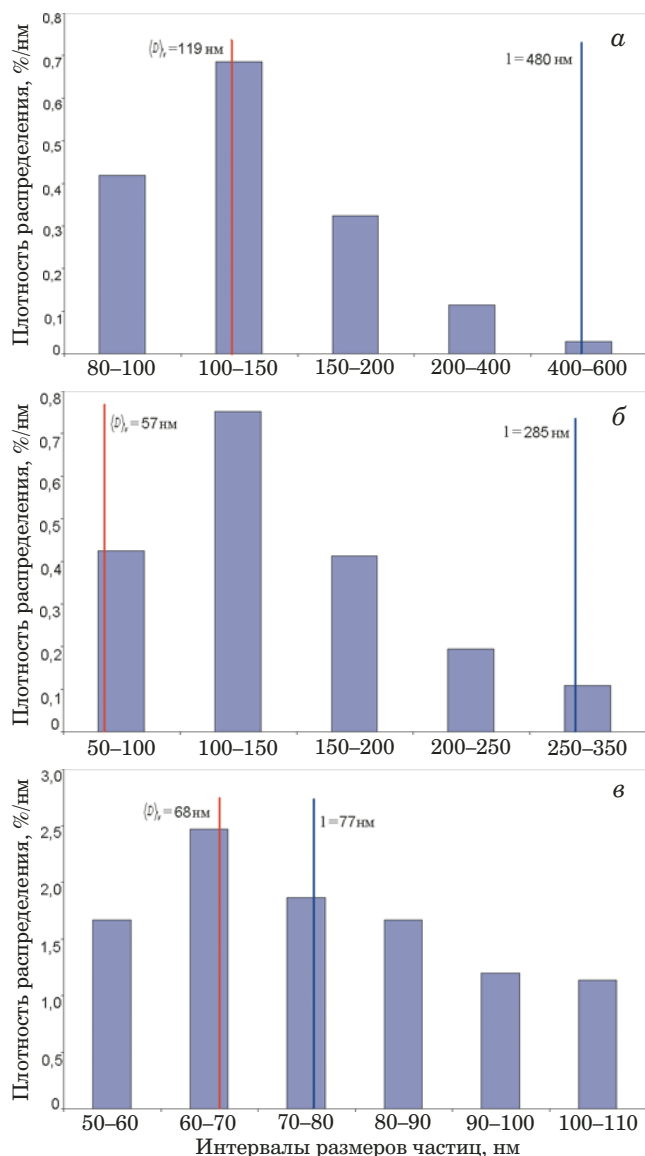


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц по размерам в образцах V₂O₃ (а), V₂O₅ (б), LiAlO₂ (в)

Fig. 2. Histograms of the particle size distribution in V₂O₃ (a), V₂O₅ (b), LiAlO₂ (c) powders

танный в приближении пластинчатой формы частиц, — 77–92 нм. Пластинчатость формы подтверждает значительное по сравнению со стандартным образцом (JCPDS N 38–1464 [24]) увеличение интенсивности рефлекса (200) (см. рис. 1). Можно предположить, что основная часть зерен — отдельные кристаллиты, которые слабо связаны в агрегатах. В процессе твердофазного синтеза, который подразумевает размол и нагревание исходных порошковых материалов, частицы алюмината лития испытывают напряжения, о чем свидетельствует наличие микродеформаций в исследуемых образцах (величина среднеквадратичной деформации — 0,18 %).

Из таблицы видно, что для разных партий одного и того же материала гранулометрический

состав сходен. Это говорит о воспроизводимости технологий их изготовления. Поскольку косвенные методы исследования размеров частиц — РДА и газоадсорбционный — дают информацию интегрального характера (усредненную по образцу), то их целесообразно использовать для контроля дисперсности порошковых материалов, изготовленных разными производителями, а также производственного контроля технологических партий.

Закключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что порошки оксидов ванадия (III) и (V) характеризуются широким диапазоном распределения частиц по размерам, алюмината лития — более узким. Размеры частиц, определенные с помощью разных методов, различаются между собой. Так, значения, полученные методом РДА, лежат ближе к нижней границе диапазона размеров частиц, установленного для каждого из порошков, поскольку частицы состоят из более мелких структурных элементов. Объемно-поверхностный диаметр, рассчитанный по величине удельной площади поверхности, находится ближе к верхней границе, что, вероятно, связано с частичной агломерацией частиц. Полученные данные могут быть использованы для контроля постоянства гранулометрического состава порошковых материалов, используемых в технологии изготовления элементов тепловых ХИТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yan Yan, Bing Li, Wei Guo, Huan Pang, Huaiguo Xue. Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors / *J. Power Sources*. 2016. Vol. 329. P. 148 – 169.
2. Cheng Y., Shao Y., Raju V., et al. Molecular storage of Mg ions with vanadium oxide nanoclusters / *Advanced Functional Materials*. 2016. N 26(20). P. 3446 – 3453.
3. Deng X., Xu Y., An Q., et al. Manganese ion pre-intercalated hydrated vanadium oxide as a high-performance cathode for magnesium ion batteries / *J. Materials Chemistry A*. 2019. N 7(17). P. 10644 – 10650.
4. Masset P., Schoeffert S., Poinso J.-Y., Poignet J.-C. Retained molten salt electrolytes in thermal batteries / *J. Power Sources*. 2005. Vol. 139. P. 356 – 365.
5. Кропачев А. Н., Калабский И. С., Абдели А. А. Новые тенденции в использовании алюминатов лития (обзор) / *Технология металлов*. 2019. № 8. С. 2 – 8.
6. Kinoshita K., Sim J., Ackerman J. Preparation and characterization of lithium aluminate / *Mat. Res. Bull.* 1978. Vol. 13. P. 445 – 455.
7. Takizawa K., Hagiwara A. The transformation of LiAlO₂ crystal structure in molten Li/K carbonate. / *J. Power Sources*. 2002. Vol. 109. P. 127 – 135.
8. Воробьева В. Н., Астафьев Г. В. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, присадок, катализаторов, адсорбентов. — М.: Химия, 1967. — 430 с.
9. Гаврилова Н. В., Назаров В. В., Яровая О. В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. — М.: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2012. — 52 с.

10. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. — М.: Химия, 1979. — 232 с.
11. Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. — М.: РАН, 1960. — 272 с.
12. Ларичев Т. А., Титов Ф. В., Бодак К. А. и др. Атомно-силовая микроскопия в исследовании наноразмерных частиц / Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 77 – 80.
13. Чижов П., Левин Э. Исследование нанообъектов методами рентгеновской дифракции, рентгеновской рефлектометрии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. — Долгопрудный: МФТИ, 2011. — 93 с.
14. Гусев А. И., Курлов А. С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) / Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 5. С. 679 – 694.
15. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. — М.: Наука, 1967. — 336 с.
16. Тимошук Е. И., Самойлов В. М., Тимошук Е. В., Смирнов В. К. Применение лазерной дифракции для определения размеров частиц наполнителей и пресс-порошков в производстве тонкозернистых графитов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 5. С. 26 – 29.
17. Масуо Хосокава, Кийоши Ноги, Макио Найто, Тойоказу Йокояма. Справочник по технологии наночастиц. — М.: Научный мир, 2013. — 729 с.
18. Паничкина В. В., Уварова И. В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. — Киев: Наукова думка, 1973. — 168 с.
19. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 306 с.
20. Крушенко Г. Г. К вопросу о точности определения размеров наночастиц порошков / Нанотехника. 2011. № 1. С. 13 – 16.
21. Coelho A., Cheary R. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting / J. Appl. Cryst. 1992. Vol. 25. P. 109 – 121.
22. Coelho A., Cheary R. Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer. I. Theoretical foundations / J. Appl. Cryst. 1998. Vol. 31. P. 851 – 861.
23. Coelho A., Cheary R. Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer. II. Realization and evaluation in a fundamental-parameter profile fitting procedure / J. Appl. Cryst. 1998. Vol. 31. P. 862 – 868.
24. JCPDS. Search Manual Hanawalt Method. Inorganic. — Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1982.
5. Kropachev A. N., Kalabskii I. S., Abdeli A. A. New trends in lithium aluminates application / Tekhnol. Metallov. 2019. N 8. P. 2 – 8 [in Russian].
6. Kinoshita K., Sim J., Ackerman J. Preparation and characterization of lithium aluminate / Mat. Res. Bull. 1978. Vol. 13. P. 445 – 455.
7. Takizawa K., Hagiwara A. The transformation of LiAlO₂ crystal structure in molten Li/K carbonate. / J. Power Sources. 2002. Vol. 109. P. 127 – 135.
8. Vorobieva V. N., Astafiev G. V. Methods of analysis of oil, oil products, additives, catalysts, adsorbents. — Moscow: Khimiya, 1967. — 430 p. [in Russian].
9. Gavrilova N. V., Nazarov V. V., Yarovaya O. V. Microscopic methods of disperse materials particle size determination. — Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2012. — 52 p. [in Russian].
10. Gradus L. Ya. A guide for the dispersion analysis by means of microscopy. — Moscow: Khimiya, 1979. — 232 p. [in Russian].
11. Lukiyanovich V. M. Electron microscopy in physical-chemical analysis. — Moscow: Izd. RAN, 1960. — 272 p. [in Russian].
12. Larichev T. A., Titov F. V., Bodak K. A., et al. Atomic-force microscopy in nanosized particles analysis / Polzunovsky vestnik. 2010. N 3. P. 77 – 80 [in Russian].
13. Chizhov P., Levin E. The investigation of nanoobjects using X-ray diffraction, X-ray reflectometry, small-angle X-ray scattering methods. — Dolgoprudny: MFTI, 2011. — 93 p. [in Russian].
14. Gusev A. I., Kurlov A. S. Characterization of nanocrystalline materials by the size of particles (grains) / Metallofizika i noveishie tekhnologii. 2008. Vol. 30. N 5. P. 679 – 694 [in Russian].
15. Krivoglaz M. A. The theory of X-ray and thermal-neutron scattering by real crystals. — Moscow: Nauka, 1967. — 336 p. [in Russian].
16. Tymoshchuk E. I., Samoilov V. M., Tymoshchuk E. V., Smirnov V. K. Application of laser diffraction to determination of the particle size in fillers and molding powders in fine-grained graphite production / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 5. P. 26 – 29 [in Russian].
17. Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama. Nanoparticle technology handbook. — Moscow: Nauchnyi mir, 2013. — 729 p. [Russian translation].
18. Panichkina V. V., Uvarova I. V. Dispersity and specific surface testing methods of metal powders. — Kiev: Naukova Dumka, 1973. — 168 p. [in Russian].
19. Gregg S. J., Sing K. S. Adsorption, surface area and porosity. — Moscow: Mir, 1984. — 306 p. [in Russian].
20. Krushenko G. G. To a question of detection the sizes of nanopowders particles / Nanotekhnika. 2011. N 1. P. 13 – 16 [in Russian].
21. Coelho A., Cheary R. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting / J. Appl. Cryst. 1992. Vol. 25. P. 109 – 121.
22. Coelho A., Cheary R. Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer. I. Theoretical foundations / J. Appl. Cryst. 1998. Vol. 31. P. 851 – 861.
23. Coelho A., Cheary R. Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer. II. Realization and evaluation in a fundamental-parameter profile fitting procedure / J. Appl. Cryst. 1998. Vol. 31. P. 862 – 868.
24. JCPDS. Search Manual Hanawalt Method. Inorganic. — Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1982.

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-38-43>

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ДЕГРАДАЦИИ СТАЛИ 15Х5М ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© Владимир Алексеевич Ким^{1*}, Валерия Викторовна Лысенко¹,
Анна Алексеевна Афанасьева¹, Хасан Ишимович Туркменов²

¹ Комсомольский-на-Амуре государственный университет; Россия, 681013, Хабаровский край, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина 27; *e-mail: sinerg@mail.ru

² Ташкентский институт инженеров ирригации и механизации сельского хозяйства; Узбекистан, 100000, г. Ташкент, ул. Кары Ниязова 39; e-mail: turkmenov@yandex.com

*Статья поступила 20 февраля 2019 г. Поступила после доработки 19 ноября 2019 г.
Принята к публикации 26 ноября 2019 г.*

Структурная деградация материала при длительном термическом и силовом воздействии — комплексный процесс, который включает миграцию зеренных границ, зернограницную диффузию активных элементов внешней и технологической сред, водородное охрупчивание, старение, зернограницную коррозию и др. Использование фрактального и мультифрактального подхода при описании микроструктур открывает широкие возможности для количественной оценки структурной организации материала, уточняет и раскрывает механизмы структурных превращений. Мультифрактальная параметризация позволяет исследовать процессы структурной деградации по изображениям микроструктур и выявлять структурные изменения слабо различимые визуально. Для вычисления мультифрактальных спектров микроструктуры можно использовать любой количественный структурный показатель, но предпочтительнее тот, который обеспечивает максимальный диапазон изменения численных значений мультифрактальных компонентов. Представлены результаты исследования структурной деградации стали 15Х5М при длительной эксплуатации. Установили, что структурная деградация стали при эксплуатации в условиях высоких температур и напряжений сопровождается укрупнением микроструктурных объектов, уширением межзеренных границ и выделением дисперсных частиц, которые на изображениях представляются в виде точечных объектов. Деградационные процессы приводят к увеличению диапазона изменения компонентов мультифрактальных спектров. Высокие значения комплексных показателей структурной организации указывают на рост неоднородности и хаотичности на микромасштабном уровне, но вместе с тем — на проявление упорядоченных комбинаций отдельных субмикроструктур. Такие структурные превращения обеспечивают наибольшую надежность и сопротивляемость материала к разрушению.

Ключевые слова: микроструктура, зерно, границы зерен, ползучесть, жаропрочность, фрактал, мультифрактальный спектр, неравновесность, упорядоченность.

STUDY OF THE STRUCTURAL DEGRADATION OF STEEL 15Kh5M UPON CONTINUOUS DUTY

© Vladimir A. Kim^{1*}, Valeriya V. Lysenko¹, Anna A. Afanaseva¹, Khasan I. Turkmenov²

¹ Komsomol'sk-on-Amur State University; 27, pr. Lenina, Komsomol'sk-na-Amure, Khabarovsk kray, 681013, Russia; *e-mail: sinerg@mail.ru

² Tashkent Institute of Irrigation and Mechanization Engineers Agriculture; 39, ul. Karu Niyazova, Tashkent, 100000, Uzbekistan; e-mail: turkmenov@yandex.com

Received February 20, 2019. Revised November 19, 2019. Accepted November 26, 2019.

Structural degradation of the material upon long-term thermal and force impacts is a complex process which includes migration of the grain boundaries, diffusion of the active elements of the external and technological environment, hydrogen embrittlement, aging, grain boundary corrosion and other mechanisms. Application of the fractal and multifractal formalism to the description of microstructures opens up wide opportunities for quantitative assessment of the structural arrangement of the material, clarifies and reveals new aspects of the known mechanisms of structural transformations. Multifractal parameterization allows us to study the processes of structural degradation from the images of microstructures and identify structural changes that are hardly distinguishable visually. Any quantitative structural indicator can be used to calculate the multifractal spectra of the microstructure, but the most preferable is that provides the maximum range of variation in the numerical values of the multifractal components. The results of studying structural degradation of steel 15Kh5M upon continuous duty are presented. It is shown that

structural degradation of steel during operation under high temperatures and stresses is accompanied by enlargement of the microstructural objects, broadening of the grain boundaries and allocation of the dispersed particles which are represented as point objects in the images. The processes of structural degradation lead to an increase in the range of changes in the components of the multifractal spectra. High values of complex indicators of structural arrangement indicate to an increase in heterogeneity and randomness at the micro-scale level, but at the same time, to manifestation of the ordered combinations of individual submicrostructures. Those structural transformations adapt the material to external impacts and provide the highest reliability and fracture resistance of the material.

Keywords: microstructure; grain; grain boundaries; creep; heat resistance; fractal; multifractal spectrum; nonequilibrium, structural order.

Введение

Длительная эксплуатация изделия в условиях высоких тепловых и силовых нагрузок приводит к потере его работоспособности вследствие изменения химического состава и структурной деградации материала.

Структурная деградация — комплексный процесс, включающий миграцию зеренных границ, водородное охрупчивание, старение, зернограницную коррозию и диффузию, выгорание легирующих элементов и др. [1 – 3]. Развивающиеся при этом микроконцентраторы напряжений и структурная неоднородность приводят к развитию локальных полей упругих напряжений и, как результат, образованию очагов несплошности, резкому понижению трещиностойкости и жаропрочности [4]. Внешнее проявление структурной деградации — изменение геометрии внутренних границ раздела, степени их развитости, формы и размеров зерен, повышение плотности дисперсных частиц, выделяющихся при старении, и др. — реакция материала на температурно-деформационное и химическое воздействия (противодействие окружающей среде и внешнему нагружению) [5, 6].

Изображения микроструктур, выявленные травлением металлографических шлифов и зафиксированные оптической или электронной микроскопией, представляют собой геометрические фигуры с разной степенью цветовых оттенков. Материал имеет объемное структурное строение, но на фотографии виден только его срез, поэтому все структурные геометрические объекты на изображении теряют единицу мерности — трехмерные объекты предстают в виде двумерных фигур, двумерные — одномерных, а одномерные — точечных [7].

С формальной точки зрения изображение микроструктур — комбинация геометрических множеств с определенной степенью упорядоченности и разномасштабным подобием, которые можно отнести к категории фрактальных систем. Из всего множества геометрических структурных объектов, конечно, выделяются те, которые несут наибольшую информационную нагрузку. Их можно объединить единым понятием «интерфейс структурного состояния» (ИСС). Количественное

описание структурных превращений заключается в выборе ИСС, определении его числовых показателей и анализе их изменений при различных энергетических воздействиях на материал [8 – 10].

Традиционно к ИСС поликристаллического материала относят межзеренные и межфазовые границы раздела. По их форме, локальной кривизне и упорядоченности можно анализировать технологию производства материала и обработки изделия, условия эксплуатации, причины потери работоспособности и механизмы разрушения [6, 11].

Неоднородность, упорядоченность и периодичность микроструктуры материалов, находящихся в неравновесном состоянии, долгое время исследовались только на качественном уровне. Применение фрактального и мультифрактального формализма при описании микроструктур открывает широкие возможности для количественной оценки структурной организации материала, уточняет и раскрывает новые стороны известных механизмов структурных превращений.

Цель работы — исследование структурной деградации стали 15Х5М при длительной эксплуатации с использованием мультифрактального подхода.

Мультифрактальный формализм в материаловедении

Мультифрактальный формализм базируется на понятии статистической суммы, для вычисления которой в качестве меры используют любой количественный показатель структурной организации материала [5, 11, 12].

Изображение микроструктуры рассматривается как геометрический плоский двумерный объект, помещенный в евклидово пространство. Если изображение покрыть сеткой из k ячеек прямоугольной формы одинакового размера и в качестве меры выбрать какой-либо количественный структурный показатель, то можно определить его значение в каждой ячейке. Совокупность полученных значений — множество $L(k) = \{M_1, M_2, M_3, \dots, M_k\}$ — один из вариантов числового представления микроструктуры материала.

Относительную величину меры можно определить по формуле

$$p_i(\varepsilon) = \frac{M_i}{\sum_{j=1}^k M_j},$$

где $p_i(\varepsilon)$ и M_i — относительная и абсолютная величины меры; k — число ячеек.

Очевидно, что

$$\sum_{i=1}^k p_i(\varepsilon) = 1.$$

Статистическую сумму находим по формуле

$$Z(q, \varepsilon) = \sum_{i=1}^k p_i^q(\varepsilon),$$

где q — произвольные вещественные целые числа.

Мультифрактал спектра

$$D_q = \frac{1}{q-1} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln[Z(q, \varepsilon)]}{\ln \varepsilon},$$

где $\varepsilon = (1/k)^{0,5}$ — характеристический линейный размер ячейки. При этом для мультифрактала при $q = 1$ существует формула

$$D_1 = \frac{1}{\ln \varepsilon} \sum_{i=1}^k p_i \ln(p_i).$$

При $q \rightarrow +\infty$ основной вклад в обобщенную статистическую сумму вносят ячейки с наибольшей мерой, а при $q \rightarrow -\infty$ — с наименьшей. Следовательно, функция $D_q = f(q)$ показывает степень неоднородности множества $L(k)$. При $q \rightarrow \pm\infty$ она стремится к конечным величинам.

Отдельные компоненты мультифрактального спектра имеют различный физический смысл. Так, D_0 ($q = 0$) — хаусдорфова размерность множества $L(k)$ — наиболее грубая характеристика мультифрактала. По ней невозможно судить о статистических свойствах микроструктуры, но она указывает на характер разбивки изображения на ячейки. D_1 — характеристика меры беспорядка в числовом множестве $L(k)$ — тесно связана с энтропией фрактального множества. При $q = 2$ статистическая сумма — корреляционный интеграл, поэтому D_2 называют корреляционной размерностью. Если бы множество $L(k)$ было набором точек, то D_2 была бы мерой того, что выбранные наугад две точки попали в одну ячейку. Применительно к структурной организации материала D_2 можно трактовать как меру расположения вблизи какого-либо микроструктурного элемента хотя бы одного аналогичного объекта (т.е. меру образования упорядоченных групп однотипных микроструктур). Для остальных компонентов множества D_q меньшим зна-

чениям D_q ($q \gg 1$) соответствуют низкие показатели энтропии (характеризуют упорядоченность множества $L(k)$), большим ($q \ll -1$) — высокие (характеризуют разупорядоченность множества $L(k)$). Поэтому D_q можно применять для распознавания неразличимых (или слабо визуально отличимых друг от друга) микроструктур.

Компоненты мультифрактального спектра необходимы для расчета комплексных показателей структурной организации материала

$$\Delta_q = D_1 - D_q, \quad K_\infty = D_{-\infty} - D_{+\infty},$$

с помощью которых оценивают степень беспорядка, упорядоченности и периодичности микроструктуры. Чем больше Δ_q ($q \gg 1$), тем более упорядочена структура статистического множества и в ней больше проявляется периодическая составляющая. Чем больше K_∞ (мера беспорядка структурной организации материала с учетом погрешности измерения мер и вычисления мультифрактального спектра), тем больше беспорядка, но меньше доля погрешности измерения в самом беспорядке. Эту погрешность можно рассматривать как один из показателей структурной организации статистического множества. На практике для вычисления комплексных мультифрактальных показателей достаточно $q = 40$ [10].

Материалы, методика, оборудование

Исследовали фрагменты печного змеевика из стали 15Х5М после длительной эксплуатации (более двух лет) при давлении до 1,37 МПа и температуре до 800 °С. Травление шлифов осуществляли 4 %-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте. Цифровые изображения микроструктур получали с помощью металлографического микроскопа Nikon 200A ($\times 400$).

Обработка изображений, которую проводили с помощью программы Image.Pro.Plus.5.1, включала корректировку резкости, выделение границ, снятие контрастной маски и калибровку (для привязки к соответствующей масштабной шкале). Затем вычисляли количественные показатели, включая площадь F_j и периметр P_j каждого микроструктурного объекта [8, 13].

При расчете мультифрактальных спектров изображение микроструктуры разбивали на восемь прямоугольных ячеек ($k = 8$). В качестве мер использовали суммарные площадь и длину периметров микроструктурных объектов в ячейке, отнесенные к единичной площади поверхности:

$$f_{уд} = \frac{1}{F_{я}} \sum_{j=1}^N F_j, \quad p_{уд} = \frac{1}{F_{я}} \sum_{j=1}^N P_j,$$

где $F_{я}$ — площадь ячейки; N — количество микроструктурных объектов в ячейке (при $\times 400$

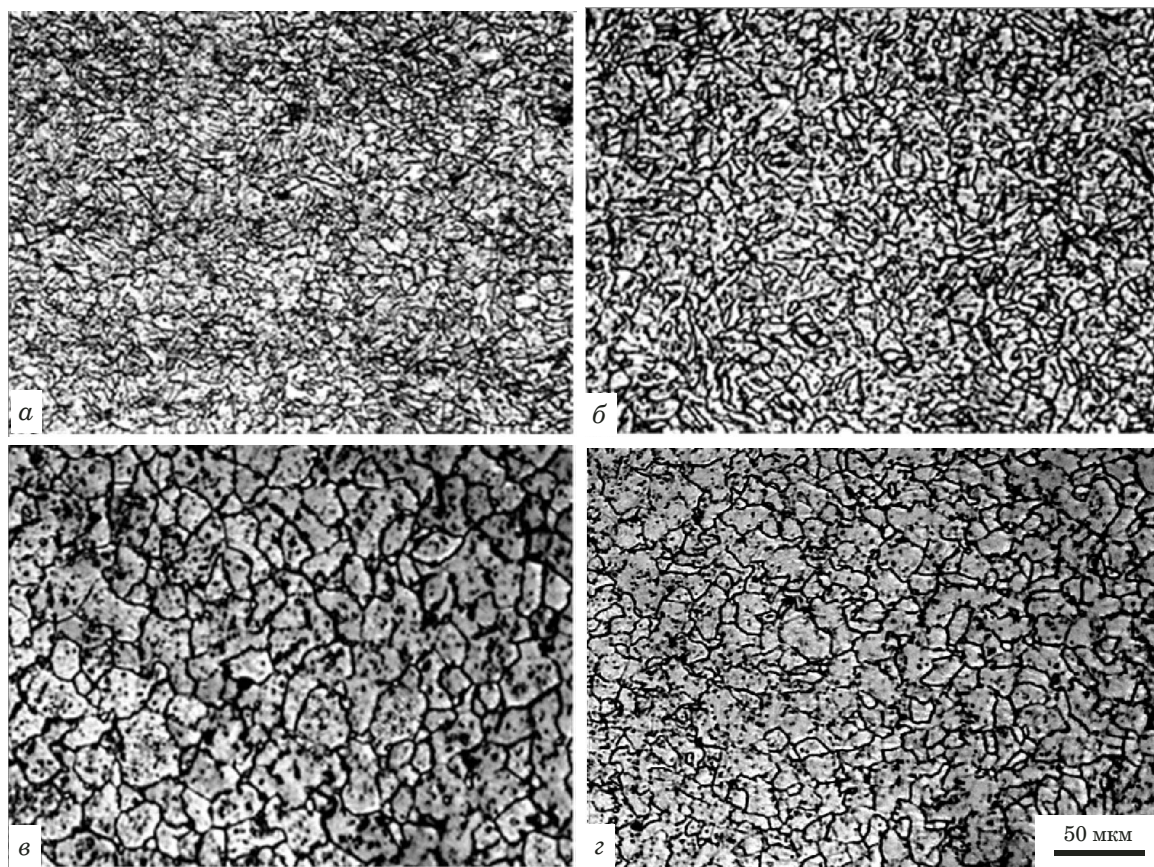


Рис. 1. Микроструктура стали 15Х5М в исходном состоянии (а), при длительной эксплуатации при низкой (до 430) (б) и высокой (до 800 °С) температурах (в), в зоне вздутия (г)

Fig. 1. Steel 15Kh5M microstructure in the initial state (a), during long-term operation at a low <450°C (b) and high 800°C (c) temperature and in the swelling zone (d)

$N = 80 - 120$). В качестве меры использовали также удельную плотность периметров границ микроструктурных объектов, вычисляемую по формуле

$$q_{\text{уд}} = \frac{1}{F_{\text{я}}} \sum_{j=1}^N \frac{P_j}{F_j}.$$

С геометрической точки зрения отношение периметра к площади фигуры — кривизна границы, которая определяет коэффициент концентрации напряжений при внешнем силовом нагружении. Следовательно, плотность периметра границ может быть характеристикой напряженности границы. При этом чем выше кривизна, тем вероятнее образование очага разрушения [4].

Для обеспечения точности оценки микроструктурной организации материала в пределах 3–5 % измерения и расчет количественных показателей мер проводили при трехкратном повторении [14].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены микроструктуры участков печного змеевика. Первый находился при

комнатной температуре (не подвергался технологическим температурным воздействиям), но испытывал напряженное состояние за счет избыточного внутреннего давления (1,37 МПа). Второй, кроме внутреннего давления, подвергался температурному воздействию (до 430 и 800 °С). Третий — высокотемпературный участок, на котором наблюдали локальную выпуклость, образованную в результате ползучести за счет понижения жаропрочности материала.

Характер структурных изменений определяется величиной и длительностью температурного воздействия. Исходная структура стали 15Х5М включает ферритные зерна неправильной формы, имеющие развитые границы и неупорядоченную ориентацию. Это препятствует зернограницным сдвигам и обеспечивает необходимый уровень жаропрочности. Длительная эксплуатация сначала при температуре до 430 °С приводит к незначительному, но визуально ощутимому укрупнению зерен. При этом их неправильная форма и хаотическая ориентация сохраняются. При дальнейшей эксплуатации при 800 °С продолжается укрупнение зерен, а их форма становится более равноосной.

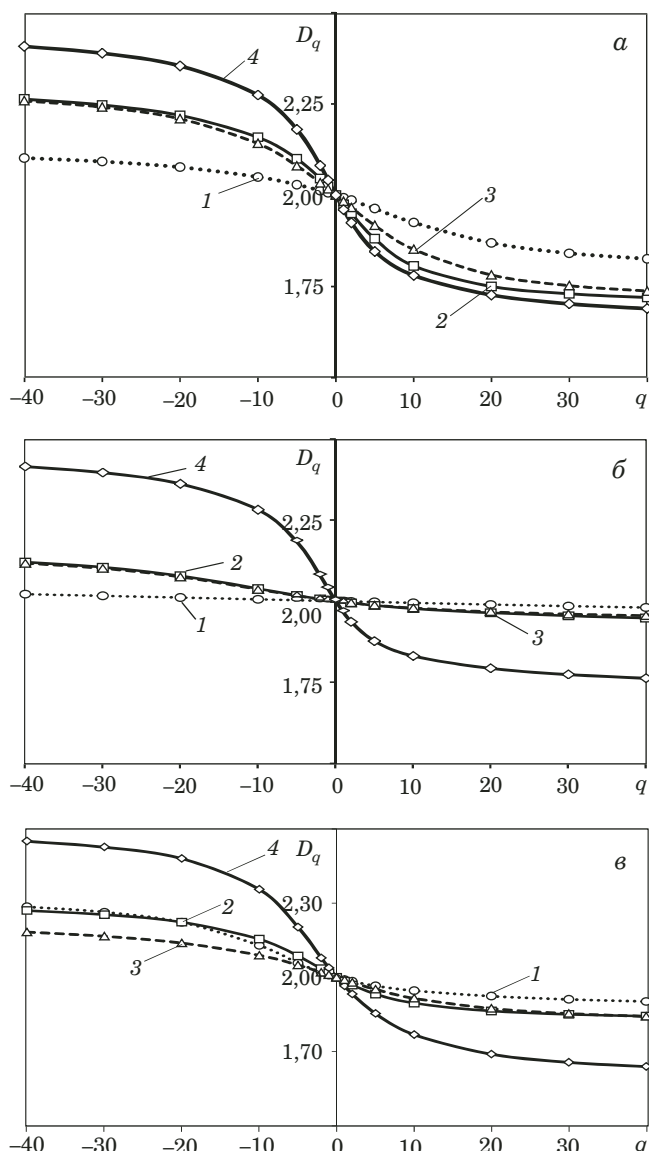


Рис. 2. Мультифрактальные спектры по удельным площади $f_{уд}$ (а), периметру $p_{уд}$ (б) и плотности границ $q_{уд}$ (в) микроструктурных объектов стали 15Х5М в исходном состоянии (1), после длительной эксплуатации при низкой (2) и высокой температурах (3), в зоне вздутия (4)

Fig. 2. Multifractal spectra for specific area (а), specific perimeter (б) and specific density of the boundaries (с) of the microstructural objects of steel 15Kh5M microstructure in the initial state (1), during long-term operation at low (2) and high (3) temperatures, in the swelling zone (4)

Длительная термическая выдержка сопровождается разложением легированного феррита и выделением карбидов. Мелкие карбидные кристаллиты образуют точечные колонии внутри ферритных зерен, которые формируются при выдержке стали уже при 430 °С. С повышением температуры плотность карбидных образований возрастает, а более крупные карбидные кристаллиты глобулярной формы выделяются по границам зерен. При длительной эксплуатации материала выше температуры полиморфных превращений

происходит растворение карбидов в аустените, который при последующем медленном охлаждении превращается в крупнозернистый феррит. В зернах феррита присутствуют дисперсные карбидные фазы [14].

На рис. 2 представлены мультифрактальные спектры, в таблице — рассчитанные по ним комплексные показатели микроструктуры.

Видно, что мультифрактальные спектры отличаются неоднородностью. Если в качестве показателя информативности принять максимальное значение диапазона изменения численных значений компонентов мультифрактального спектра (показатель K_∞), то предпочтительная мера — плотность границ микроструктурных объектов, далее следует площадь, затем — периметр границ.

Структурная деградация стали при длительной эксплуатации в условиях повышенных температур и напряжений сопровождается укрупнением зерен и выделением мелких дисперсных частиц. В результате K_{40} принимает высокие значения, что соответствует упорядочению крупных и разупорядочению мелких микроструктурных объектов. При этом жаропрочность с выделением мелких микроструктурных объектов, представляющих микромасштабные очаги нарушений сплошности, снижается, а их плотность в зоне, подверженной вздутию, резко возрастает. Таким образом, структурная деградация сопровождается понижением степени упорядоченности точечных микроструктур, которую можно рассматривать как механизм приспособления и повышения сопротивляемости материала к условиям внешнего воздействия за счет создания дополнительных барьеров для скользящих дислокаций.

Закключение

Проведенные исследования показали, что для определения мультифрактальных спектров микроструктуры можно использовать любой количественный структурный показатель, но предпочтительнее тот, который обеспечивает максимальный диапазон изменения численных значений мультифрактальных компонентов. В случае стали 15Х5М — это плотность границ микроструктурных объектов. Структурная деградация стали при длительной эксплуатации в условиях высоких температур и напряжений сопровождается укрупнением микроструктурных объектов, выделением дисперсных частиц и их объединением в упорядоченные комбинации. Эти процессы можно рассматривать как механизм своего рода приспособления и сопротивления внешним воздействиям.

Комплексные мультифрактальные показатели микроструктуры стали 15X5M

Complex multifractal indicators of steel 15Kh5M microstructure

Режим эксплуатации		Мера					
Температура T , °C	Давление P , МПа	Удельный периметр $p_{уд}$, мкм ⁻¹		Удельная площадь $f_{уд}$		Удельная плотность периметров границ $q_{уд}$, мкм ⁻¹	
		Δ_{40}	K_{40}	Δ_{40}	K_{40}	Δ_{40}	K_{40}
20	1,37	0,0192	0,0412	0,1673	0,2761	0,0739	0,3191
430	1,37	0,2032	0,6524	0,2711	0,7183	0,1228	0,2842
800	1,37	0,0492	0,1726	0,2554	0,5434	0,1171	0,3556
800	1,37 (вздутие)	0,0418	0,1612	0,2454	0,5211	0,2711	0,7578

ЛИТЕРАТУРА

1. Счастливцев В. М., Табачникова Т. И., Терещенко Н. А., Яковлева И. Л. Дegradaция структуры трубной стали при длительной эксплуатации в контакте с сероводородной средой / Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 3. С. 290 – 303.
2. Нечаев Ю. С. Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных трубопроводов / Успехи физических наук. 2008. Т. 178. № 7. С. 709 – 726.
3. Ким В. А., Муравьев В. И., Лукьянов С. И., Бутин А. В. Коррозионные процессы и ресурс работы технологических трубопроводов установки ЭЛОУ-АВТ-3 / Химическое и нефтегазовое оборудование. 2012. № 11. С. 35 – 38.
4. Херцберг Р. В. Деформация и разрушение конструкционных материалов / Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1989. — 576 с.
5. Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. Ж., Оксогов А. А. Синергетика и фракталы в материаловедении. — М.: Наука, 1994. — 382 с.
6. Балахонov Р. Р., Болеста А. В., Бондарь М. Н. и др. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах. — Новосибирск: СО РАН, 2006. — 520 с.
7. Kim V. A., Petrov V. V., Butin A. V., Belova I. V., Shpileva A. A. Quantitative Structure-and-Energy Analysis of Heat Treatment of Structural Steel / Metal Science and Heat Treatment. 2010. Vol. 52. N 3 – 4. P. 163 – 165.
8. Kim V. A., Belova I. V., Boutin A. V. Kinetics of structural of hardened steel 15Kh5M during tempering / Modern materials and technologies. 2013. N 1. P. 126 – 131.
9. Лиманкин В. В., Ким В. А., Марьин Б. Н., Сухоплюев В. А., Марьин С. Б., Шпилев А. М., Дмитриев Э. А. Количественная оценка зеренной структуры конструкционных сталей при пластической деформации и рекристаллизационном отжиге / Ученые записки КнАГТУ. 2012. № II-1(10). С. 81 – 88.
10. Ким В. А., Якубов Ч. Ф., Щелкунов Е. Б., Самар Е. В. Исследование адгезионно-активных поверхностных структур в быстрорежущей стали Р6М5 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 12. С. 40 – 44.
11. Встовский Г. В., Колмаков А. Г., Бунин И. Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. — Москва – Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. — 116 с.
12. Божок С. В., Паршин Д. А. Фракталы и мультифракталы. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. — 128 с.
13. Ким В. А., Башков О. В., Попкова А. А. Методика цифровой обработки изображений микроструктуры алюминиевых сплавов в среде MATLAB / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 10. С. 34 – 40.
14. Ким В., Евдокимова Р., Золоторева С., Попкова А., Йошида М. Статистическая оценка количественной металлографии / Ученые записки КнАГТУ. 2013. № II-1(14). С. 76 – 82.

REFERENCES

1. Schastlivtsev V. M., Tabachnikova T. I., Tereshchenko N. A., Yakovleva I. L. Degradation of pipe steel structure during long-term operation in contact with hydrogen sulfide medium / Fiz. Met. Metalloved. 2011. Vol. 111. N 3. P. 290 – 303 [in Russian].
2. Nechaev Yu. S. Physical complex problems of aging, embrittlement and destruction of metal materials of hydrogen energy and main pipelines / Usp. Fiz. Nauk. 2008. Vol. 178. N 7. P. 709 – 726 [in Russian].
3. Kim V. A., Muravyev V. I., Lukyanov S. I., Butin A. V. Corrosion processes and service life of technological pipelines of ELOU-AVT-3 installation / Khim. Neftegaz. Oborud. 2012. N 11. P. 35 – 38 [in Russian].
4. Hertzberg R. W. Deformation and fracture of structural materials. — Moscow: Metallurgiya, 1989. — 576 p. [Russian translation].
5. Ivanova V. S., Balankin A. S., Bunin I. Zh., Okso-goev A. A. Synergetics and fractals in materials science. — Moscow: Nauka, 1994. — 382 p. [in Russian].
6. Balakhonov R. R., Bolesta A. V., Bondar M. N., et al. Surface layers and internal interfaces in heterogeneous materials. — Novosibirsk: SB RAS, 2006. — 520 p. [in Russian].
7. Kim V. A., Petrov V. V., Butin A. V., Belova I. V., Shpileva A. A. Quantitative Structure-and-Energy Analysis of Heat Treatment of Structural Steel / Metal Science and Heat Treatment. 2010. Vol. 52. N 3 – 4. P. 163 – 165.
8. Kim V. A., Belova I. V., Boutin A. V. Kinetics of structural of hardened steel 15Kh5M during tempering / Modern materials and technologies. 2013. N 1. P. 126 – 131.
9. Limankin V. V., Kim V. A., Marin B. N., Sukhoplyuev V. A., Marin S. B., Shpilev A. M., Dmitriev E. A. Quantitative assessment of grain structure of structural steels under plastic deformation and recrystallization annealing / Uch. Zap. KnAG-TU. 2012. N II-1(10). P. 81 – 88 [in Russian].
10. Kim V. A., Yakubov Ch. F., Shchelkunov E. B., Samar E. V. Investigation of adhesion-active surface structures in high-speed steel R6M5 / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 12. P. 40 – 44 [in Russian].
11. Vstovsky G. V., Kolmakov A. G., Bunin I. Zh. Introduction to multifractal parameterization of material structures. — Moscow – Izhevsk: Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika, 2001. — 116 p. [in Russian].
12. Bozhokin S. V., Parshin D. A. Fractals and multifractals. — Izhevsk: Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika, 2001. — 128 p. [in Russian].
13. Kim V. A., Bashkov O. V., Popkova A. A. Technique of digital image processing of aluminum alloys microstructure in MATLAB environment / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 10. P. 34 – 40 [in Russian].
14. Kim V. A., Evdokimova R. V., Zolotoreva S. V., Popkova A. A., Yoshida M. Statistical Evaluation of Quantitative Metallography / Uch. Zap. KnAGTU. 2013. N II-1(14). P. 76 – 82 [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-44-50>**КИНЕТИКА РАЗНОНАПРАВЛЕННОСТИ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОГО
РАЗРУШЕНИЯ ПРИ УЧЕТЕ АНИЗОТРОПИИ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА****© Николай Андреевич Махутов, Иван Васильевич Макаренко*,
Леонид Васильевич Макаренко**

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 119334, Москва, ул. Бардина, д. 4;

*e-mail: I.V.Makarenko@yandex.ru

*Статья поступила 30 апреля 2019 г. Поступила после доработки 27 июня 2019 г.
Принята к публикации 21 октября 2019 г.*

Живучесть, ресурс и безопасность эксплуатации конструкций определяются степенью их повреждаемости, которая преобладающим образом регламентируется наличием и развитием в материале дефектов типа трещин. На основе расчетно-экспериментальных данных и численных решений предложены кинетические зависимости развития поверхностных разноориентированных полуэллиптических трещин с учетом анизотропии свойств материала. Получены результаты, необходимые для исследований задач кинематики нелинейной механики сплошной анизотропной среды. Предложены уточняющие параметрические уравнения состояния упругопластической деформационной анизотропии. Приведены функциональные зависимости параметров кинетических диаграмм малоциклового разрушения от механических свойств материала для широкого класса сварных соединений аустенитных нержавеющей циклически стабильных сталей типа 12X18H10T. Исследованы процессы развития наклонных поверхностных полуэллиптических трещин в континуумах сварных соединений при нелинейных граничных условиях нагружения. Проведены расчетно-экспериментальные и численные исследования напряженно-деформированного состояния в окрестности контура как стационарных, так и растущих поверхностных полуэллиптических произвольно ориентированных в пространстве трещин при упругопластическом номинальном циклическом нагружении с учетом анизотропии свойств материала. Получено функциональное распределение параметра неоднородности механических свойств материала, влияющего на накопление локальных пластических деформаций и на направление развития упругопластического разрушения, представленное в виде кинетического уравнения нелинейной механики разрушения. На основе сравнения экспериментальных результатов и численных расчетов напряженно-деформированного состояния по контуру исследуемых трещин при нелинейных краевых условиях нагружения показано хорошее согласование интенсивностей относительных упругопластических деформаций в их поверхностных точках с учетом деформационной анизотропии. Расчеты на сопротивление упругопластическому разрушению элементов ответственного оборудования с учетом рассматриваемых факторов нелинейной механики разрушения и неоднородности свойств позволят повысить точность оценки их прочности, эксплуатационных ресурсов и живучести.

Ключевые слова: локальные упругопластические деформации; анизотропия свойств материала; скорость развития малоциклового трещин; поверхностные наклонные полуэллиптические трещины; коэффициент интенсивности деформаций.

**KINETICS OF THE MULTIDIRECTIONALITY OF ELASTIC-PLASTIC FRACTURE
WITH ALLOWANCE FOR ANISOTROPY OF THE MATERIAL PROPERTIES****© Nikolai A. Makhutov, Ivan V. Makarenko*, Leonid V. Makarenko**

Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute, Russian Academy of Sciences, 4 ul. Bardina, Moscow, 119334, Russia; *e-mail: I.V.Makarenko@yandex.ru

Received April 30, 2019. Revised June 27, 2019. Accepted October 21, 2019.

Survivability, service life and operational safety of the engineering structures are determined by their damage rate which is mainly regulated by the presence and development of the crack-like defects in the material. Kinetic dependences describing the development of multidirectional semi-elliptic surface cracks

with allowance for the anisotropy of the material properties are proposed proceeding from experimental data and numerical solutions. The obtained results are required in studying kinematic problems in non-linear mechanics of a continuous anisotropic medium. Refining parametric equations for elastoplastic deformation anisotropy are proposed. Functional dependences of the parameters of the kinetic diagrams of low-cycle fracture on the mechanical properties of the material are presented for a wide class of welded joints of austenite stainless cyclically stable steels (12Kh18N10T). The processes of developing inclined semi-elliptic surface cracks in the continuums of welded joints under non-linear boundary loading conditions are studied. We have carried out combined computational, experimental and numerical studies of the stress-strain state in the vicinity of the contour of stationary and growing surface semi-elliptic cracks randomly oriented in space under elastoplastic nominal cyclic loading taking into account the anisotropy of the material properties. The functional distribution of the inhomogeneity parameter of the mechanical properties of the material, which affects accumulation of the local plastic strains and direction of developing the elastoplastic fracture is obtained and presented in the form of the kinetic equation of nonlinear fracture mechanics. Comparison of the experimental results and numerical calculations of the stress-strain state along the contour of the cracks under study in nonlinear boundary loading conditions revealed a good agreement between the intensities of relative elastoplastic deformations at their surface points with allowance for the deformation anisotropy. Calculations of the elastoplastic fracture resistance of the critical elements of the equipment with allowance for considered factors of nonlinear fracture mechanics and heterogeneity of the properties can improve the accuracy of evaluation of their strength, service life and survivability.

Keywords: local elastic-plastic deformations; anisotropy of the material properties; low-cycle crack propagation rate; inclined semi elliptical surface cracks; strain intensity factor.

Введение

Эксплуатационный ресурс, живучесть, прочность и безопасность конструкций при наличии в них сварных элементов определяются степенью повреждаемости, которая преобладающим образом регламентируется наличием и развитием дефектов типа поверхностных полуэллиптических трещин.

Цель работы — исследование кинетики разнонаправленности упругопластического разрушения при учете анизотропии свойств материала на основе критериев нелинейной механики разрушения.

На данный момент математически завершенной теории роста трещин в сплошной среде с учетом неоднородности физико-механических свойств не существует.

Получены уточняющие параметры уравнения состояния упругопластической деформационной анизотропии и функциональные зависимости параметров кинетических диаграмм малоциклового разрушения от механических свойств материала для широкого класса сварных соединений аустенитных нержавеющей циклически стабильных сталей типа 12X18H10T.

В результате исследования разнонаправленности процессов упругопластического разрушения в континууме сварных соединений при нелинейных граничных условиях нагружения проведены расчетно-экспериментальные и численные исследования напряженно-деформированного состояния в окрестности контура как стационарных, так и растущих поверхностных полуэллиптических произвольно ориентированных в пространстве трещин. Приведено функциональное

распределение параметра неоднородности механических свойств материала, влияющего на накопление локальных пластических деформаций и на направление развития упругопластического разрушения, представленное в виде кинетического уравнения нелинейной механики разрушения.

Сравнение экспериментальных данных и численных расчетов напряженно-деформированного состояния по контуру исследуемых трещин показало хорошее согласование интенсивностей относительных упругопластических деформаций в их поверхностных точках с учетом деформационной анизотропии.

Методы исследования

При решении поставленной задачи использовали результаты, полученные расчетно-экспериментальными и численными методами на основе программного комплекса ANSYS, в целях определения напряженно-деформированного состояния по контуру наклонных полуэллиптических трещин при нелинейных краевых условиях нагружения.

В данном исследовании проводили испытания на растяжение — сжатие при симметричном цикле нагружения трубчатых сварных образцов (внешний диаметр $D = 50$ мм, внутренний — $d = 30$ мм) стали типа 12X18H10T с нанесенными на внешнюю поверхность разноориентированными полуэллиптическими трещинами (рис. 1). Исходные трещины наносили электроэрозионным методом и исследования проводили согласно методике [1].

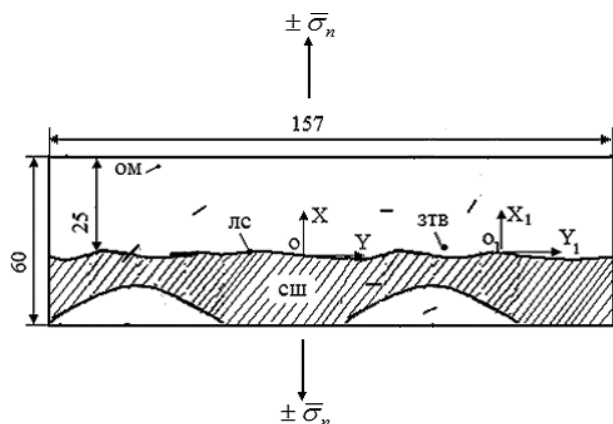


Рис. 1. Схема нанесения исходных наклонных поверхностных полуэллиптических трещин на развертке внешней боковой поверхности цилиндрического сварного образца стали 12X18H10T

Fig. 1. Scheme of applying initial inclined semi-elliptic surface cracks on the involute of the outer lateral surface of a cylindrical welded steel specimen 12X18H10T

Результаты работы и их обсуждение

В работах [2 – 10] показано моделирование поверхностей упругопластического разрушения при малоцикловом нагружении. На рис. 2, согласно [8], графически представлена расчетная поверхность разрушения разноориентированных малоцикловых полуэллиптических трещин, а также конечно-элементная модель полуэллиптической трещины и поле упругопластических деформаций в ее поверхностной точке при относительном номинальном напряжении растяжения $\bar{\sigma}_{ni} = 1,33$, полученные численными расчетами с помощью программного комплекса ANSYS [7]. Здесь t — толщина стенки цилиндрического образца; b и a — малая и большая полуоси полуэллиптической трещины.

Поврежденность за редким исключением не наблюдали и не измеряли, а изменение механических свойств обнаруживали при отклике тела на различные внешние воздействия.

Известно, что в механике деформируемого твердого тела процесс поврежденности учитывает изменение свойств материала в результате накопления разных видов повреждений для линейно-упругого материала с рассеянным полем микрорезультатов или анизотропии свойств согласно асимптотическому закону усталостного роста трещины [2]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \Psi \varepsilon_{ij}, \quad (1)$$

где σ_{ij} , ε_{ij} и C_{ijkl} — компоненты тензора напряжений, деформаций и начальной жесткости; Ψ — поврежденность.

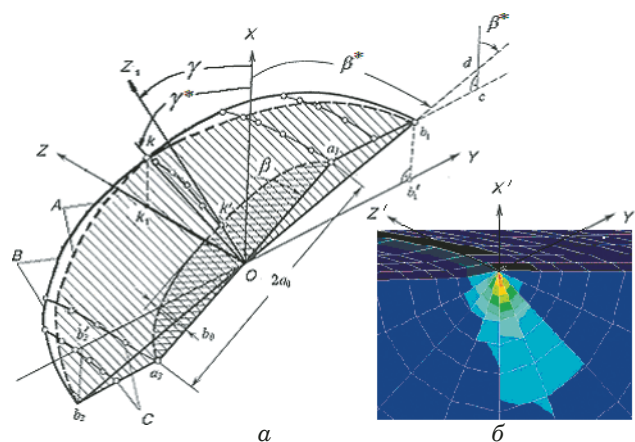


Рис. 2. Графическое представление расчетной модели поверхностей разноориентированных малоцикловых поверхностных трещин (а), где A — расчетная поверхность трещины; B — контур реальной поверхности трещины; C — точки реальной поверхности трещины; $b'_1 b'_2 = l_{ijy} = 2a_y = l_{ijy}^*$; $a_1 a_2 = 2a_0$; $ok = b^*$; $ok_1 = b_z^* = l_{ijz}^*$; $ok_1 = b_o$; $ob_1 = a^*$; $b_1 d = r^*$; $b_1 c = r$ (а), а также конечно-элементная модель полуэллиптической трещины и поле упругопластических деформаций в ее поверхностной точке при $b/t = 0,15$, $b/a = 0,714$, $e_{Ti} = 1,843 \cdot 10^{-3}$, $\bar{\sigma}_{ni} = 1,33$, максимальной относительной интенсивности деформации $\bar{\varepsilon}_{i \max} = 320$ (б)

Fig. 2. Graphic representation of the calculation model of the surfaces of multidirectional low-cycle surface cracks, where A — calculated crack surface; B — contour of the real crack surface; C — points of the real crack surface. $b'_1 b'_2 = l_{ijy} = 2a_y = l_{ijy}^*$; $a_1 a_2 = 2a_0$; $ok = b^*$; $ok_1 = b_z^* = l_{ijz}^*$; $ok_1 = b_o$; $ob_1 = a^*$; $b_1 d = r^*$; $b_1 c = r$ (a), as well as the finite element model of a semi-elliptical crack and the field of elastoplastic strains at the surface point at $b/t = 0,15$, $b/a = 0.714$, $e_{Ti} = 1.843 \times 10^{-3}$, $\bar{\sigma}_{ni} = 1.33$, the maximum relative strain intensity $\bar{\varepsilon}_{i \max} = 320$ (b)

При изменении параметра Ψ можно получить функциональную зависимость роста усталостной трещины по закону

$$\frac{d\Psi}{dN} = -c \left(\frac{\sigma_c}{\Psi} \right)^m \frac{1}{\Psi^{n-m}} \text{ при } (\sigma_c \geq \sigma_{th} \Psi^Y), \quad (2)$$

где N — число циклов; c , m , n ($n > m$), Y , σ_{th} — положительные константы материала;

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{3}{2}} s_{ij} s_{ij},$$

$s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_{kk} \delta_{ij} / 3$ — компоненты девиатора напряжений.

В результате скорость роста трещины можно оценить функцией

$$\frac{dl_{ijk}}{dN} = c \Delta \bar{K}_a^p, \quad (3)$$

где dl_{ijk}/dN — скорость трещины в соответствующем направлении пространства; N — число циклов нагружения; $c = f(n, m, p, \bar{\sigma}_{ij}, \varepsilon_{ij})$ — некоторая функция констант материала и условий нагружения; l_{ijk} — длина трещины в соответствующем направлении.

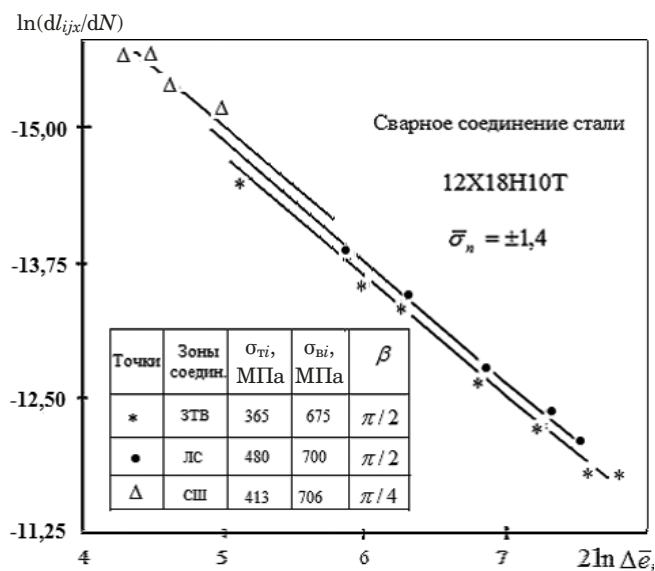


Рис. 3. Зависимости скорости роста малоцикловых наклонных полуэллиптических трещин в сварном соединении образца стали 12Х18Н10Т от размаха интенсивности локальных упругопластических относительных деформаций в их поверхностной точке при $\varphi = 0$ и $\gamma = 0$.

Fig. 3. Dependences of the growth rate of low-cycle inclined semi-elliptic cracks in the welded joint of a 12Kh18N10T steel sample on the magnitude of the intensity of local elastoplastic relative deformations in the tip at $\varphi = 0$ and $\gamma = 0$.

щем направлении координатных осей; $\Delta \bar{K}_\alpha$ — размах относительного коэффициента интенсивности напряжений; α — I, II, III модели разрушения. Формула (3) при $p = 2$ по своей структуре аналогична закону усталостного роста трещины Пэриса – Эрдогана.

Для роста усталостной трещины представлено достаточно много вариантов функций, хорошо описывающих диаграмму усталостного разрушения, на основе аналитической зависимости

$$\frac{dr}{dN} = F(\sigma_{ij}, r, C_1, \dots, C_j), \quad (4)$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, проведенный в точку контура трещины; C_j — константы.

При нелинейных граничных условиях нагружения скорость роста малоцикловых трещин согласно деформационным критериям разрушения [3–4] может быть определена через размах относительного коэффициента интенсивности деформаций $\Delta \bar{K}_{ae}^k$ в соответствующем полуцикле нагружения:

$$\frac{dl_{ijk}}{dN} = C_{oi} \Delta \bar{K}_{ae}^{k\gamma_{oi}}, \quad (5)$$

где $C_{oi} = 1 / 2\pi \bar{e}_{fi}^2$; $\gamma_{oi} = 2$ — характеристики материала в данной его точке и при определенных условиях нагружения, $\bar{e}_{fi} = e_{fi}/e_{ti}$ — истинная относительная разрушающая деформация в локаль-

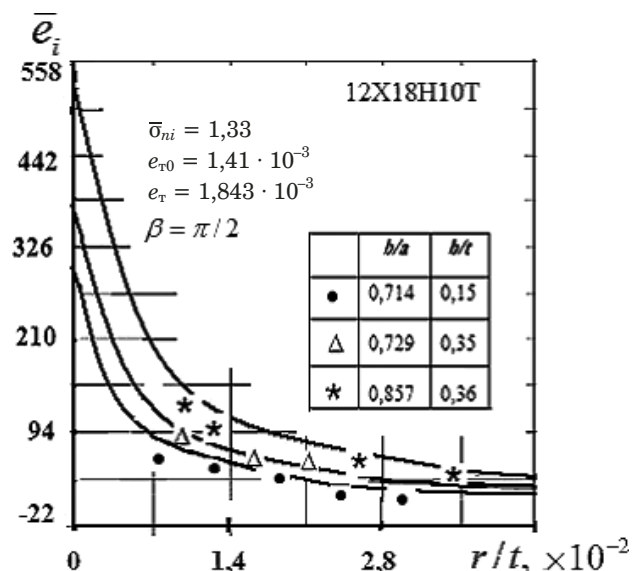


Рис. 4. Экспериментальные величины упругопластических деформаций в зависимости от расстояния от точек вершины контура полуэллиптической трещины, находящейся в зоне термического влияния (точки), и аналогичные численные зависимости (линии)

Fig. 4. Experimental values of elastoplastic deformations depending on the distance from the tip of the semi-elliptic crack located in the heat-affected zone (points), and corresponding numerical dependences (solid lines)

ной зоне вершины трещины (e_{ti} — локальная деформация на пределе текучести в данной точке, e_{fi} — истинная локальная разрушающая деформация в точке объема).

Для упругопластических тел с трещиной в условиях развитой пластичности энергетический критерий разрушения (т.е. условие начала распространения трещины) — достижения J -интеграла своего предельного значения J_c , являющегося характеристикой материала, формулируется уравнением

$$\int_C \frac{1}{2} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dx_2 - T_i \frac{\partial u_i}{\partial x_1} ds = J_c,$$

где T_i — приложенные к берегам трещины нагрузки; u_i — перемещения.

Согласно деформационным критериям разрушения [3–4], развитие трещины в точке ее контура происходит в момент достижения интенсивности упругопластической деформации e_i величины истинной разрушающей деформации e_f в этой же точке, зависящей от объемности напряженно-деформированного состояния в данном микрообъеме вершины контура трещины:

$$e_i = e_f.$$

Распределение этих локальных разрушающих деформаций на контуре поверхности трещины и формирует траекторию ее развития в пространстве [1, 4–6, 8–9].

Основное уравнение кинетики развития малоциклового разрушения [3–4] на основе (5) имеет следующий вид:

$$\frac{dl_{ijk}}{dN} = C_{ej} \Delta \bar{e}_i^{n_{ej}}, \quad (6)$$

где $\Delta \bar{e}_i = \Delta e_i / e_{Tj}$ — размах интенсивности относительных упругопластических деформаций на контуре трещины; e_{Tj} — деформация на пределе текучести в данной точке сварного соединения; C_{ej} и n_{ej} — характеристика материала и условий нагружения. При развитых упругопластических деформациях уравнение (6) хорошо описывает результаты экспериментальных исследований (рис. 3) при параметре $n_{ej} = 2$.

Полученные экспериментальные упругопластические деформации в поверхностных точках наклонных полуэллиптических трещин хорошо согласуются с данными численных расчетов (рис. 4), проводимых с помощью программного комплекса ANSYS [7].

На рис. 3 приведены кинетические диаграммы малоциклового разрушения — зависимости скорости роста малоциклового полуэллиптических трещин в сварном соединении образца от локальных упругопластических относительных деформаций в их поверхностных точках при $\varphi = 0$.

На основе экспериментальных результатов и численных решений предложена эмпирическая зависимость пространственного распределения параметра C_{ej} в объеме сварного соединения от отношения предела прочности σ_{Bi} к пределу текучести материала σ_{Ti} в соответствующих точках соединения:

$$C_{ej} = a_1 (\sigma_{Bi} / \sigma_{Ti}) - a_2, \quad (7)$$

где $a_1 = 5 \cdot 10^{-9}$ м/цикл; $a_2 = -5,75 \cdot 10^{-9}$ м/цикл.

Для основного металла 12X18H10T исследуемого сварного соединения предел текучести $\sigma_{T0} = 280$ МПа, модуль упругости $E_0 = 1,98 \times 10^5$ МПа, предел прочности $\sigma_{B0} = 578$ МПа, предел текучести $e_{T0} = 1,41 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований и работ [3–21] основное уравнение развития малоциклового разрушения с учетом физико-механической неоднородности материала широкого класса аустенитных нержавеющей циклически стабильных сталей может быть записано в виде

$$\frac{dl_{ijk}}{dN} = \left(a_1 \frac{\sigma_{Bi}}{\sigma_{Ti}} - a_2 \right) (\Delta \bar{e}_i^* \sin^2 \beta^*)^2, \quad (8)$$

где β^* , $\Delta \bar{e}_i^*$ — расчетный угол наклона моделированной поверхности разрушения и размах интен-

сивности относительных упругопластических деформаций в конкретной точке сварного соединения на контуре трещины.

Экспериментальные значения размахов интенсивностей локальных относительных упругопластических деформаций $\Delta \bar{e}_i^* = \Delta e_i^* / e_{Ti}$ получены с учетом математической модели пространственного распределения предела текучести в сварном соединении $\sigma_{Ti} = f(x, y, z)$ [6].

Представленная в работе [9] математическая модель распределения механических свойств материала исследуемых сварных соединений для широкого аустенитно-нержавеющего класса сталей типа 08X18H10T и 12X18H10T позволяет использовать объемные поля их распределения. Функции изменения относительных напряжений текучести $\bar{\sigma}_{Ti} = \sigma_{Ti} / \sigma_{T0}$ и прочности $\bar{\sigma}_{Bi} = \sigma_{Bi} / \sigma_{B0}$ в различных точках объема представлены ниже. Так, $\bar{\sigma}_{Ti}$ по объему сварного шва (сш), включая его линию (зону) сплавления (лс), — уравнением

$$\bar{\sigma}_{Ti} = \left[A_1 \left(\frac{Y}{t} \right)^2 + A_2 \left[\left(\frac{X}{t} \right)^2 + A_3 \left(\frac{Y}{t} \right)^2 + A_4 \right], \quad (9)$$

в зоне термического влияния (ЗТВ) сварного шва — уравнением

$$\bar{\sigma}_{Ti} = \left[B_1 \left(\frac{Y}{t} \right)^2 + B_2 \left[\left(\frac{X}{t} \right) + B_3 \right]^2 + 1 \right], \quad (10)$$

где значения коэффициентов A_i и B_i , где $i = 1, 2, 3, 4$, зависящих от многочисленных параметров сварки, приведены в [6]; X, Y, Z, t — соответственно координаты точки сварного соединения и его толщина.

Изменения относительных напряжений предела прочности в соответствующих точках объема материала [6] описываются следующим образом:

для металла шва и линии сплавления — уравнением

$$\bar{\sigma}_{Bi} = B_0 \left[D_1 + D_2 \left(\frac{Y}{t} - 0,5 \right)^2 + D_3 \left(\frac{Y}{t} - 0,5 \right)^2 \left(\frac{X}{t} \right)^2 \right], \quad (11)$$

для зоны термического влияния, включая линию сплавления, — уравнением

$$\bar{\sigma}_{Bi} = B_0 \left[D_4 + \left(D_5 + D_6 \frac{Y}{t} \right) \left(\frac{X}{t} - \sigma_B \right)^2 \right], \quad (12)$$

где параметры D_i (при $i = 1 - 6$), B_0 и σ_B приведены в [6].

Уравнение (8) описывает кинетическую диаграмму малоциклового разрушения сварных соединений при наличии наклонных с преобладающим первым главным номинальным напряжением поверхностных полуэллиптических трещин с учетом анизотропии свойств. Экспериментальные результаты построения кинетической диаграммы упругопластического разрушения также показывают, что исходные остаточные напряжения сварки не оказывают принципиального влияния на развитие трещин после нескольких десятков циклов упругопластических нагружений.

Представленные на рис. 4 результаты показывают хорошее согласование расчетно-экспериментальных и численных зависимостей относительных интенсивностей упругопластических деформаций $\bar{\epsilon}_i$ вблизи контура полуэллиптической трещины, находящейся в зоне термического влияния, от относительного расстояния от точек вершины контура r/t (r — расстояние, t — толщина стенки образца) для широкого диапазона геометрий трещины; $\bar{\sigma}_{ni} = \sigma_{ni}/\sigma_{Ti}$ — номинальное относительное напряжение.

На основе анализа проведенных экспериментальных и численных исследований получены количественная оценка кинетики полей локальных упругопластических деформаций в точках контура фронта исследуемых трещин [1 – 21] и обобщенная диаграмма малоциклового разрушения с учетом деформационной анизотропии свойств материала.

Выводы

Получены новые результаты расчетно-экспериментальных и численных исследований процесса изменения упругопластической деформационной анизотропии, которые хорошо согласуются.

Сформулирована функциональная зависимость влияния анизотропии механических свойств материала на параметры кинетической диаграммы малоциклового разрушения в трехмерной конфигурации трещин.

Результаты, представленные в данной работе, на основе нелинейной механики разрушения могут быть использованы для более точного предсказания прочности, безотказной работы и живучести ответственного оборудования и конструкций.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-08-00572-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Махутов Н. А., Макаренко И. В. Методика исследования кинетики полуэллиптических поверхностных наклонных трещин при малоциклоном нагружении / Заводская лаборатория. 1984. Т. 50. № 2. С. 63 – 66.
2. Zhao Jun, Zhang Xing. The asymptotic study of fatigue crack growth based on damage mechanics / Engn. Fracture Mechanics. 1995. Vol. 50. N 1. P. 131 – 141.
3. Махутов Н. А. Деформационные критерии разрушения и расчет конструкций на прочность — М.: Машиностроение, 1981. — 273 с.
4. Махутов Н. А. Конструкционная прочность, ресурс и технологическая безопасность. В 2-х ч. — Новосибирск: Наука, 2005. — 1110 с.
5. Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Calculation and experimental analysis of the stress-strain state for inclined semi-elliptical surface cracks / Inorganic Materials. 2017. Vol. 53. N 15. P. 1502 – 1505.
6. Махутов Н. А., Макаренко И. В., Макаренко Л. В. Исследование пространственной механической неоднородности сварных соединений аустенитных нержавеющей сталей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 2. С. 39 – 49.
7. ANSYS, 2010. Structural Analysis Guide. 660578.
8. Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. A study of fracture kinetics in welded components of nuclear power plant equipment in the presence of surface semi-elliptical variously oriented cracks / Strength of Materials. 2010. Vol. 42. N 1. P. 25 – 31.
9. Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Studies on the fracture mechanism and kinetics of randomly oriented surface semielliptical cracks at the multiaxial stress-strain state with deformation criteria of nonlinear fracture mechanics / Strength of Materials. 2013. Vol. 45. N 4. P. 454 – 458.
10. Li CQ, Fu GY, Yang W. Stress intensity factors for inclined external surface cracks in pressurized pipes / Engng. Fract. Mech. 2016. Vol. 165. P. 72 – 86.
11. Fu GY, Yang W, Li CQ. Stress intensity factors for mixed mode fracture induced by inclined cracks in pipes under axial tension and bending / Theor. Appl. Fract. Mech. 2017. Vol. 89. P. 100 – 109.
12. Chandra D., Putra I. S., Ariffin A. K., Mardi N. A., Nukman Y., Purbolaksono J. Fatigue growth analysis of a surface crack in a solid cylinder under combined cyclic axial-torsion loading / Exp. Tech. 2016. Vol. 40. P. 1397 – 1407.
13. Guoyang Fu, Wei Yang, Chun-Qing Li. Stress intensity factors for mixed mode fracture induced by inclined cracks in pipes under axial tension and bending / Theor. Appl. Fract. Mech. 2017. Vol. 89. P. 100 – 109.
14. Bin Qianga, Yadong Lia, Changrong Yao, Xin Wang. Through-thickness welding residual stress and its effect on stress intensity factors for semi-elliptical surface cracks in a butt-welded steel plate / Eng. Fract. Mech. 2018. Vol. 193. P. 17 – 31.
15. Miao X. T., Zhou, C. Y., Li J., He X. H. Studies of elastic and elastic — plastic J -integral for mixed mode cracked plate under biaxial loading / Fatigue. Fract. Eng. Mater. Struct. 2016. Vol. 39. P. 536 – 551.
16. Aliha MRM, Gharehbaghi H. The effect of combined mechanical load welding residual stress on mixed mode fracture parameters of a thin aluminum cracked cylinder / Eng. Fract. Mech. 2017. Vol. 180. P. 213 – 241.
17. Shen HJ, Guo WL. 3D constraint effect on 3D fatigue crack propagation / Int. J. Fatigue. 2005. Vol. 27. P. 617 – 640.
18. Tetsuya Koshima, Hiroshi Okada. Three-dimensional J -integral evaluation for finite strain elastic — plastic solid using the quadratic tetrahedral finite element and automatic meshing methodology / Eng. Fract. Mech. 2015. Vol. 135. P. 34 – 63.
19. Ferro P, Berto F., James N. M. Asymptotic residual stress distribution induced by multipass welding processes / Int J Fatigue. 2017. Vol. 101. P. 421 – 430.

20. **Judt P. O., Ricoeur A., Linek G.** Crack path prediction in rolled aluminium plates with fracture toughness orthotropy and experimental validation / *Eng. Fract. Mech.* 2015. Vol. 138. P. 33 – 48.
21. **Lach R., Grellmann W.** Mixed mode fracture mechanics behaviour of PMMA / *Macromol Symp.* 2017. Vol. 373. N 1. P. 1 – 6.

REFERENCES

1. **Makhutov N. A., Makarenko I. V.** Technique of research kinetic semi elliptical superficial inclined cracks at low-cycle loading / *Zavod. Lab.* 1984. Vol. 50. N 2. P. 63 – 66 [in Russian].
2. **Zhao Jun, Zhang Xing.** The asymptotic study of fatigue crack growth based on damage mechanics / *Engn. Fracture Mechanics.* 1995. Vol. 50. N 1. P. 131 – 141.
3. **Makhutov N. A.** Deformation Fracture Criteria and Strength Calculations of Structural Elements. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1981. — 273 p. [in Russian].
4. **Makhutov N. A.** Structural Integrity, Service life, and Environmental Safety. In 2 parts. — Novosibirsk: Nauka, 2005. — 1110 p. [in Russian].
5. **Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V.** Calculation and experimental analysis of the stress-strain state for inclined semi-elliptical surface cracks / *Inorganic Materials.* 2017. Vol. 53. N 15. P. 1502 – 1505.
6. **Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V.** Research of spatial mechanical heterogeneity of welded connections austenite stainless steels / *Zavod. Lab.* 2004. Vol. 70. N 2. P. 39 – 49 [in Russian].
7. **ANSYS, 2010.** Structural Analysis Guide. 660578.
8. **Makhytov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V.** A study of fracture kinetics in welded components of nuclear power plant equipment in the presence of surface semi-elliptical variously oriented cracks / *Strength of Materials.* 2010. Vol. 42. N 1. P. 25 – 31.
9. **Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V.** Studies on the fracture mechanism and kinetics of randomly oriented surface semielliptic cracks at the multiaxial stress-strain state with deformation criteria of nonlinear fracture mechanics / *Strength of Materials.* 2013. Vol. 45. N 4. P. 454 – 458.
10. **Li CQ, Fu GY, Yang W.** Stress intensity factors for inclined external surface cracks in pressurized pipes / *Engng. Fract. Mech.* 2016. Vol. 165. P. 72 – 86.
11. **Fu GY, Yang W, Li CQ.** Stress intensity factors for mixed mode fracture induced by inclined cracks in pipes under axial tension and bending / *Theor. Appl. Fract. Mech.* 2017. Vol. 89. P. 100 – 109.
12. **Chandra D., Putra I. S., Ariffin A. K., Mardi N. A., Nukman Y., Purbolaksono J.** Fatigue growth analysis of a surface crack in a solid cylinder under combined cyclic axial-torsion loading / *Exp. Tech.* 2016. Vol. 40. P. 1397 – 1407.
13. **Guoyang Fu, Wei Yang, Chun-Qing Li.** Stress intensity factors for mixed mode fracture induced by inclined cracks in pipes under axial tension and bending / *Theor. Appl. Fract. Mech.* 2017. Vol. 89. P. 100 – 109.
14. **Bin Qianga, Yadong Lia, Changrong Yao, Xin Wang.** Through-thickness welding residual stress and its effect on stress intensity factors for semi-elliptical surface cracks in a butt-welded steel plate / *Eng. Fract. Mech.* 2018. Vol. 193. P. 17 – 31.
15. **Miao X. T., Zhou, C. Y., Li J., He X. H.** Studies of elastic and elastic — plastic J -integral for mixed mode cracked plate under biaxial loading / *Fatigue. Fract. Eng. Mater. Struct.* 2016. Vol. 39. P. 536 – 551.
16. **Aliha MRM, Gharehbaghi H.** The effect of combined mechanical load welding residual stress on mixed mode fracture parameters of a thin aluminum cracked cylinder / *Eng. Fract. Mech.* 2017. Vol. 180. P. 213 – 241.
17. **Shen HJ, Guo WL.** 3D constraint effect on 3D fatigue crack propagation / *Int. J. Fatigue.* 2005. Vol. 27. P. 617 – 640.
18. **Tetsuya Koshima, Hiroshi Okada.** Three-dimensional J -integral evaluation for finite strain elastic — plastic solid using the quadratic tetrahedral finite element and automatic meshing methodology / *Eng. Fract. Mech.* 2015. Vol. 135. P. 34 – 63.
19. **Ferro P., Berto F., James N. M.** Asymptotic residual stress distribution induced by multipass welding processes / *Int J Fatigue.* 2017. Vol. 101. P. 421 – 430.
20. **Judt P. O., Ricoeur A., Linek G.** Crack path prediction in rolled aluminium plates with fracture toughness orthotropy and experimental validation / *Eng. Fract. Mech.* 2015. Vol. 138. P. 33 – 48.
21. **Lach R., Grellmann W.** Mixed mode fracture mechanics behaviour of PMMA / *Macromol Symp.* 2017. Vol. 373. N 1. P. 1 – 6.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-51-56>

ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ ДЛЯ РЕФЛЕКТОРА КОСМИЧЕСКОЙ АНТЕННЫ

© Егор Владимирович Москвичев¹, Алексей Юрьевич Ларичкин²¹ Институт вычислительных технологий СО РАН, Красноярский филиал, Россия, 660049, г. Красноярск, пр. Мира, д. 53; e-mail: jugr@icm.krasn.ru² Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 15; e-mail: larichking@gmail.com

*Статья поступила 16 января 2019 г. Поступила после доработки 20 марта 2019 г.
Принята к публикации 22 июля 2019 г.*

В рамках научно-технических работ по созданию перспективных конструкций рефлекторов космических антенн проведены экспериментальные исследования полимерного композитного материала с эффектом памяти формы. Исследованный материал состоит из трех слоев углеродной биаксиальной ткани St 12073, пропитанных полимерной матрицей Diaplex MP5510 на основе полиуретана. Данный материал предназначен для изготовления шпангоута, применяемого в конструкции прецизионного композитного рефлектора космической антенны. Шпангоут при раскрытии рефлектора в транспортное положение принимает ранее заданную форму посредством нагрева, что позволяет увеличить жесткость облоочки рефлектора на периферии и повысить точность отражающей поверхности. Для изучения функциональных и механических свойств материала шпангоута при его изготовлении и различных режимах работы были проведены испытания образцов с различными схемами армирования: $[0_z]$, $[0/\pm 60]$ и $[0/\pm 45]$. Исследовали степень фиксации, степень восстановления и скорость восстановления формы в зависимости от схемы армирования, скорости деформирования и времени выдержки в деформированном состоянии. Для этого была разработана программа испытаний образцов, которая включала несколько этапов. На первых этапах проводили испытания на фиксацию и восстановление формы при трехточечном изгибе плоских образцов при скоростях деформирования 1,5 и 10 мм/с и времени выдержки в деформированном состоянии в течение 24, 48 и 96 ч. По результатам испытаний материал со схемой армирования $[0_z]$ принят как оптимальный для изготовления шпангоута, поскольку имел максимальные степень и скорость восстановления формы. Для выбранного материала на заключительном этапе исследований определяли модуль упругости и предел прочности при различных температурах эксплуатации шпангоута: -50 , $+20$ и $+60$ °C. Проведенные исследования показали, что исследованный композитный материал обладает требуемым эффектом памяти формы и является перспективным для изготовления шпангоута при условии применения теплоизоляции.

Ключевые слова: композитный материал; память формы; рефлектор; испытания; механические свойства.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE FUNCTIONAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SHAPE MEMORY POLYMER COMPOSITES FOR A REFLECTOR OF THE SPACE ANTENNA

© Egor V. Moskvichev¹, Alexey Yu. Larichkin²¹ Institute of Computational Technologies SB RAS, Krasnoyarsk Branch Office, 53, Mira prosp., 660049, Krasnoyarsk, Russia; e-mail: jugr@icm.krasn.ru² Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS, 15, Acad. Lavrentyev prosp., 630090, Novosibirsk, Russia; e-mail: larichking@gmail.com

Received January 16, 2019. Revised March 20, 2019. Accepted July 22, 2019.

Experimental study of the shape memory polymer composite is carried out as a part of scientific and technological work aimed at development of the new promising reflectors for space antenna. The studied material consists of three-layered carbon biaxial fabric St 12073 impregnated with a polyurethane-based Diaplex MP5510 polymer matrix. This material is intended for manufacturing a frame used in the construction of a precise composite reflector of space antenna. When opening the reflector to the transport position, the rim activated by heating recovers a previously specified shape thus increasing the rigidity of the

reflector at the periphery and enhancing the accuracy of the reflecting surface. To study the functional and mechanical properties of the rim material in manufacturing and operating conditions, experimental tests were carried out on the samples with different schemes of reinforcement: $[0_3]$, $[0/\pm 60]$ and $[0/\pm 45]$. The main goal of the study is to determine the degree and rate of the shape recovery, reinforcement angles, deformation rate and exposure time in the strained state. The developed test program included several stages. At the first stages, tests were carried out for fixing and restoring the shape upon three-point bending of flat samples at a strain rate of 1, 5, and 10 mm/sec and exposure of the specimens in deformed state for 24, 48, and 96 h. According to the results the material with the reinforcement angles $[0_3]$ was accepted as optimal for the rim design, as it has maximal shape recovery parameters. For the selected material at the final stage of the study, the elastic modulus and tensile strength were determined at operating temperatures -50 , $+20$, and $+60^\circ\text{C}$. The tests showed that the studied polymer composite material has the desired shape memory properties and is promising for the rim manufacturing provided the heat insulation during operation.

Keywords: composite material; shape memory; reflector; testing; mechanical properties.

Введение

Композитные материалы на основе полимеров с памятью формы находят все большее применение в современной технике [1, 2]. Эти материалы, испытывая большие деформации, способны восстанавливать форму при управляемом активирующем воздействии [3]. Активация эффекта памяти формы для различных типов полимеров с памятью формы может происходить при воздействии температуры, электромагнитного излучения, химического воздействия [4].

В отличие от металлических сплавов с памятью формы, которые имеют высокотемпературную аустенитную и низкотемпературную мартенситную фазы, в полимерах термоактивируемый эффект памяти формы реализуется за счет «замороженных» высокоэластических деформаций. При начальном деформировании в материале запасается упругая энергия, которая высвобождается за счет теплового воздействия при температуре стеклования полимерной матрицы, что приводит к восстановлению исходной формы тела [5].

Благодаря своим свойствам полимерные композитные материалы с эффектом памяти формы

являются перспективными для создания элементов конструкций космических аппаратов. Их относительно малая плотность, высокие механические и прочностные свойства совместно со способностью восстанавливать ранее заданную форму позволяют создавать уникальные технические изделия, такие как элементы разворачиваемой стрелы на спутнике, включатели для разворачивания солнечных батарей, элементы жесткости рефлектора космической антенны, каркас надувного лунного модуля [6 – 8]. Одно из них применяется в перспективной конструкции прецизионного композитного рефлектора космической антенны, разрабатываемого АО «ИСС» совместно с СибГУ им. Решетнева при участии специалистов СКТБ «Наука» ИВТ СО РАН [9 – 11].

Конструкция рефлектора представляет собой тонкую композитную оболочку диаметром 4 м, закрепленную посредством кронштейнов на шестнадцати спицах (рис. 1). По периметру оболочки установлен шпангоут с памятью формы, который при раскрытии рефлектора (рабочее положение) активируется путем нагрева и принимает ранее заданную форму. Это позволяет увеличить жесткость оболочки на ее периферии и, как следствие,

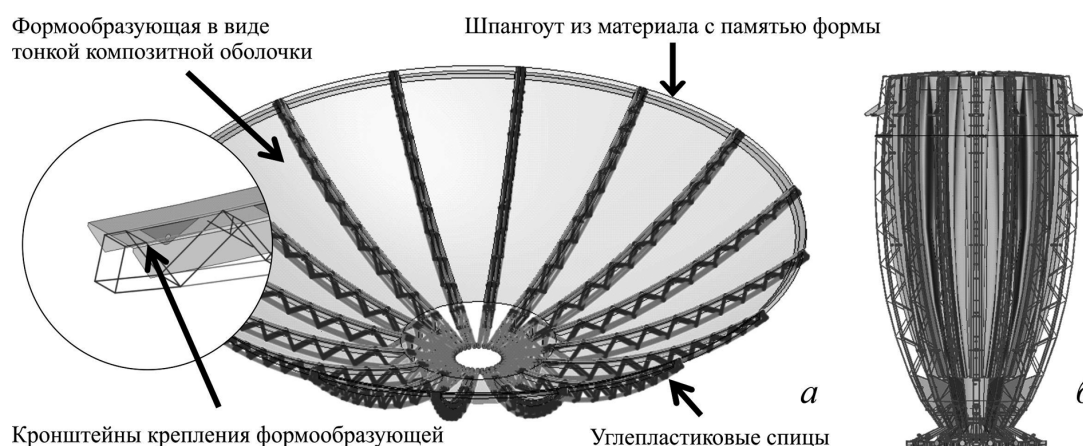


Рис. 1. Конструкция рефлектора космической антенны: *a* — рабочее положение; *b* — транспортное положение

Fig. 1. Design of the space antenna reflector: *a* — operating position; *b* — transport position

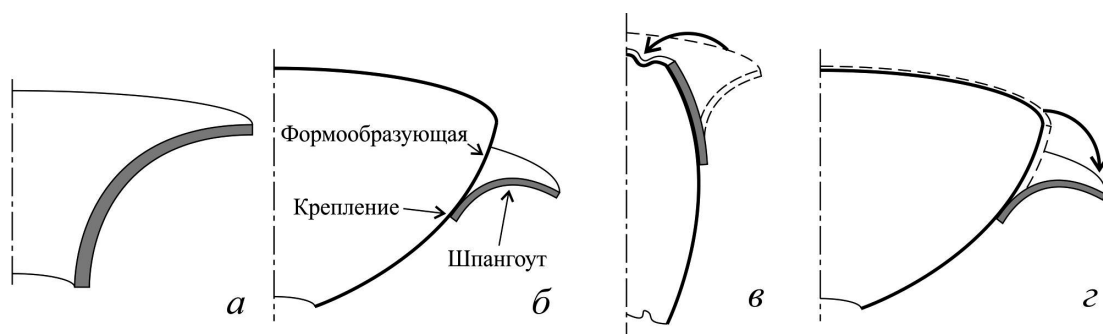


Рис. 2. Принцип работы шпангоута с памятью формы: *а* — формирование шпангоута; *б* — крепление шпангоута к формообразующей; *в* — фиксация временной формы в транспортном положении; *г* — восстановление формы в рабочем положении

Fig. 2. The operating principle of the shape memory rim; *a* — molding of the rim; *b* — mounting to the reflector shell; *c* — fixation of the temporary form in a transport position; *d* — shape recovery in operating position

повысить точность отражающей поверхности рефлектора, что обеспечивает наилучшие показатели качества сигнала.

В качестве материала шпангоута рассматривали трехслойный композит. Слои материала состояли из биаксиальной ткани Ст 12073 на основе углеродных волокон Torayca T 300 3K, пропитанной полимерной матрицей Diaplex MP5510. Данная матрица изготовлена на основе полиуретана и обеспечивает необходимый эффект памяти формы. Основные свойства применяемых компонентов представлены в табл. 1.

Эффект памяти формы в рассматриваемом материале реализуют в процессе поэтапного механического и термического воздействия. На первом этапе изделие из материала формуют методом прямого прессования при нормальной температуре для придания требуемой начальной формы. На втором этапе изделие нагревают до температуры выше температуры стеклования полимерной матрицы, деформируют и в деформированном состоянии охлаждают до нормальной температуры, тем самым фиксируя его временную форму. На третьем этапе изделие вновь нагревают до температуры выше температуры стеклования и восстанавливают начальную форму, которую оно имело на первом этапе. На основе данного механизма разработан принцип работы шпангоута для рефлектора космической антенны, который схематически представлен на рис. 2.

Цель работы и методика исследований

Для изучения функциональных свойств шпангоута при различных режимах работы и технологическом процессе изготовления, а также определения его основных механических свойств были проведены экспериментальные исследования различных образцов материала шпангоута. Задача исследований — установление показателей памяти формы при различных структуре армирования композитного материала, скорости деформирования и времени выдержки в деформированном состоянии. По результатам исследований принимали оптимальную структуру армирования материала, для которой определяли модуль упругости и предел прочности при разных температурах.

Учитывая опыт, представленный в работах [12 – 14], а также принцип и условия работы шпангоута для решения данной задачи, совместно с СибГУ им. Решетнева мы разработали методики экспериментальных исследований, включающие проведение следующих испытаний материала шпангоута:

- 1) на трехточечный изгиб при комнатной температуре для определения предельного прогиба, соответствующего разрушению образца;
- 2) на фиксацию и восстановление формы при трехточечном изгибе для выбора оптимальной структуры армирования материала и скорости деформирования;
- 3) на фиксацию и восстановление формы при трехточечном изгибе при различном времени

Таблица 1. Свойства компонентов материала шпангоута с памятью формы

Table 1. The properties of the components of shape memory material

Компонент	Плотность, г/см ³	Содержание по объему, %	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Температура стеклования, °C
Углеродное волокно Torayca T 300 3K	1,76	50	230	3530	—
Полимерная матрица Diaplex MP5510	1,21	50	1,80	52	55

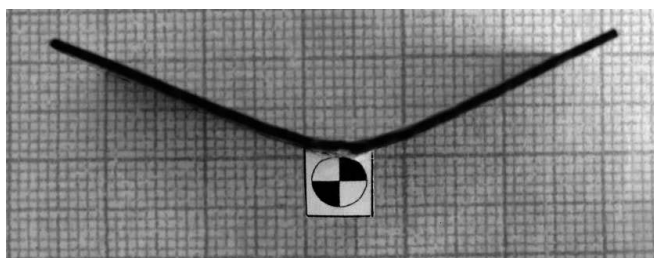


Рис. 3. Образец с меткой после фиксации временной формы

Fig. 3. The specimen with a mark after fixing the temporary form

выдержки в деформированном состоянии (состоянии временной формы);

4) на растяжение при температурах -50 , $+20$ и $+60$ °C для определения модуля упругости и предела прочности в различных условиях работы шпангоута.

Испытания проводили в Инженерно-испытательном центре ИВТ СО РАН и в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН. Для испытаний согласно п. 1 применяли универсальную испытательную машину Tinius Olsen 100ST, оборудованную видеоэкстензометром. Для испытаний по пп. 2 – 4 использовали универсальную испытательную машину Zwick/Roell Z100, оборудованную термокриокамерой, видеоэкстензометром, контактным экстензометром и термопарами для измерения температуры образцов.

Применение видеоэкстензометра обусловлено необходимостью измерять прогиб образцов бесконтактным способом ввиду их малых размеров. Для этого перед испытанием на образцы снизу наклеивались контрастные метки диаметром 5 мм (рис. 3). В процессе деформирования проводили видеозапись перемещений меток с обработкой в реальном времени методом корреляции изображений. Суть данного метода заключается в сравнении начального и текущего положений метки на видеокдрах посредством специального программного обеспечения и определении ее смещения [15]. В результате фиксируют вертикальное смещение метки в зависимости от времени и строят диаграмму прогиб — время, которую записывают на жесткий диск компьютера.

Для испытаний на трехточечный изгиб согласно пп. 1 – 3 применяли плоские прямоугольные образцы длиной 50, шириной 10 и толщиной 0,6 мм. Расстояние между опорами составляло 40 мм, радиус закругления опор и нагружающего пуансона 5 мм. Образцы изготавливали в трех вариантах — с различными схемами армирования: $[0_3]$, $[0/\pm 60]$ и $[0/\pm 45]$. Для испытаний на растяжение по п. 4 применяли прямоугольные плоские образцы с накладками с длиной рабочей части 50, шириной 16 и толщиной 0,6 мм.

По результатам испытаний п. 1 был определен предельный прогиб для всех вариантов армирования материала шпангоута. Среднее значение прогиба составило 7,6 мм, оно и было принято в качестве нагрузки при испытаниях по пп. 2 и 3. Нагружение проводили при различных скоростях — 1, 5 и 10 мм/с. Общая последовательность испытаний по пп. 2 и 3 состояла из следующих стадий:

на образцы приклеивали метки для бесконтактной фиксации прогиба посредством видеоэкстензометра;

образцы размещали в термокриокамере на опорах для изгиба;

к образцам подводили термопары, и нагревали образцы до температуры 70 °C, превышающей температуру стеклования матрицы;

образцы нагружали в нагретом состоянии на величину прогиба, равную 7,6 мм, с заданной скоростью;

образцы, находящиеся под нагрузкой, охлаждали до комнатной температуры;

образцы разгружали и выдерживали при комнатной температуре до момента фиксации временной формы;

при испытаниях по п. 3 образцы дополнительно выдерживали в состоянии временной формы в течение 24, 48 и 96 ч;

образцы нагревали до температуры 70 °C и выдерживали при данной температуре до момента восстановления начальной формы.

В процессе испытаний фиксировали диаграммы время — прогиб. Примеры полученных диаграмм, соответствующих этапам нагружения, фиксации и восстановления формы, представлены на рис. 4.

По результатам обработки диаграмм определяли степень фиксации формы R_{fix} , степень восстановления формы R_r и скорость восстановления формы v_r по следующим формулам:

$$R_{fix} = \frac{y_{fix}}{y_{load}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$R_r = \frac{y_{fix} - y_r}{y_{fix}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$v_r = \frac{y_{fix} - y_{r90}}{\Delta t_{90}}, \quad (3)$$

где y_{load} , y_{fix} , y_r — величины прогиба (мм) образца при нагружении, после фиксации временной формы, после восстановления формы соответственно; y_{r90} — величина прогиба, соответствующая 90 % восстановленной формы; Δt_{90} — вре-

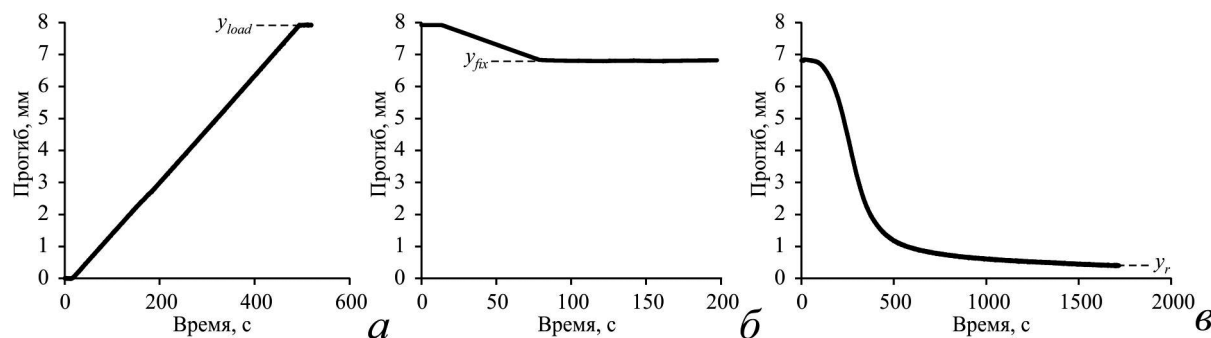


Рис. 4. Диаграммы прогиб — время на стадиях нагружения (а), фиксации формы (б) и восстановления формы (в)

Fig. 4. Deflection vs. time diagrams: a — loading stage; b — shape fixation; c — shape recovery

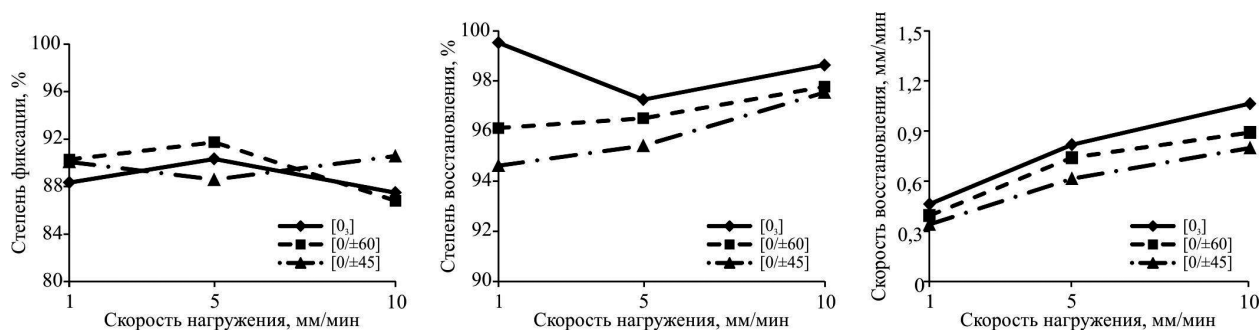


Рис. 5. Обобщенные результаты испытаний

Fig. 5. The summarized results of testing

мя (с), затраченное для восстановления 90 % формы.

Обсуждение результатов

Обобщенные результаты испытаний, проведенных согласно п. 2, представлены на рис. 5. В процессе испытаний было выявлено, что одной из важных является стадия фиксации временной формы. Результаты показывают, что степень фиксации формы не достигает 100 %, а изменяется в диапазоне от 86 до 92 %. Это связано с тем, что усилие, возникающее в образце, значительно изменяется в процессе нагрузки и охлаждения. На рис. 6 представлен пример соответствующей диаграммы усилие — время. Диаграмма показывает, что после начала охлаждения образца усилие со временем возрастает, поскольку внутренние механические и температурные напряжения в образце стремятся вернуть его первоначальную форму, что уменьшает остаточный прогиб образца y_{fix} .

Сравнение различных схем армирования показывает, что оптимальными с точки зрения исследуемых параметров памяти формы являются образцы со схемой армирования $[0_3]$ при скорости нагружения 1 мм/с, так как они имеют максимальную степень и скорость восстановления формы. При этом степень фиксации формы не

имеет выраженной зависимости от скорости нагружения и схемы армирования. Таким образом, материал со схемой армирования $[0_3]$ принят как наиболее перспективный для использования в конструкции шпангоута. Результаты испытаний образцов из данного материала согласно п. 3. (рис. 7) в целом не показали выраженной зависимости свойств памяти формы от времени выдержки в деформированном состоянии. Данные заключительных испытаний по п. 4 представлены в табл. 2.

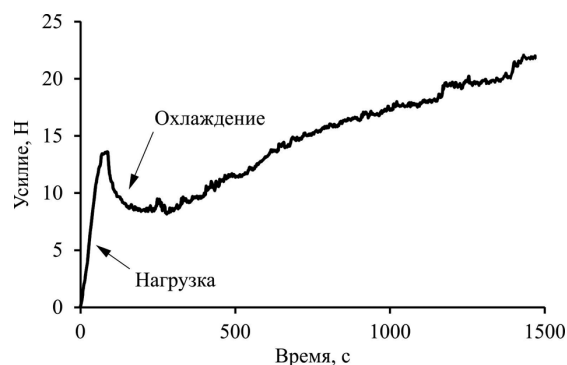


Рис. 6. Диаграмма изменения усилия при фиксации временной формы

Fig. 6. The load diagram during fixation of the temporary form

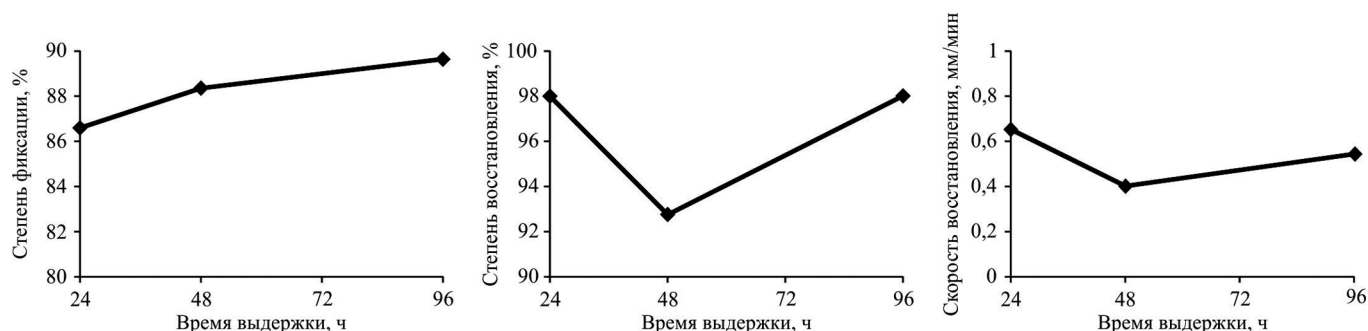


Рис. 7. Результаты испытаний согласно п. 3

Fig. 7. The results of testing at stage 3

Выводы

Как показывают результаты, механические свойства материала шпангоута имеют выраженную зависимость от температуры. Модуль упругости и предел прочности достигают максимальных значений при отрицательной температуре и минимальных — при повышенной. Это обусловлено размягчением матрицы при температурах, близких к температуре стеклования или выше, вследствие чего нарушается связь между армирующими волокнами материала, снижаются его жесткость и прочность.

Из проведенных исследований следует, что рассматриваемый композитный материал шпангоута обладает требуемым эффектом памяти формы. Полученные значения свойств фиксации и восстановления формы позволяют считать данный материал перспективным при схеме армирования волокон $[O_3]$. Однако следует учитывать существенное влияние температуры на механические свойства материала. Для обеспечения стабильности его свойств и управляемой температурной активации в условиях космического пространства целесообразно применять теплоизоляцию в конструкции шпангоута рефлектора космической антенны.

Благодарности

Работа выполнена в ходе реализации комплексного проекта при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Мини-

стерства образования и науки России). Договор № 02.G25.31.0147.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Meng H., Li G. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites / *Polymer*. 2013. Vol. 54. N 9. P. 2199 – 2221.
2. US Pat. 5128197. Kobayashi K., Hayashi S. Woven fabric made of shape memory polymer.
3. Nelson A. Stimuli-responsive polymers: engineering interactions / *Nat Mater*. 2008. N 7. P. 523 – 525.
4. Leng J., Lan X., Yanju Liu Y., Du S. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications / *Progress in Materials Science*. 2011. Vol. 56. N 7. P. 1077 – 1135.
5. Mather P., Luo X., Rousseau I. Shape Memory Polymer Research / *Annu. Rev. Mater. Res.* 2009. N 39. P. 445 – 471.
6. Liu Y., Du H., Liu L., Leng J. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review / *Smart Materials Structures*. 2014. Vol. 23. N 2. P. 23001 – 23022.
7. Keller P., Lake M., Codell D., Barrett R., Taylor R., Schultz M. Development of Elastic Memory Composite Stiffeners for a Flexible Precision Reflector / 47th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. 2006.
8. Lake M. S., Beavers F. L. The fundamentals of designing deployable structures with elastic memory composites / 43rd Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. 2002.
9. Goldobina Y. L., Shalkov V. V. Perspective large-sized transformable reflector of umbrella type / *Proc. 19th Inter. Sci. Conf. "Reshetnev readings"*. 2015. N 19. P. 99 – 101.
10. Okhotkin K. G., Vlasov A. Yu., Zakharov Yu. V., Anin B. D. Analytical modeling of the flexible rim of space antenna reflectors / *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 2017. Vol. 58. N 5. P. 924 – 932.
11. Moskvichev E. V., Khakhlenkova A. A. Surface accuracy analysis of rigid reflector in mechanical and thermal loading / *AIP Conf. Proc.* 2017. Vol. 1915.
12. Zhang C. S., Ni Q. Q. Bending behavior of shape memory polymer based laminates / *Compos. Struct.* 2007. N 78. P. 153 – 161.
13. Merline J. D., Reghunadhan Nair C. P. Carbon/Epoxy Resin Based Elastic Memory Composites / *Eurasian ChemTech Journal*. 2012. N 14. P. 227 – 232.
14. Abrahamson E. R., Lake M. S., Munshi N. A., Gall K. Shape Memory Mechanics of an Elastic Memory Composite Resin / *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2003. N 14. P. 623 – 632.
15. Sutton M., Orteu J., Shreier H. Image correlation for shape, motion and deformation measurements: basic concepts, theory and applications. — Springer Science + Bussines media, 2009. — 321 p.

Таблица 2. Механические свойства материала шпангоута со схемой армирования $[O_3]$ при различных температурах

Table 2. The mechanical properties of the rim material with the reinforcement scheme $[O_3]$ at various temperatures

Температура, °C	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа
–50	54,37	459
+20	49,50	349
+60	30,06	290

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-57-61>

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© Александр Вячеславович Ильинский*, Алексей Владимирович Федоров, Ксения Андреевна Степанова, Игорь Юрьевич Кинжагулов, Игорь Олегович Краснов

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Россия, 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д. 49; *e-mail: allill003@mail.ru

*Статья поступила 7 декабря 2018 г. Поступила после доработки 4 марта 2019 г.
Принята к публикации 27 июня 2019 г.*

Механические характеристики конструкционных металлических материалов — важнейшие показатели их качества. Для их определения в последние годы широко применяют методы Шора, Бринелля, Роквелла, Либа, Виккерса, инструментального индентирования и др. Один из интенсивно развивающихся методов определения механических характеристик — динамическое индентирование (метод разработан в Институте прикладной физики НАН Беларуси). В развитие метода динамического индентирования в данной работе предложены способы повышения точности оценки твердости конструкционных металлических материалов. В работе решены следующие задачи: измерены значения параметров контактного взаимодействия индентора с материалом образцов — твердости по Бринеллю — с помощью прибора динамического индентирования; рассчитаны поверхностная и объемная динамические твердости с учетом характеристик, полученных с помощью прибора ДИ; проведен сравнительный анализ оценок твердости, полученных разными подходами. В результате сравнительного анализа способов, а также их экспериментальной апробации установлено, что повышение точности оценки твердости может быть достигнуто путем использования «энергетического» подхода, основанного на оценке отношения суммарной работы к объему восстановленного отпечатка при динамическом индентировании конструкционных металлических материалов. Использование «энергетического» подхода позволило получить выборочное стандартное отклонение значений объемной динамической твердости, которое существенно ниже выборочного стандартного отклонения значений поверхностной динамической твердости и данных прибора динамического индентирования, что напрямую влияет на повышение точности оценки твердости при динамическом индентировании рассматриваемых материалов. На основании «энергетического» подхода предложен новый алгоритм обработки исходного сигнала при определении динамической твердости с помощью прибора динамического индентирования.

Ключевые слова: неразрушающий контроль; динамическое индентирование; механические характеристики; твердость; алгоритм; обработка сигнала.

STUDY OF THE DYNAMIC HARDNESS OF STRUCTURAL METAL MATERIALS

© Aleksandr V. Ilinskiy*, Alexey V. Fedorov, Ksenia A. Stepanova,
Igor U. Kinzhagulov, Igor O. Krasnov

Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, 49 Kronverksky Pr., St. Petersburg, 197101, Russia; *e-mail: allill003@mail.ru

Received December 7, 2018. Revised March 4, 2019. Accepted June 27, 2019.

The mechanical properties of structural metallic materials are the most important indicators of their quality. Different methods (i.e., the methods of Shore, Brinell, Rockwell, Leeb, Vickers, method of instrumental indentation, and others) are currently used for determination of the hardness — one of the most important mechanical characteristics of structural metal materials. Among them is the method of dynamic indentation first developed at the Institute of Applied Physics of the National Academy of Sciences of Belarus. With the goal of further developing of the method of dynamic indentation, we propose the procedures aimed at increasing the accuracy of assessing the hardness of structural metallic materials: parameters of the contact interaction of the indenter with the sample material (Brinell hardness values) were measured using a dynamic indentation (DI) device; the values of surface and volumetric dynamic hardness were calculated taking into account the characteristics obtained using a DI device; a comparative analysis of hardness estimates obtained by different approaches was carried out. As a result of the comparative analysis of the methods, as well as their experimental testing, it was shown that an increase in the

accuracy of hardness assessment can be achieved by using the “energy” approach based on assessing the ratio of the total work to the volume of the recovered indentation upon dynamic indentation of structural metal materials. The use of the “energy” approach provided obtaining the sample standard deviation of the volumetric dynamic hardness values, which, in turn, was significantly lower than the sample standard deviation of the surface dynamic hardness values and data of the dynamic indentation device, which directly affects an increase in the accuracy of hardness estimation during dynamic indentation of structural metal materials. Proceeding from the “energy” approach, a new algorithm for processing the initial signal is proposed when the dynamic hardness is determined using a dynamic indentation device.

Keywords: non-destructive testing; dynamic indentation; mechanical properties; hardness; algorithm; signal processing.

Введение

Механические характеристики конструкционных металлических материалов, определяющие их качество, оценивают с помощью испытаний на растяжение, сжатие, изгиб, кручение и др. В подавляющем большинстве такие испытания проводят с разрушением изделия, использованием стандартных образцов и стационарного оборудования, что затрудняет возможность оперативного контроля механических свойств объектов исследования.

Определение твердости — один из наиболее распространенных методов механических испытаний, который широко применяют как при исследовании механических свойств, так и при контроле качества материалов в процессе их производства и эксплуатации. Испытания на твердость разнообразны и отличаются друг от друга по способу приложения нагрузки (статические и динамические), типу нагружения, способу измерения параметров нагружения, максимальным значениям прикладываемой испытательной нагрузки и глубины индентирования, форме индентора, времени нагружения и др. [1]. В настоящее время широко используют статические (по Бринеллю, Роквеллу, Виккерсу), квазистатические (инструментальное индентирование) и динамические (по Шору, Либу) методы измерения твердости [2 – 4].

Один из перспективных неразрушающих способов безобразцовой оперативной оценки твердости материала — метод динамического индентирования (ДИ), регламентированный ГОСТ Р 56474–2015 [5]. Несмотря на значительные его преимущества проблема точности оценки твердости остается актуальной. В первую очередь это обусловлено различием между динамической и статической твердостью, так как напряженно-деформированное состояние поверхностных слоев материала может существенно меняться при переходе от постоянной к переменной контактной нагрузке.

Цель работы — повышение точности оценки твердости конструкционных металлических материалов.

Методика, материалы, оборудование

Метод ДИ основан на непрерывной регистрации процесса ударного локального контактного взаимодействия индентора с исследуемым материалом (регистрации текущей скорости движения индентора).

Скорость движения индентора в каждый момент времени регистрируют с помощью магнитоиндукционного первичного преобразователя, состоящего из постоянного магнита, жестко соединенного с индентором (система индентирования), и катушки индуктивности [6]. При пересечении магнитного поля, создаваемого постоянным магнитом, в катушке индуктивности наводится электродвижущая сила (ЭДС) индукции $\varepsilon(t)$, пропорциональная скорости движения индентора $V(t)$ во всем временном диапазоне контактного взаимодействия индентора с материалом:

$$\varepsilon(t) = kV(t), \quad (1)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Используя значения $\varepsilon(t)$, получаем следующие временные зависимости скорости движения индентора $V(t)$, контактного усилия $F(t)$ и перемещения индентора (глубины индентирования) $h(t)$ [7]:

$$V(t) = \varepsilon(t)/k, \quad (2)$$

$$F(t) = -m dV(t)/dt, \quad (3)$$

$$h(t) = \int_{t_0}^{t_k} V(t) dt, \quad (4)$$

где m — масса системы индентирования; t_0 , t_k — моменты времени, соответствующие началу и завершению контакта индентора с материалом.

В результате обработки первичной измерительной информации с помощью приборов ДИ получаем зависимость $F(h)$ (рис. 1) для дальнейшей оценки твердости.

При ударном индентировании (см. рис. 1, этап 1) по мере увеличения контактного усилия выделяются две стадии внедрения (нагружения): упругое и упругопластическое. Упругая стадия

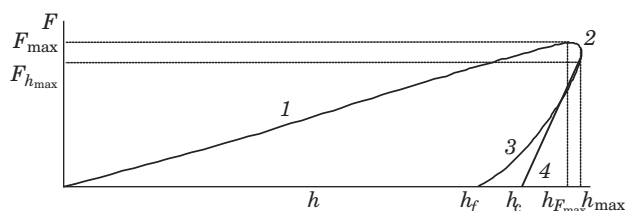


Рис. 1. Зависимость контактного усилия F от глубины внедрения индентора h : 1 – 3 — этапы нагружения, вязкоупругого и упругого разгрузений соответственно; 4 — касательная к кривой упругого разгрузения при максимальной глубине внедрения индентора $h_{\max}$; $F_{\max}$, $h_{F\max}$ — максимальное контактное усилие и глубина внедрения индентора при $F_{\max}$; $h_{\max}$, $F_{h\max}$ — максимальная глубина внедрения индентора и контактное усилие при $h_{\max}$; h_f — остаточная глубина отпечатка после индентирования; h_c — точка пересечения с осью h касательной 4

Fig. 1. The dependence of the contact force F on the penetration depth of the indenter: 1, 2, 3 — stages of loading, viscoelastic and elastic unloading, respectively; 4 — tangent to the curve of elastic unloading at the maximum penetration depth of the indenter $h_{\max}$; $F_{\max}$, $h_{F\max}$ — the maximum contact force and indenter penetration depth at $F_{\max}$; $h_{\max}$, $F_{h\max}$ — the maximal penetration depth of the indenter and contact force at $h_{\max}$; h_f — residual depth of indentation; h_c — the intersection point of the tangent 4 and axis h

характерна для начала индентирования, когда под индентором не образуется пластической деформации. Однако после достижения внутренними напряжениями предельного упругого состояния происходит ее формирование и далее практически на всем этапе нагружения имеет место упругопластическая деформация. На этапе вязкоупругого разрушения (этап 2), при котором глубина внедрения увеличивается по мере уменьшения контактного усилия, характерен процесс эволюции внутренних полей упругих напряжений, вызванных деформационными дефектами кристаллического строения материала. В дальнейшем после достижения максимальной глубины внедрения индентора (этап 3) наблюдается упругое разрушение (стадия упругой деформации). Упругое восстановление (разгрузка) сопровождается не только уменьшением глубины внедрения индентора, но и увеличением радиуса кривизны поверхности восстановленного отпечатка, который можно определить по формуле

$$R' = R(1 + \alpha_y/2h_f), \quad (5)$$

где α_y — обратимое упругое сближение контактирующих тел; R — радиус кривизны индентора.

Отметим, что выражение (5) получено при допущении, что поверхность контактирующих тел вне зоны контакта не деформируется.

Поскольку отношение максимальной глубины внедрения индентора к остаточной глубине отпечатка после индентирования находится в диапазоне 1 – 1,6 и R' существенно не отличается

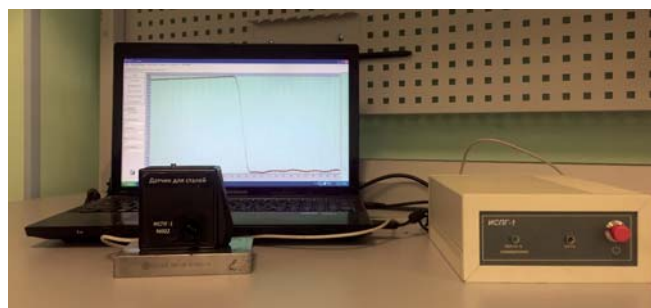


Рис. 2. Прибор для динамического индентирования

Fig. 2. A device for dynamic indentation

ся от R , допустили, что радиусы кривизны восстановленного отпечатка и индентора равны.

Используемый прибор (рис. 2) с преобразователем гравитационного разгона (радиус индентора $R = 0,75 \cdot 10^{-3}$ м, масса системы индентирования $m = 4,8 \cdot 10^{-3}$ кг, начальная скорость системы индентирования $V_0 = 0,9$ м/с) позволял не только измерять параметры контактного взаимодействия индентора с материалом, но и определять значение твердости по Бринеллю.

Испытания проводили на образцах (мерах твердости), имеющих следующие характеристики: образец 1 — 101 HB 10/1000/10, образец 2 — 383 HB 10/3000/10 (согласно ГОСТ 8.062–85).

При ДИ ударное контактное взаимодействие сопровождается преобразованием кинетической энергии системы индентирования в механическую работу упругопластической деформации испытуемого материала. При этом деформационный процесс носит объемный характер, т.е. динамическая твердость при ударе характеризует сопротивление внедрению не только на поверхности, но и в некотором объеме материала.

По результатам индентирования сферическим индентором (ГОСТ Р 56474–2015) поверхностную динамическую твердость оценивали по формулам

$$HD^{(S)} = F_{h\max}/(2\pi R h_f) \quad (6)$$

или

$$HD^{(S)} = \frac{F_{h\max}^2}{2\pi R_m} (V_{\max}^2 - V_{\min}^2), \quad (7)$$

где $F_{h\max}$ — значение контактной силы, соответствующее максимальной глубине вдавливания; R — радиус индентора; h_f — остаточная глубина отпечатка после индентирования; m — масса системы индентирования; $V_{\max}$ и $V_{\min}$ — скорость индентора в начале и конце контактного взаимодействия.

Таблица 1. Результаты испытаний образцов**Table 1.** The results of testing samples

Статистические характеристики	Образец 1					Образец 2				
	$V_{\max}$, м/с	$V_{\min}$, м/с	h_f , мкм	$F_{h\max}$, Н	HB	$V_{\max}$, м/с	$V_{\min}$, м/с	h_f , мкм	$F_{h\max}$, Н	HB
	0,90	0,27	23,68	136,38	94,16	0,91	0,51	16,14	198,46	372,56
	0,93	0,27	23,79	124,48	90,58	0,89	0,53	17,36	251,63	400,31
	0,89	0,27	24,32	148,83	87,35	0,91	0,53	17,04	227,73	390,24
	0,90	0,27	23,09	129,79	94,97	0,91	0,53	17,10	227,14	386,10
	0,88	0,27	25,66	156,93	93,87	0,91	0,54	16,82	232,98	400,47
	0,91	0,28	23,03	140,98	102,53	0,92	0,50	16,99	218,43	361,40
	0,90	0,27	25,08	148,36	89,85	0,90	0,52	16,96	229,95	379,18
	0,90	0,27	24,18	146,49	88,21	0,90	0,51	16,64	221,38	367,32
	0,87	0,27	23,37	153,06	100,90	0,90	0,52	16,91	226,77	387,17
	0,90	0,27	24,32	129,99	93,67	0,90	0,53	17,33	231,74	390,44
$\bar{q}$	0,90	0,27	24,05	141,53	93,61	0,91	0,53	16,93	226,62	383,52
$s(q)$	0,02	0	0,85	10,97	5,02	0,01	0,01	0,35	13,30	13,22

С учетом «энергетического» подхода [8 – 10] формула для определения твердости материала имеет вид

$$H(V) = W_{\text{total}}/V_f, \quad (8)$$

где $W_{\text{total}} = mV_{\max}^2/2$ — начальная кинетическая энергия движения индентора; $V_f = \pi h_f^2(R - 1/3h_f)$ — объем восстановленного отпечатка.

Учитывая (8) объемную динамическую твердость оценивали по формуле

$$HD^{(V)} = W_{\text{plast}}/V_f, \quad (9)$$

где $W_{\text{plast}} = m(V_{\max}^2 - V_{\min}^2)/2$ — механическая работа, затрачиваемая на упругопластическую деформацию материала.

Алгоритм эксперимента включал в себя:

измерения значений параметров контактного взаимодействия индентора с материалом образ-

цов и твердости по Бринеллю с помощью прибора ДИ;

расчет поверхностной и объемной динамической твердости по формулам (7) и (9);

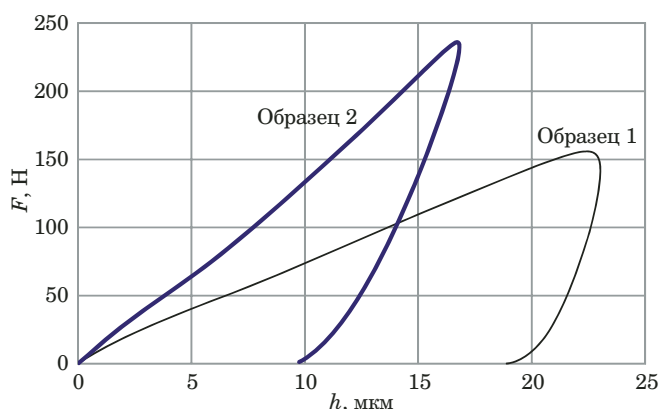
сравнительный анализ полученных данных.

Обсуждение результатов

Результаты индентирования представлены в табл. 1 (в том числе, рассчитанные с помощью заданных в прибор значений твердости HB). Стандартную неопределенность (среднее значение $\bar{q}$ и выборочное стандартное отклонение $s(q)$) оценивали по ГОСТ Р 54500.3–2011.

Таблица 2. Результаты расчета динамической твердости, МПа**Table 2.** Test results of calculations of the dynamic hardness, MPa

Статистические характеристики	Образец 1		Образец 2	
	$HD^{(S)}$	$HD^{(V)}$	$HD^{(S)}$	$HD^{(V)}$
	1114,70	1044,28	3003,67	4126,62
	872,43	1111,56	3470,99	3642,36
	1325,93	1045,49	4212,98	3874,12
	1011,10	1042,76	4137,75	3924,12
	1513,54	1018,38	4516,37	3782,50
	1181,84	1052,48	3657,18	4105,76
	1320,93	1042,86	4253,01	3912,81
	1267,87	1059,32	3882,85	3972,23
	1527,48	957,91	4195,65	3857,08
	1009,40	1047,70	4412,39	3830,41
$\bar{q}$	1214,52	1042,47	4174,31	3902,80
$s(q)$	217,42	37,90	631,34	144,19

**Рис. 3.** Зависимость $F(h)$ для образцов 1 и 2**Fig. 3.** Dependence $F(h)$ for samples 1 and 2

Зависимости $F(h)$, полученные в результате испытаний, представлены на рис. 3.

Результаты расчета поверхностной и объемной динамической твердости по формулам (7) и (9) приведены в табл. 2.

Видно, что выборочное стандартное отклонение значений объемной динамической твердости существенно ниже аналогичного показателя для поверхностной динамической твердости. Это свидетельствует о том, что данный подход можно использовать для повышения точности определения твердости материалов.

Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что такую характеристику, как объемная динамическая твердость материала, можно с успехом использовать как дополнительный (к традиционным) (ГОСТ Р 56474–2015) показатель. При ее определении с применением «энергетического» метода (в отличие от проекционной (поверхностной) динамической твердости) оценивается отношение работы упругопластической деформации к объему восстановленного отпечатка. Предложенный подход может быть использован для совершенствования (повышения точности) оценки твердости конструкционных металлических материалов с помощью приборов динамического индентирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колмаков А. Г., Терентьев В. Ф., Бакиров М. Б. Методы измерения твердости. — М., 2005. — 149 с.
2. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / J. Mater. Res. 2004. Vol. 19. N 1. P 3 – 21.
3. Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) / Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 12. С. 2113 – 2142.
4. Баринов А. В. Анализ физико-механических свойств материалов, используемых в изделиях ракетно-космической техники / III Всероссийский конгресс молодых ученых: сб. тр. — СПб.: НИУ ИТМО, 2014. С. 159.
5. Vriend N. M., Kren A. P. Determination of the viscoelastic properties of elastomeric materials by the dynamic indentation method / Polymer Testing. 2004. Vol. 23. N 4. P. 369 – 375.

6. Рудницкий В. А., Крень А. П. Испытание эластомерных материалов методами индентирования. — Минск: Белорусская наука, 2007. — 228 с.
7. Рабцевич А. В., Мацулевич О. В. Новые возможности метода динамического индентирования в приборе «Импульс-2М» / Вестник Гомельского государственного технического университета. 2007. № 2(29). С. 29 – 36.
8. Мошенок В. И. Современная классификация методов определения твердости / Автомобильный транспорт. 2010. Вып. 25. С. 129 – 132.
9. Огар П. М., Тарасов В. А., Турченко А. В., Федоров И. Б. Применение кривых кинетического индентирования сферой для определения механических свойств материалов / Системы, методы, технологии. 2013. Вып. 1(17). С. 41 – 47.
10. Мильман Ю. В., Чугунова С. И., Гончарова И. В. Характеристика пластичности, определяемая методом индентирования / Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2011. № 4. С. 182 – 187.

REFERENCES

1. Kolmakov A. G., Terentiev V. F., Bakirov M. B. Methods for measuring hardness. — Moscow, 2005. — 149 p. [in Russian].
2. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / J. Mater. Res. 2004. Vol. 19. N 1. P 3 – 21.
3. Golovin U. I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicroscopic volumes, thin near-surface layers and films (review) / Fiz. Tv. Tela. 2008. Vol. 50. N 12. P 2113 – 2142 [in Russian].
4. Barinov A. V. Analysis of physical and mechanical properties of materials used in products of rocket and space technology / III All-Russian Congress of Young Scientists: collection of works. — SPb: NIU ITMO, 2014. P. 159 [in Russian].
5. Vriend N. M., Kren A. P. Determination of the viscoelastic properties of elastomeric materials by the dynamic indentation method / Polymer Testing. 2004. Vol. 23. N 4. P. 369 – 375.
6. Rudnitskiy V. A., Kren A. P. Testing of elastomeric materials by indentation methods. — Minsk: Belarusskaya nauka, 2007. — 228 p. [in Russian].
7. Rabysevich A. V. New possibilities of the dynamic indentation method in the Impulse-2M device / Vestn. Gomel'. Gos. Tekhn. Univ. 2007. N 2(29). P. 29 – 36 [in Russian].
8. Moshenok V. I. Modern classification of methods for determining hardness / Avtomobil. Transport. 2010. Issue 25. P. 129 – 132 [in Russian].
9. Ogar P. M., Tarasov V. A., Turchenko A. V., Fedorov I. B. Application of curves of kinetic indentation by a sphere for determination of mechanical properties of materials / Sist. Met. Tekhnol. 2013. N 1(17). P. 41 – 47 [in Russian].
10. Milman U. V., Chugunova S. I., Goncharova I. V. The plasticity characteristic, determined by the method of indentation / Fiz. Radiats. Povrezhd. Radiats. Materialoved. 2011. N 4. P. 182 – 187 [in Russian].

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-62-74>

ЗАДАЧА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПО ДАННЫМ С ИНТЕРВАЛЬНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬЮ

© Сергей Петрович Шарый

Институт вычислительных технологий СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6;
e-mail: shary@ict.nsc.ru

*Статья поступила 16 апреля 2019 г. Поступила после доработки 30 апреля 2019 г.
Принята к публикации 17 мая 2019 г.*

Рассмотрена задача восстановления зависимостей по данным с неопределенностью, которая не описывается теоретико-вероятностными законами, но ограничена по величине и имеет интервальный характер, т.е. выражается интервалами возможных значений данных. Исследован наиболее общий случай, когда интервалы являются результатами измерений как в независимых (предикторных) переменных, так и в зависимой (критериальной) переменной. Введены понятия слабой и сильной согласованности данных и параметров функциональной зависимости. Формулировки задач сведены к исследованию и оцениванию различных множеств решений для интервальной системы уравнений, построенной по обрабатываемым данным. Подробно рассмотрено сильное согласование параметров и данных как более практичное, более адекватное реальности и обладающее лучшими теоретическими свойствами. Оценки параметров зависимости, получаемые с учетом сильного согласования, имеют полиномиальную вычислительную сложность, робастны, почти всегда имеют конечную вариабельность, а также лишь частично подвержены так называемому парадоксу Е. З. Демиденко. Предложена вычислительная технология решения задачи восстановления линейной зависимости в условиях интервальной неопределенности данных и с учетом требования сильного согласования. Ее основой служит техника, основанная на применении так называемого распознающего функционала множества решений задачи — специального отображения, которое знаком своих значений распознает принадлежность точки множеству решений и одновременно дает количественную меру этой принадлежности. Обсуждаются свойства распознающего функционала. Оценкой параметров восстанавливаемой зависимости принимается точка максимума этого функционала, которая обеспечивает наилучшее согласование параметров и данных (или их наименьшее рассогласование). Соответственно, практическая реализация этого подхода, названного «методом максимума согласования», сводится к численному нахождению безусловного максимума распознающего функционала — вогнутой негладкой функции. В заключение работы приведен конкретный пример решения задачи восстановления линейной функции по данным измерений с интервальной неопределенностью.

Ключевые слова: задача восстановления зависимостей; интервальная неопределенность данных; согласование параметров и данных; сильное согласование; интервальная система уравнений; объединенное множество решений; допустовое множество решений; распознающий функционал.

DATA FITTING PROBLEM UNDER INTERVAL UNCERTAINTY IN DATA

© Sergey P. Shary

Institute of Computational Technologies SB RAS, Lavrentieva prosp., 6, Novosibirsk, 630090, Russia;
e-mail: shary@ict.nsc.ru

Received April 16, 2019. Revised April 30, 2019. Accepted May 17, 2019.

We consider the data fitting problem under uncertainty, which is not described by probabilistic laws, but is limited in magnitude and has an interval character, i.e., is expressed by the intervals of possible data values. The most general case is considered when the intervals represent the measurement results both in independent (predictor) variables and in the dependent (criterial) variables. The concepts of weak and

strong compatibility of data and parameters of functional dependence are introduced. It is shown that the resulting formulations of problems are reduced to the study and estimation of various solution sets for an interval system of equations constructed from the processed data. We discuss in detail the strong compatibility of the parameters and data, as more practical, more adequate to the reality and possessing better theoretical properties. The estimates of the function parameters, obtained in view of the strong compatibility, have a polynomial computational complexity, are robust, almost always have finite variability, and are also only partially affected by the so-called Demidenko paradox. We also propose a computational technology for solving the problem of constructing a linear functional dependence under interval data uncertainty and take into account the requirement of strong compatibility. It is based on the application of the so-called recognizing functional of the problem solution set — a special mapping, which recognizes, by the sign of the values, whether a point belongs to the solution set and simultaneously provides a quantitative measure of this membership. The properties of the recognizing functional are discussed. The maximum point of this functional is taken as an estimate of the parameters of the functional dependency under construction, which ensures the best compatibility between the parameters and data (or their least discrepancy). Accordingly, the practical implementation of this approach, named “maximum compatibility method,” is reduced to the computation of the unconditional maximum of the recognizing functional — a concave non-smooth function. A specific example of solving the data fitting problem for a linear function from measurement data with interval uncertainty is presented.

Keywords: data fitting problem; interval data uncertainty; compatibility of the parameters and data; weak compatibility; strong compatibility; interval system of equations; united solution set; tolerable solution set; recognizing functional.

Введение

Предмет работы — развитие методов анализа данных, которые неточны и имеют интервальную неопределенность. Мы рассматриваем задачу восстановления линейной зависимости вида

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n, \quad (1)$$

в которой $x_1, x_2, \dots, x_n$ — независимые переменные (называемые также входными или предикторными переменными); y — зависимая переменная (называемая также выходной или критериальной переменной), а $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n$ — некоторые коэффициенты. Эти неизвестные коэффициенты должны быть определены на основе ряда измерений значений $x_1, x_2, \dots, x_n$ и y . Будем считать, что всего имеется m измерений, результатами которых являются

$$\begin{array}{cccccc} x_{11}, & x_{12}, & \dots, & x_{1n}, & y_1 \\ x_{21}, & x_{22}, & \dots, & x_{2n}, & y_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{m1}, & x_{m2}, & \dots, & x_{mn}, & y_m \end{array} \quad (2)$$

(первый нижний индекс обозначает номер измерения).

Рассматриваемая задача восстановления зависимостей — одна из классических задач обработки данных, которую наглядно иллюстрирует рис. 1: требуется найти прямую, которая «наилучшим образом приближает» множество точек, полученных в результате измерений или наблюдений.

В практических задачах восстановления зависимостей данные почти всегда неточны, поскольку на результаты измерений влияют внешние неконтролируемые факторы, измерительные

приборы не являются абсолютно точными и т.п. Далее будем работать с неопределенностями и неточностями в данных с помощью методов интервального анализа (см., например, [1–4]). При этом для результатов измерений заданными считаются интервальные оценки, которым принадлежат истинные значения измеряемых величин. В частности, в рассматриваемой нами задаче оценивания параметров линейной зависимости мы считаем, что даны интервалы для x_{ij} и y_i :

$$x_{ij} \in \mathbf{x}_{ij} = [\inf \mathbf{x}_{ij}, \sup \mathbf{x}_{ij}]$$

$$\text{и } y_i \in \mathbf{y}_i = [\inf \mathbf{y}_i, \sup \mathbf{y}_i],$$

где жирный шрифт обозначает (в соответствии с неформальным международным стандартом [5]) интервальность соответствующих величин; $\inf$ и $\sup$ — операции взятия нижней и верхней границ интервала.

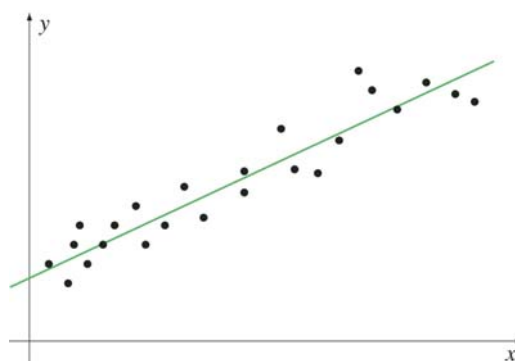


Рис. 1. Иллюстрация задачи восстановления линейной зависимости

Fig. 1. Illustration of the data fitting problem

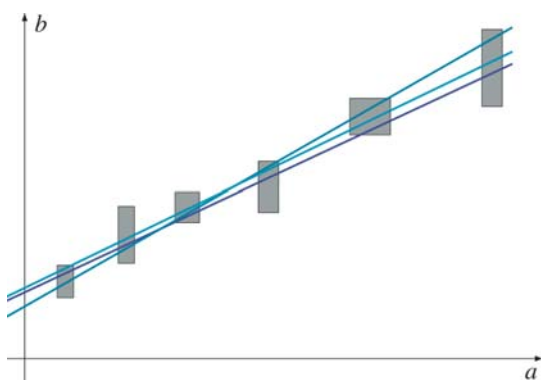


Рис. 2. Восстановление линейной зависимости по интервальным данным измерений

Fig. 2. Construction of a linear function dependence from the interval measurement data

В подобной постановке задача впервые была рассмотрена в 1962 году Л. В. Канторовичем в статье [6], где также были кратко намечены доступные методы ее решения. В последующие годы значительные результаты в теории и практическом решении задачи восстановления зависимостей по интервальным данным были получены в работах А. П. Воцинина и его учеников [7 – 9], В. А. Суханова [10], Н. М. Оскорбина с коллегами [11], С. И. Жилина [12], С. И. Спивака и учеников (см. в частности, [13]), Б. Т. Поляка и С. А. Назина [14], С. И. Кумкова [15], А. Л. Померанцева и О. Е. Родионовой [16], А. А. Подружко и А. С. Подружко [17] и других исследователей. Этому же вопросу посвящены статьи [18 – 22], развивающие так называемый метод максимума согласования. При этом в подавляющем большинстве работ рассматривалась упрощенная (хотя и очень важная с практической точки зрения) версия общей задачи, когда входные (предикторные) переменные задаются точно, а ограниченные неопределенности присущи только выходным (критериальным) переменным восстанавливаемой зависимости. В данной работе дается решение наиболее общей постановки, в которой невырожденные интервалы возможных значений заданы как для входных, так и для выходных переменных.

Первая зарубежная публикация на рассматриваемую тему принадлежит Ф. Швеппе [23], дальнейшие результаты и их обзор можно найти, например, в [1, 24, 25]. Следует отметить, что исследования по анализу данных с интервальной неопределенностью часто находятся в более широком контексте так называемых «ограниченных неопределенностей» (англоязычные термины — bounded uncertainty, set membership estimation, и др.), когда множествами, описывающими неопределенности интересующих нас величин, выступают не только обычные интервалы или их обоб-

щения, но и многогранники, эллипсоиды и другие более общие параметризованные классы ограниченных множеств.

Существуют исследования, в которых рассматриваются интервальные неопределенности измерений (наблюдений), но в рамках теоретико-вероятностных моделей реальности [26 – 28]. Здесь же мы рассматриваем ситуацию, когда аппарат теории вероятностей не применим к описанию погрешностей измерений.

Итак, результаты измерений неточны, и мы предполагаем, что они являются некоторыми интервалами, которые дают двусторонние границы точных значений измеренных величин. Будем считать, что в результате i -го измерения получаются такие интервалы $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}, y_i$, что истинное значение x_1 лежит в x_{i1} , истинное значение x_2 — в x_{i2} и т.д. вплоть до y , истинное значение которого лежит в y_i . Иными словами, вместо (2) рассматриваем интервальные данные

$$\begin{array}{ccccccc} x_{11}, & x_{12}, & \dots, & x_{1n}, & y_1, \\ x_{21}, & x_{22}, & \dots, & x_{2n}, & y_2, \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{m1}, & x_{m2}, & \dots, & x_{mn}, & y_m. \end{array} \quad (3)$$

Необходимо найти или оценить коэффициенты $\beta_j, j = 0, 1, \dots, n$, для которых линейная функция (1) «наилучшим образом» приближает данные (3) (рис. 2). При этом идеальным является случай, когда график восстанавливаемой зависимости «проходит через все точки измерений», совершенно так же, как, например, в задаче интерполирования.

Но в условиях неточности данных, когда результат каждого измерения-наблюдения вместо точки представляет собой целое множество возможных значений рассматриваемой величины, само понятие «прохождения через точки наблюдений» имеет неоднозначный смысл. Теперь множества неопределенности измерений приобретают структуру, что вызывает необходимость различать те или иные случаи прохождения графика функции через эти множества. Это объясняется, в частности, тем, что входы и выходы системы (соответствующие независимым аргументам функции и зависимым переменным) отличаются друг от друга по функциональному назначению, а их измерения могут выполняться различными друг от друга способами или даже в разное время.

Необходимость различать эти случаи порождает понятия слабого согласования и сильного согласования данных и параметров восстанавливаемой зависимости. В данной работе в продолжение статей [20, 21] обсуждаются практические методы нахождения оценок параметров зависи-

мостей, удовлетворяющих условию сильной согласованности с данными. Показано, что они имеют лучшие теоретические свойства и практически более удобны. Построение зависимостей в смысле обычного (слабого) согласования было подробно рассмотрено ранее [18, 19, 22].

Слабое и сильное согласование данных и параметров зависимости

Подставляя формально данные (3) в выражение (1) для восстанавливаемой функции, получаем интервальную $m \times (n + 1)$ -систему линейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} \beta_0 + x_{11}\beta_1 + x_{12}\beta_2 + \dots + x_{1n}\beta_n &= y_1, \\ \beta_0 + x_{21}\beta_1 + x_{22}\beta_2 + \dots + x_{2n}\beta_n &= y_2, \\ \vdots & \\ \beta_0 + x_{m1}\beta_1 + x_{m2}\beta_2 + \dots + x_{mn}\beta_n &= y_m, \end{aligned} \quad (4)$$

или (кратко)

$$X\beta = y, \quad (5)$$

где $X = (x_{ij})$ — интервальная $m \times (n + 1)$ -матрица с первым столбцом из единиц; $y = (y_i)$ — интервальный m -вектор и $\beta = (\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n)^T$ — вектор $n + 1$ неизвестных. Аналогично обычному неинтервальному случаю оценивание параметров восстанавливаемой зависимости можно считать «решением» этой интервальной системы уравнений.

В идеале график восстанавливаемой зависимости должен проходить через все «точки данных», которые теперь являются брусом в пространстве R^{n+1} . Обычно их называют «брусами неопределенности замеров». В этом контексте естественно представляется следующее.

Определение 1. Набор параметров $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n$ рассматриваемой линейной зависимости слабо согласуется (или просто согласуется) с интервальными экспериментальными данными $(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}, y_i)$, $i = 1, 2, \dots, m$, если для каждого наблюдения i в пределах измеренных интервалов найдутся такие значения $x_{i1} \in x_{i1}$, $x_{i2} \in x_{i2}$, ..., $x_{in} \in x_{in}$ и $y_i \in y_i$, что

$$\beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_n x_{in} = y_i.$$

В соответствии с этим определением прохождение графика конструируемой зависимости через «точку» данных, ставшую брусом, понимается просто как ее непустое пересечение с этим брусом (см. рис. 2).

С использованием формального языка логики предикатов определение множества наборов параметров $\beta = (\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n)^T$, которые со-

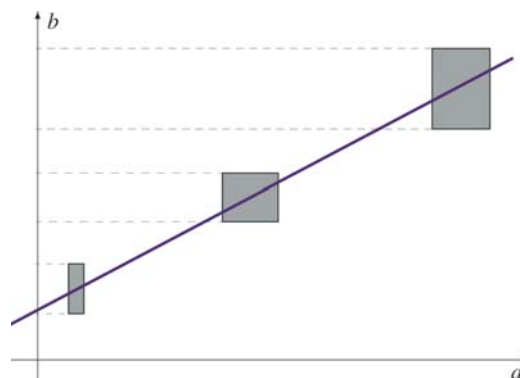


Рис. 3. Иллюстрация сильного согласования параметров линейной модели и интервальных данных измерений

Fig. 3. Illustration of strong compatibility between the linear model parameters and interval measurement data

гласуются с данными (3), выглядит следующим образом:

$$\{\beta \in R^{n+1} | (\exists X \in X)(\exists y \in y)(X\beta = y)\}.$$

В интервальном анализе оно называется объединенным множеством решений $E_{uni}(X, y)$ интервальной системы линейных алгебраических уравнений (4), (5) и неформально описывается как

$$E_{uni}(X, y) = \{\beta \in R^{n+1} | X\beta = y$$

для некоторых $X \in X$ и $y \in y\}$.

Но «раздувшиеся» точки-брусы данных приобретают уже дополнительную структуру, которой не было у исходных бесконечно малых точек. Они становятся прямыми декартовыми произведениями интервалов, имеющих разный содержательный смысл, которые отвечают входным (независимым) переменным и выходной (зависимой) переменной. Как следствие, различные грани бруса неопределенности замера имеют разное значение (на рис. 2 это вертикальные и горизонтальные стороны прямоугольников), а задача восстановления зависимостей по неточным данным приобретает новый смысл. Теперь важно знать, как именно график восстанавливаемой зависимости проходит через брусок неопределенности замера.

Если процесс измерения значений входа и выхода разорван во времени и разделен на этапы, когда выходы измеряются после фиксации значений входов, то более адекватно понимание «согласования», при котором ограничение на выходе должно выполняться равномерно при любых значениях входов. Эта ситуация описывается уже другим определением.

Определение 2. Набор параметров $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n$ рассматриваемой линейной зависимости сильно

согласуется с интервальными экспериментальными данными $(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}, y_i)$, $i = 1, 2, \dots, m$, если для каждого наблюдения i для любых значений $x_{i1} \in x_{i1}, x_{i2} \in x_{i2}, \dots, x_{in} \in x_{in}$ в пределах измеренных интервалов найдется такое $y_i \in y_i$, что

$$\beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_n x_{in} = y_i.$$

Это определение наглядно иллюстрирует рис. 3. Множество параметров зависимости (1), согласующихся с данными задачи в смысле определения 2, на формальном языке описывается следующим образом:

$$\{\beta \in R^{n+1} \mid (\forall X \in \mathbf{X})(\forall y \in \mathbf{y})(X\beta = y)\}.$$

В интервальном анализе это множество называется допусковым множеством решений $\Xi_{tol}(\mathbf{X}, \mathbf{y})$ интервальной линейной системы уравнений (4), (5), так как исторически оно возникло из решения практических задач, в которых фигурируют некоторые «допуски» на параметры объекта [4, 29]. Неформально

$$\Xi_{tol}(\mathbf{X}, \mathbf{y}) = \{\beta \in R^{n+1} \mid \text{для любой } X \in \mathbf{X} \text{ выполнено } X\beta \in \mathbf{y}\}.$$

Задачу восстановления зависимостей по неточным данным будем решать по следующей общей схеме:

1) вводим количественную «меру согласования» (слабого или сильного) параметров зависимости и интервальных данных;

2) находим точку максимума этой меры и берем ее в качестве оценки параметров.

Ясно, что при достаточно разумном выборе «меры согласования» оценка параметров по данному способу всегда будет получена. Но совершенно необязательно, что реальное согласование полученных параметров и данных в самом деле будет иметь место. Иными словами, как и в традиционном неинтервальном случае, иногда может не существовать набора параметров, согласующихся с данными, т.е. линии, проходящей через все брусы неопределенности замеров в нужном нам смысле, обычном или сильном.

Основной вопрос, возникающий в связи с намеченным планом, состоит в том, какой взять количественную меру сильного согласования/несогласования параметров и данных?

Существуют естественные требования, которым эта мера должна удовлетворять. В процессе решения могут возникнуть две качественно отличные друг от друга ситуации, когда множество решений пусто и когда оно непусто. Выявление этого отличия можно возложить на нашу меру согласования/несогласования. При непустом множестве решений она должна быть положительной или по крайней мере неотрицательной для

точек из этого множества, на которых согласование в самом деле достигается. Для точек вне множества решений, на которых согласования нет, она может быть отрицательной. Таким образом, знак величины этой меры будет служить признаком пустоты или непустоты множества решений. Кроме того, в случае непустого множества решений для точек его границы мера согласования должна быть не больше, чем для точек из его внутренности. Далее подробно рассмотрим сильное согласование параметров линейной зависимости и интервальных данных.

Интервальные системы линейных уравнений

При решении задачи восстановления линейной зависимости по данным с интервальной неопределенностью возникает интервальная система (4), (5) линейных алгебраических уравнений

$$\beta_0 + x_{11}\beta_1 + x_{12}\beta_2 + \dots + x_{1n}\beta_n = y_1,$$

$$\beta_0 + x_{21}\beta_1 + x_{22}\beta_2 + \dots + x_{2n}\beta_n = y_2,$$

...

$$\beta_0 + x_{m1}\beta_1 + x_{m2}\beta_2 + \dots + x_{mn}\beta_n = y_m,$$

или (кратко)

$$X\beta = y,$$

где $X = (x_{ij})$ — интервальная $m \times (n+1)$ -матрица и $y = (y_i)$ — интервальный m -вектор. Это формальная запись, обозначающая семейство точечных линейных систем $X\beta = y$ той же структуры, что и интервальная система, с $X \in \mathbf{X}$ и $y \in \mathbf{y}$. Каждая система линейных алгебраических уравнений $X\beta = y$, матрица которой X взята из интервальной матрицы $\mathbf{X}$, а правая часть y из $\mathbf{y}$, может иметь решения, которые во многих ситуациях имеет смысл рассматривать совместно, единой совокупностью, т.е. объединив их. На этом пути мы получаем так называемое объединенное множество решений

$$\Xi_{uni}(\mathbf{X}, \mathbf{y}) = \{\beta \in R^{n+1} \mid \text{существуют}$$

$$\text{такие } X \in \mathbf{X} \text{ и } y \in \mathbf{y}, \text{ что } X\beta = y\}$$

(англоязычный термин — united solution set). Оно формализует, по-видимому, наиболее простое и естественное понимание «решения» интервальной системы уравнений. Этому множеству и различным способам его нахождения и оценивания посвящено огромное количество работ (см., в частности, [1, 3, 4, 14, 18, 19, 22, 25]).

Сильное согласование параметров и данных диктует другое понимание решений интервальной системы уравнений. Ему соответствует так называемое допусковое множество решений ин-

тервальной линейной системы уравнений — множество

$$\Xi_{tol}(\mathbf{X}, \mathbf{y}) = \{\beta \in \mathbb{R}^{n+1} \mid \text{для любой}$$

$$\mathbf{X} \in \mathbf{X} \text{ справедливо } \mathbf{X}\beta \in \mathbf{y}\}$$

(англоязычный термин — *tolerable solution set*). Это множество всевозможных векторов β , для которых произведение $\mathbf{X}\beta$ попадает в интервалы правых частей $\mathbf{y}$ при любых $\mathbf{X} \in \mathbf{X}$. Допусковое множество решений может оказаться пустым, если интервалы правой части «слишком узки» в сравнении с интервалами элементов матрицы. Тогда произведение $\mathbf{X}\beta$ получает «большой размах», который может не уместиться в «коридорах» правых частей системы.

Нетрудно понять, что всегда $\Xi_{tol}(\mathbf{X}, \mathbf{y}) \in \Xi_{uni}(\mathbf{X}, \mathbf{y})$, т.е. допустовое множество решений является подмножеством объединенного множества решений. В терминах задачи восстановления зависимостей это означает, что если имеет место сильное согласование параметров и данных, то тем более справедливо обычное согласование.

Существует несколько результатов, дающих аналитические описания допустового множества решений для интервальных линейных систем. В частности, теорема И. Рона [4, 30] представляет допустовое множество решений в виде решения системы линейных алгебраических неравенств. Поскольку задача решения таких систем имеет полиномиальную сложность (см., например [31]), то из теоремы И. Рона следует, что в общем случае распознавание пустоты/непустоты допустового множества решений и отыскание точки из него также могут выполняться за полиномиальное от размеров задачи время. Для этого особенно удобны развитые методы линейного программирования и реализующие их готовые пакеты программ и процедуры.

Чрезвычайно важным для понимания свойств сильного согласования параметров и интервальных данных в задаче восстановления линейной зависимости является следующий результат И. А. Шарой [32, 33]¹.

Критерий неограниченности допустового множества решений. Непустое допустовое множество решений интервальной системы линейных алгебраических уравнений неограниченно тогда и только тогда, когда в матрице системы есть линейно зависимые неинтервальные столбцы.

Напомним, что множество векторов линейного пространства называется линейно зависимым, если существуют такие скаляры, не все равные нулю, что линейная комбинация векторов с этими скалярами равна нулевому вектору. Приведенный критерий ограниченности показывает, что допустовое множество решений неограничено лишь в исключительных случаях, которые заведомо не выполняются, если входные переменные имеют существенные интервальные неопределенности. Это следует из того, что при сложении интервалов их ширина не уменьшается (см. следующий раздел), и потому нетривиальная линейная комбинация невырожденных интервалов никогда не сможет занулиться.

Метод распознающего функционала

Кратко изложим известные результаты о допустовом множестве решений, опубликованные ранее, в частности, в [4, 29]. Далее понадобится классическая интервальная арифметика $\mathbb{IR}$ — алгебраическая система, образованная интервалами $\mathbf{x} = [\inf \mathbf{x}, \sup \mathbf{x}]$ вещественной оси $\mathbb{R}$ так, что для любой арифметической операции «*» из множества $\{+, -, \cdot, /\}$ результат операции между интервалами определяется «по представителям», т.е. как

$$\mathbf{x} * \mathbf{y} = \{x * y \mid x \in \mathbf{x}, y \in \mathbf{y}\}.$$

Развернутые конструктивные формулы для арифметических операций выглядят следующим образом:

$$\mathbf{x} + \mathbf{y} = [\inf \mathbf{x} + \inf \mathbf{y}, \sup \mathbf{x} + \sup \mathbf{y}],$$

$$\mathbf{x} - \mathbf{y} = [\inf \mathbf{x} - \sup \mathbf{y}, \sup \mathbf{x} - \inf \mathbf{y}],$$

$$\mathbf{x} * \mathbf{y} = [\min S, \max S],$$

где $S = \{\inf \mathbf{x} * \inf \mathbf{y}, \inf \mathbf{x} * \sup \mathbf{y}, \sup \mathbf{x} * \inf \mathbf{y}, \sup \mathbf{x} * \sup \mathbf{y}\}$,

$$\mathbf{x}/\mathbf{y} = \mathbf{x} * [1/\sup \mathbf{y}, 1/\inf \mathbf{y}] \text{ при } 0 \notin \mathbf{y}.$$

Отправной точкой дальнейших построений является следующий результат: для интервальной $m \times (n+1)$ -системы линейных алгебраических уравнений $\mathbf{X}\beta = \mathbf{y}$ точка $\beta \in \mathbb{R}^{n+1}$ принадлежит допустовому множеству решений $\Xi_{tol}(\mathbf{X}, \mathbf{y})$ тогда и только тогда, когда

$$\mathbf{X} \cdot \beta \in \mathbf{y}, \quad (6)$$

где « $\cdot$ » — интервальное матричное умножение. Справедливость этого описания следует из свойств интервального матрично-векторного умножения и определения допустового множества решений (см. [4, 29]). Преобразуем включение (6)

¹ В работе [32] для наименования допустового множества решений интервальных систем уравнений используется устаревший термин «допустимое множество решений».

в другую форму. Прежде всего перепишем (6) в виде равносильной системы покомпонентных интервальных включений. По определению

$$(X \cdot \beta)_i = \sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j, \quad i = 1, 2, \dots, m,$$

где удобно считать, что самый первый столбец матрицы X , составленный из единиц, имеет нулевой номер. Тогда вместо (6) можно написать

$$\sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j \in y_i, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (7)$$

Обозначим

$$\text{mid } y_i = \frac{1}{2}(\sup y_i - \inf y_i) \text{ — середина интервала } y_i,$$

$$\text{rad } y_i = \frac{1}{2}(\inf y_i + \sup y_i) \text{ — радиус интервала } y_i.$$

Представим правые части включений (7) в виде сумм средних точек и уравновешенных интервалов $[-\text{rad } y_i, \text{rad } y_i]$:

$$\sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j \in \text{mid } y_i + [-\text{rad } y_i, \text{rad } y_i], \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

Добавляя теперь к обеим частям включений по $(-\text{mid } y_i)$, получим

$$\sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j - \text{mid } y_i \in [-\text{rad } y_i, \text{rad } y_i], \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

Но включение интервала в уравновешенный интервал $[-\text{rad } y_i, \text{rad } y_i]$ можно эквивалентным образом записать как неравенство

$$\left| \text{mid } y_i - \sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j \right| \leq \text{rad } y_i, \quad i = 1, 2, \dots, m,$$

что равносильно

$$\text{rad } y_i - \left| \text{mid } y_i - \sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j \right| \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

Поэтому в целом

$$X \cdot \beta \in y \Leftrightarrow \text{rad } y_i - \left| \text{mid } y_i - \sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j \right| \geq 0,$$

$i = 1, 2, \dots, m$.

Наконец, с помощью операции минимума можно свернуть по i конъюнкцию неравенств в

правой части полученной логической эквивалентности:

$$X \cdot \beta \in y \Leftrightarrow \min_{1 \leq i \leq m} \left\{ \text{rad } y_i - \left| \text{mid } y_i - \sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j \right| \right\} \geq 0.$$

Мы пришли к следующему результату:

Теорема. Пусть X — интервальная $m \times (n + 1)$ -матрица, y — интервальный m -вектор. Тогда выражением

$$\text{Tol}(\beta, X, y) = \min_{1 \leq i \leq m} \left\{ \text{rad } y_i - \left| \text{mid } y_i - \sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j \right| \right\}$$

задается отображение $\text{Tol}: R^{n+1} \times IR^m \times (n+1) \times IR^m \rightarrow R$ такое, что принадлежность точки $\beta \in R^{n+1}$ допусковому множеству решений $\Xi_{\text{tol}}(X, y)$ интервальной линейной системы уравнений $X\beta = y$ равносильна неотрицательности Tol в точке β , т.е.

$$\beta \in \Xi_{\text{tol}}(X, y) \Leftrightarrow \text{Tol}(\beta, X, y) \geq 0.$$

Таким образом, допусковое множество решений $\Xi_{\text{tol}}(X, y)$ интервальной линейной системы является множеством уровня

$$\{\beta \in R^{n+1} \mid \text{Tol}(\beta, X, y) \geq 0\}$$

отображения Tol . Будем называть это отображение «распознающим функционалом» допускового множества решений, так как его областью значений является числовое множество R , т.е. вещественная ось, а посредством знака своих значений Tol «распознает» принадлежность точки множеству $\Xi_{\text{tol}}(X, y)$.

Конспективно изложим свойства распознающего функционала. Их подробные доказательства можно найти в [4, 29].

Прежде всего, функционал Tol непрерывен по всем своим переменным. Функционал Tol — вогнутый по β всюду в R^{n+1} и, как следствие, унимодальный. Функционал $\text{Tol}(\beta, X, y)$ — полиэдральный, т.е. его подграфик — полиэдральное множество, а график составлен из кусков гиперплоскостей (рис. 4). Наконец, $\text{Tol}(\beta, X, y)$ достигает конечного максимума на всем пространстве R^{n+1} .

Если $\text{Tol}(\beta, X, y) > 0$, то β — точка топологической внутренней $\text{int } \Xi_{\text{tol}}(X, y)$ допускового множества решений. Поясним, что точка топологической внутренней — это точка множества, принадлежащая ему вместе с некоторым шаром (относительно какой-то нормы), имеющим центр в этой точке. Следовательно, точки из внутренней множества остаются принадлежащими этому множеству даже при их малых «шевелениях», что

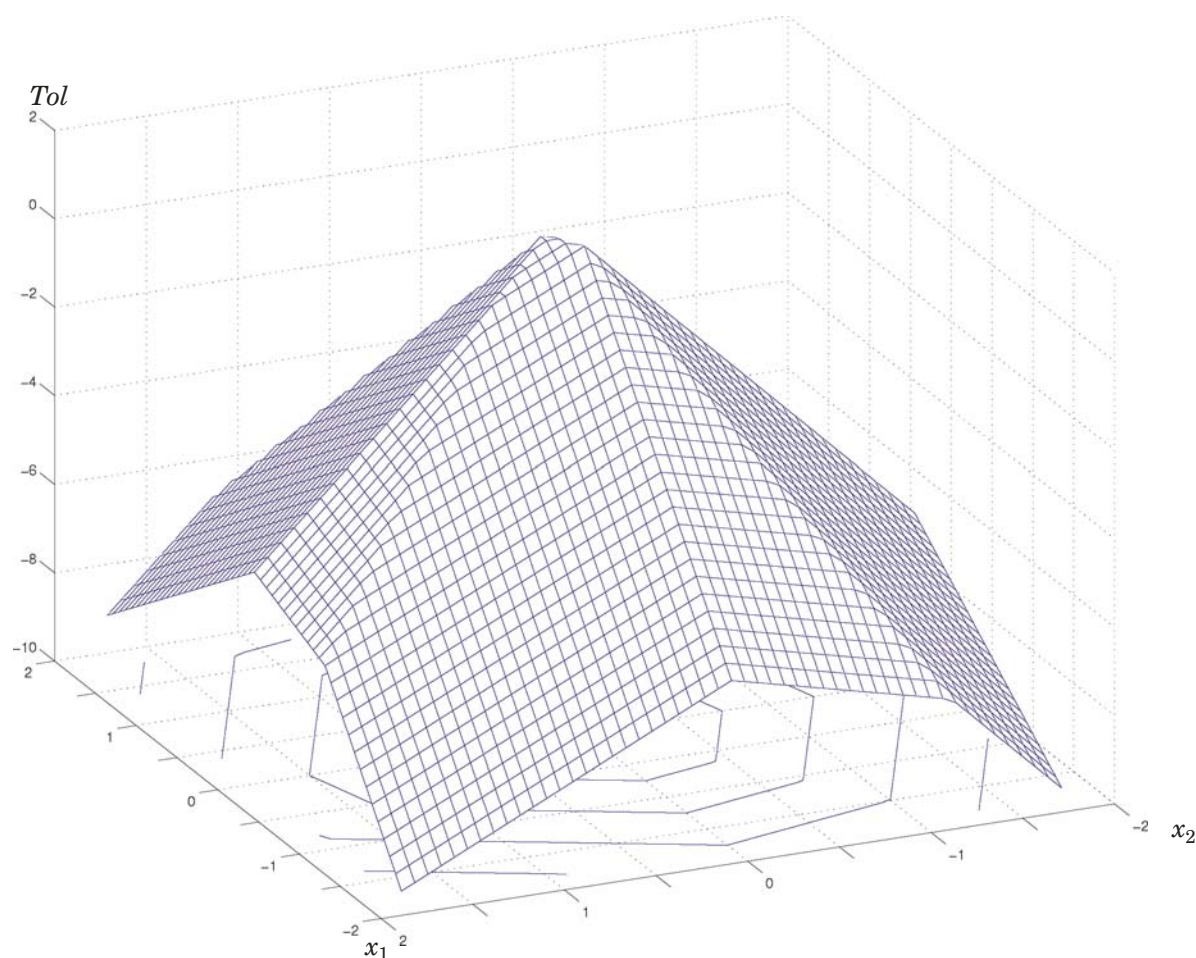


Рис. 4. Типичный график распознающего функционала допустового множества решений

Fig. 4. A typical graph of the recognizing functional for a tolerable solution set

нередко важно для практики. При определенных необременительных условиях на интервальную систему $\mathbf{X}\beta = \mathbf{y}$ верно и обратное, т.е. из принадлежности $\beta \in \text{int } \Xi_{tol}(\mathbf{X}, \mathbf{y})$ следует строгое неравенство $\text{Tol}(\beta, \mathbf{X}, \mathbf{y}) > 0$ [4, 29].

Как следствие сформулированных результатов, с помощью распознающего функционала можно выполнить исследование непустоты/пустоты допустового множества решений интервальной системы линейных алгебраических уравнений $\mathbf{X}\beta = \mathbf{y}$ по следующей схеме. Решаем задачу безусловной максимизации распознающего функционала $\text{Tol}(\beta, \mathbf{X}, \mathbf{y})$. Пусть найденный максимум достигается в точке $\beta \in \mathbb{R}^{n+1}$ и равен

$$U = \max_{\beta \in \mathbb{R}^{n+1}} \text{Tol}(\beta, \mathbf{X}, \mathbf{y}).$$

Тогда:

если $U \geq 0$, то $\tau \in \Xi_{tol}(\mathbf{X}, \mathbf{y}) \in \emptyset$, т.е. допустовое множество решений системы $\mathbf{X}\beta = \mathbf{y}$ непусто и τ лежит в нем;

если $U > 0$, то $\tau \in \text{int } \Xi_{tol}(\mathbf{X}, \mathbf{y}) \in \emptyset$, и принадлежность точки τ допустовому множеству решений устойчива к малым возмущениям $\mathbf{X}$ и $\mathbf{y}$;

если $U < 0$, то $\Xi_{tol}(\mathbf{X}, \mathbf{y}) = \emptyset$, т.е. допустовое множество решений интервальной системы линейных уравнений $\mathbf{X}\beta = \mathbf{y}$ пусто.

Сама величина $U = \max \text{Tol}$ может служить количественной мерой «запаса разрешимости» задачи (при $U \geq 0$) или же ее «дефицита разрешимости» (при $U < 0$).

Метод максимума согласования: «сильная версия»

Результаты предшествующего раздела можно положить в основу подхода к решению задачи восстановления линейной зависимости по неточным данным, которое удовлетворяет требованию сильной согласованности данных и параметров.

В соответствии с планом, намеченным в конце первого раздела, необходимо ввести «меру сильного согласования / несогласования» параметров и данных. Напомним, что при непустом допустовом множестве решений она должна быть положительной для точек из этого множества, на которых «сильное согласование» в самом деле достигается. Для точек вне допустового множест-

ва решений, на которых «сильного согласования» нет, она может быть отрицательной. Таким образом, на роль меры согласования очень подходит распознающий функционал Tol. В частности, Tol различает точки границы и внутренности допускового множества решений.

Мы приходим к методу оценивания параметров линейной зависимости по неточным данным, который будем называть методом максимума согласования.

Оценкой параметров берем точку, в которой достигается наибольшее значение распознающего функционала Tol. Следствие теории предшествующего раздела:

если $\max \text{Tol} \geq 0$, то найденная точка лежит во множестве параметров, сильно согласующихся с данными;

если $\max \text{Tol} < 0$, то не существует параметров, сильно согласующихся с данными, но найденная точка минимизирует «несогласованность» параметров и данных.

Содержательная интерпретация метода максимума согласования в случае непустого множества решений $\Xi_{\text{tol}}(\mathbf{X}, \mathbf{y})$ может быть, например, такой: оценка параметров, т.е. аргумент, на котором достигается $\max \text{Tol}$, — это последняя точка, которая остается в непустом допусковом множестве решений при равномерном сужении вектора правой части относительно его середины [4, 29].

Отметим также, что для случая точечных данных сильная версия метода максимума согласования (так же, как и обычная «слабая») совпадает с так называемым чебышевским сглаживанием данных, которое давно и успешно применяется при обработке данных (см., например, [34]). В самом деле, если матрица входных данных $\mathbf{X}$ и вектор выходных данных $\mathbf{y}$ — точечные (неинтервальные), т.е. $\mathbf{X} = \mathbf{X} = (x_{ij})$ и $\mathbf{y} = \mathbf{y} = (y_i)$, то для всех индексов i, j

$$\text{rad } \mathbf{y}_i = 0, \text{ mid } \mathbf{y}_i = y_i, \mathbf{x}_{ij} = x_{ij}.$$

Распознающий функционал допускового множества решений принимает при этом вид

$$\begin{aligned} \text{Tol}(\beta, \mathbf{X}, \mathbf{y}) &= \min_{1 \leq i \leq m} \left\{ \left| y_i - \sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j \right| \right\} = \\ &= -\max_{1 \leq i \leq m} \left| y_i - \sum_{j=0}^n x_{ij} \beta_j \right| = \\ &= -\max_{1 \leq i \leq m} |(X\beta)_i - y_i| = \|X\beta - \mathbf{y}\|_{\infty}. \end{aligned}$$

Здесь посредством $\|\cdot\|_{\infty}$ обозначается чебышевская норма (∞ -норма) вектора в конечномерном

пространстве $\mathbb{R}^m$, которая определяется как

$$\|z\|_{\infty} = \max_{1 \leq i \leq m} |z_i|.$$

Тогда

$$\max_{\beta \in \mathbb{R}^{n+1}} \text{Tol}(\beta) = \max_{\beta \in \mathbb{R}^{n+1}} (-\|X\beta - \mathbf{y}\|_{\infty}) = -\min_{\beta \in \mathbb{R}^{n+1}} \|X\beta - \mathbf{y}\|_{\infty},$$

поскольку $\max(-f(\beta)) = -\min f(\beta)$. Таким образом, максимизация распознающего функционала равносильна в этом случае минимизации чебышевской нормы невязки решения.

Обсуждение

Каковы преимущества метода максимума согласования в представленной нами сильной версии? Прежде всего, это полиномиальная сложность вычислительных алгоритмов, которые обеспечивают нахождение оценки. Напомним, что в слабой версии метода максимума согласования распознавание пустоты/непустоты и оценивание объединенного множества решений являются NP-трудными задачами, которые требуют для своего решения в общем случае экспоненциально сложных алгоритмов [4].

Другим важным преимуществом сильной версии метода максимума согласования является робастность оценок, понимаемая как их устойчивость к возмущениям в данных. Она вытекает из того факта, что допусковое множество решений интервальных систем линейных алгебраических уравнений является наиболее устойчивым из всех множеств решений и переход к нему имеет регуляризующий эффект [35].

Еще одно преимущество «сильного» метода максимума согласования, тесно связанное с предыдущим, — конечная вариабельность (изменчивость) оценок, получаемых с его помощью. Критерий И. А. Шарой неограниченности допускового множества решений [32, 33] имеет своим следствием то обстоятельство, что множество параметров, удовлетворяющих условию сильного согласования, почти всегда оказывается ограниченным. Если для независимых (предикторных) переменных данные существенно интервальные, то эта ограниченность имеет место даже тогда, когда составленная из них матрица имеет неполный ранг и когда измерений меньше, чем неизвестных параметров. Отмеченное свойство иллюстрирует пример, приведенный в следующем разделе.

Наконец, восстановление зависимостей по интервальным данным с помощью сильной версии максимума согласования лишь частично подвержено так называемому «парадоксу Е. З. Демиденко», сформулированному в [36]. Его суть может быть кратко и емко выражена фразой «чем лучше, тем хуже». Дело в том, что присутст-

вие неопределенности в данных является нежелательным явлением, которое искажает истинную картину реальности, а потому уменьшение этой неопределенности, т.е. сужение интервалов данных, является позитивным фактом, который, казалось бы, должен приветствоваться и приводить к лучшему решению задачи восстановления зависимостей. Но при более узких интервалах исходных данных объединенное множество решений интервальной системы уравнений также сужается и может вообще сделаться пустым. Выбирать из него параметры становится труднее, чем для широких исходных данных задачи. Иными словами, чем выше точность исходных данных и меньше их интервальная неопределенность, тем хуже условия для оценивания параметров. И наоборот, чем шире интервальные неопределенности, чем меньше знаем о точных значениях измеряемых величин, тем лучше для процесса оценивания параметров и тем более богатый набор результатов можно получить. Именно так обстоит дело для слабой версии метода максимума согласования и многих других методов восстановления зависимостей по интервальным данным, которые явно или неявно основываются на слабом согласовании параметров и данных и, как следствие, на использовании объединенного множества решений.

Анализ «парадокса Е. З. Демиденко» и способов его преодоления можно найти в работах [18, 19]. Но для сильного согласования параметров и данных ситуация меняется. Чем шире интервалы данных по входным (предикторным) переменным восстанавливаемой зависимости, тем меньше допустимое множество решений и тем труднее выбирать из него подходящие параметры! Для интервалов выходных (критериальных) переменных все остается по-прежнему. Но в целом поведение оценок сильного согласования является парадоксальным «по Демиденко» лишь частично.

Реализация

Развитая в предшествующих разделах теория будет практичной и реально полезной лишь в том случае, когда в нашем распоряжении имеются эффективные методы для нахождения величины $\max \text{Tol}$, т.е. максимума распознающего функционала допустимого множества решений. Свойства распознающего функционала рассмотрены выше, и они являются достаточно благоприятными для применения эффективных численных методов оптимизации.

В общем случае задача вычисления $\max \text{Tol}$ — это задача безусловной максимизации вогнутой негладкой целевой функции. Ее решение может опираться на методы негладкой вы-

пуклой оптимизации, интенсивно развиваемые уже в течение нескольких десятков лет различными научными школами у нас в стране и за рубежом. Автор, в частности, давно и успешно использует результаты работ Н. З. Шора и его сотрудников из Института кибернетики НАН Украины (см., в частности, [37, 38]).

Более десятилетия автором свободно распространяется программа `tolsolvty`, которую можно загрузить с веб-сайта «Интервальный анализ и его приложения» — <http://www.nsc.ru/interval> (раздел «Программное обеспечение» и далее «Некоторые интервальные программы для Scilab» или «Некоторые интервальные программы для MATLAB»). Программа предназначена для численного нахождения безусловного максимума распознающего функционала Tol и использует в качестве основы алгоритм `ralgb5`, созданный П. И. Стецюком (ему посвящена статья [38]). Фактически, `tolsolvty` — очень хорошая и проверенная временем реализация метода максимума согласования в сильном смысле, которую можно рекомендовать для решения практических задач.

Сравнительно недавно появилась возможность использовать для нахождения максимума распознающего функционала Tol методы отделяющих плоскостей, предложенные Е. А. Нурминским [39] и развитые далее Е. А. Воронцовой [40]. На веб-сайте «Интервальный анализ и его приложения» выложена свободная программа `tolspaclip`, реализующая метод отделяющих плоскостей с дополнительным отсечением, предназначенная для тех же целей, что и `tolsolvty`. Методы отсекающих плоскостей хорошо работают при размерностях пространства параметров до нескольких тысяч.

Пример

Рассмотрим в качестве примера восстановление линейной зависимости

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3, \quad (8)$$

по интервальным данным двух измерений, приведенным ниже:

x_1	x_2	x_3	y
[98, 100]	[97, 99]	[96, 98]	[190, 210]
[99, 101]	[98, 100]	[97, 99]	[200, 220]

Отметим, что в этих данных брусы неопределенности двух замеров существенно «налегают» друг на друга: их пересечением является брус с непустой внутренностью, размеры которого сравнимы с размерами исходных брусков данных.

Для определения параметров зависимости (8) приходим к интервальной системе линейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} [98, 100]\beta_1 + [97, 99]\beta_2 + [96, 98]\beta_3 &= [190, 210] \\ [99, 101]\beta_1 + [98, 100]\beta_2 + [97, 99]\beta_3 &= [200, 220], \end{aligned} \quad (9)$$

которая является недоопределенной. Более того, интервальная матрица системы содержит матрицу неполного ранга 1

$$\begin{pmatrix} 98 & 98 & 98 \\ 99 & 99 & 99 \end{pmatrix}$$

Объединенное множество решений системы (9) является неограниченным, так что восстановление зависимости на основе обычного понятия согласования (Определение 1) представляется затруднительным. Тем не менее и в этих неблагоприятных условиях допустимое множество решений интервальной системы уравнений непусто и ограничено (см. критерий И. А. Шарой).

Нахождение максимума распознающего функционала этой системы с помощью программы *tolsolvy* дает значение $\max \text{Tol} = 3,9698$, которое достигается в точке

$$\arg \max \text{Tol} = (2,0603, 3 \cdot 10^{-6}, 2,1 \cdot 10^{-6}).$$

Ее можно взять в качестве оценки коэффициентов.

Полученный ответ приводит к гипотезе о том, что значимым в восстанавливаемой зависимости является только первый коэффициент β_1 , тогда как β_2 и β_3 , будучи почти нулевыми, на исследуемую зависимость никак не влияют. Для исследования этого вопроса нужно предпринять более детальное оценивание допустимого множества решений с помощью методов, описанных, к примеру, в [4, 29].

Внутренние оценки допустимого множества решений системы (7) оказываются малыми по размерам интервалами, тогда как его внешние оценки — интервалы примерно $[-2, 4]$ по каждой из трех координат. Это свидетельствует о значительной протяженности множества решений, которое в целом является тонкой «пластинкой» со значительными размерами. Получается, что гипотеза о «незначимости» коэффициентов β_2 и β_3 не может быть решена чисто математическими средствами и для своего подтверждения или опровержения требует дополнительных содержательных соображений.

Итоги и выводы

В задачах восстановления зависимостей по данным с интервальной неопределенностью следует различать возможные способы согласования

интервальных данных с параметрами конструируемой зависимости. В частности, необходимо ввести понятия сильного и слабого согласования данных и параметров, которые соответствуют различной роли входных (предикторных) переменных и выходных (критериальных) переменных в процессе измерения.

Рассмотренный в работе метод максимума согласования — перспективный метод восстановления зависимостей для данных с интервальными неопределенностями и неточностями, основанный на максимизации распознающего функционала множества решений задачи. Он является обобщением метода чебышевского сглаживания данных и может служить хорошей альтернативой традиционным методам регрессионного анализа, использующим теоретико-вероятностные модели ошибок (в частности, популярному методу наименьших квадратов). В работе рассмотрена модификация метода максимума согласования для случая, когда параметры зависимости и данные должны удовлетворять условию сильного согласования. Показаны ее преимущества перед «слабой версией» и некоторыми другими методами восстановления зависимостей по интервальным данным. Наконец, даны рекомендации по практической реализации предложенных подходов.

Благодарности

Автор благодарен сотрудникам ВНИИМ им. Д. И. Менделеева докт. техн. наук А. Г. Чуновкиной и А. А. Королевой за полезные обсуждения и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жолен Л., Кифер М., Дидри О., Вальтер Э. Прикладной интервальный анализ. — Москва – Ижевск: Издательство «РХД», 2007. — 468 с.
2. Интервальный анализ и его приложения. — Тематический веб-сайт, <http://www.nsc.ru/interval>.
3. Moore R. E., Kearfott R. B., Cloud M. J. Introduction to Interval Analysis. — Philadelphia: SIAM, 2009. — 223 p.
4. Шарый С. П. Конечномерный интервальный анализ. — Новосибирск: Институт вычислительных технологий СО РАН, 2019. — 631 с. Электронная книга, доступная на <http://www.nsc.ru/interval/InteBooks>.
5. Kearfott R. B., Nakao M., Neumaier A., Rump S., Shary S. P., van Hentenryck P. Standardized notation in interval analysis / Вычислительные Технологии. 2010. Т. 15. № 1. С. 7 – 13.
6. Канторович Л. В. О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений / Сибирский математический журнал. 1962. Т. 3. № 5. С. 701 – 709.
7. Воцинин А. П., Бочков А. Ф., Сотиров Г. Р. Метод анализа данных при интервальной нестатистической ошибке / Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 7. С. 76 – 81.
8. Воцинин А. П. Интервальный анализ данных: развитие и перспективы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 1. С. 118 – 126.

9. Скибицкий Н. В. Построение прямых и обратных статических характеристик объектов по интервальным данным / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. I. С. 87 – 93.
10. Суханов В. А. Исследование эмпирических зависимостей: нестатистический подход. — Барнаул: Издательство Алтайского университета, 2007. — 290 с.
11. Оскорбин Н. М., Максимов А. В., Жилин С. И. Построение и анализ эмпирических зависимостей методом центра неопределенностей / Известия Алтайского государственного университета. 1998. № 1. С. 37 – 40.
12. Zhilin S. I. On fitting empirical data under interval error / Reliable Computing. 2005. Vol. 11. P. 433 – 442. DOI: 10.1007/s11155-005-0050-3.
13. Спивак С. И., Кантор О. Г., Юнусова Д. С. Идентификация и информативность моделей количественного анализа многокомпонентных смесей / Журнал Средневолжского математического общества. 2016. Т. 18. № 3. С. 153 – 163.
14. Поляк Б. Т., Назин С. А. Оценивание параметров в линейных многомерных системах с интервальной неопределенностью / Проблемы управления и информатики. 2006. № 1, 2. С. 103 – 115.
15. Кумков С. И. Обработка экспериментальных данных ионной проводимости расплавленного электролита методами интервального анализа / Расплавы. 2010. № 3. С. 79 – 89.
16. Померанцев А. Л., Родионова О. Е. Построение многомерной градуировки методом простого интервального оценивания / Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. № 10. С. 1032 – 1047.
17. Подружко А. А., Подружко А. С. Интервальное представление полиномиальных регрессий. — М.: Эдиториал УРСС, 2003. — 47 с.
18. Шарый С. П. Разрешимость интервальных линейных уравнений и анализ данных с неопределенностями / Автоматика и Телемеханика. 2012. № 2. С. 111 – 125.
19. Шарый С. П., Шарая И. А. Распознавание разрешимости интервальных уравнений и его приложения к анализу данных / Вычислительные технологии. 2013. Т. 18. № 3. С. 80 – 109.
20. Шарый С. П. Сильная согласованность в задачах восстановления зависимостей по интервальным данным / Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2017. Т. 9. № 1. С. 39 – 48.
21. Шарый С. П. Сильная согласованность в задаче восстановления зависимостей при интервальной неопределенности данных / Вычислительные технологии. 2017. Т. 22. № 2. С. 150 – 172.
22. Шарый С. П. Метод максимума согласования для восстановления зависимостей по данным с интервальной неопределенностью / Известия РАН. Теория и системы управления. 2017. № 6. С. 3 – 19.
23. Schweppe F. C. Recursive state estimation: unknown but bounded errors and system inputs / IEEE Trans. on Automatic Control. 1968. AC-13. P. 22 – 28.
24. Combettes P. L. Foundations of set-theoretic estimation / Proc. IEEE. 1993. Vol. 81. N 2. P. 182 – 208.
25. Milanese M., Norton J., Piet-Lahanier H., Walter E., eds. Bounding Approaches to System Identification. — New York: Plenum Press, 1996. — 567 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-9545-5.
26. Лемешко Б. Ю., Постовалов С. Н. О решении задач статистического анализа интервальных наблюдений / Вычислительные технологии. 1997. Т. 2. № 1. С. 28 – 36.
27. Орлов А. И., Луценко Е. В. Системная нечеткая интервальная математика. — Краснодар: Издательство КубГАУ, 2014. — 600 с.
28. Орлов А. И. Статистика интервальных данных (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 3. С. 61 – 69.
29. Шарый С. П. Решение интервальной линейной задачи о допусках / Автоматика и телемеханика. 2004. № 7. С. 147 – 162.
30. Rohn J. Inner solutions of linear interval systems / Interval Mathematics 1985 / K. Nickel, ed. Lecture Notes in Computer Science 212. — Berlin: Springer, 1986. P. 157 – 158.
31. Схрейвер А. Теория линейного и целочисленного программирования. Т. 1. — М.: Мир, 1991. — 360 с.
32. Шарая И. А. Ограничено ли допустимое множество решений интервальной системы? / Вычислительные технологии. 2004. Т. 9. № 3. С. 108 – 112.
33. Sharaya I. A. On unbounded tolerable solution sets / Reliable Computing. 2005. Vol. 11. N 5. P. 425 – 432. DOI: 10.1007/s11155-005-0049-9.
34. Рemez Е. Я. Основы численных методов чебышевского приближения. — Киев: Наукова думка, 1969. — 624 с.
35. Shary S. P. Interval regularization for imprecise linear algebraic equations. Статья, депонированная в репозитории arXiv.org 27 сентября 2018 года, номер arXiv: 1810.01481. — 21 с.
36. Демиденко Е. З. Комментарий II к статье А. П. Вощинина, А. Ф. Бочкова и Г. Р. Сотирова «Метод анализа данных при интервальной нестатистической ошибке» / Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 7. С. 83 – 84.
37. Шор Н. З., Журбенко Н. Г. Метод минимизации, использующий операцию растяжения пространства в направлении разности двух последовательных градиентов / Кибернетика. 1971. № 3. С. 51 – 59.
38. Стецюк П. И. Субградиентные методы ralgб5 и ralgб4 для минимизации овражных выпуклых функций / Вычислительные технологии. 2017. Т. 22. № 2. С. 127 – 149.
39. Nurminski E. A. Separating plane algorithms for convex optimization / Mathematical Programming. 1997. Vol. 76. P. 373 – 391. DOI: 10.1007/BF02614389.
40. Воронцова Е. А. Линейная задача о допусках для интервальной модели межотраслевого баланса / Вычислительные технологии. 2017. Т. 22. № 2. С. 67 – 84.

REFERENCES

1. Jaulin L., Kieffer M., Didrit O., Walter E. Applied Interval Analysis. — London, Springer, 2001. — 379 p. DOI: 10.1007/978-1-4471-0249-6.
2. Interval analysis and its applications. — A thematic web site, URL: <http://www.nsc.ru/interval> [in Russian].
3. Moore R. E., Kearfott R. B., Cloud M. J. Introduction to Interval Analysis. — Philadelphia: SIAM, 2009. — 223 p.
4. Shary S. P. Finite-dimensional Interval Analysis. — Novosibirsk: Institute of Computational Technologies SB RAS, 2019. — 631 p. An electronic book, accessible at <http://www.nsc.ru/interval/InteBooks> [in Russian].
5. Kearfott R. B., Nakao M., Neumaier A., Rump S., Shary S. P., van Hentenryck P. Standardized notation in interval analysis / Vychislit. Tekhnol. 2010. Vol. 15. B 1. P. 7 – 13.
6. Kantorovich L. V. On some new approaches to computational methods and observations processing / Sib. Matem. Zh. 1962. Vol. 3. N 5. P. 701 – 709 [in Russian].
7. Voshchinin A. P., Bochkov A. F., Sotirov G. R. A method of data analysis under interval non-statistical error / Zavod. Lab. 1990. Vol. 56. N 7. P. 76 – 81 [in Russian].
8. Voshchinin A. P. Interval data analysis: development and perspectives / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2002. Vol. 68. N 1. P. 118 – 126 [in Russian].
9. Skibitskiy 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 I. P. 87 – 93 [in Russian].
10. Sukhanov V. A. Study of Empirical Dependencies: Nonstatistical Approach. — Barnaul: Izd. Altai. Gos. Univ., 2007. — 290 p. [in Russian].
11. Oskorbin N. M., Maksimov A. V., Zhilin S. I. Construction and analysis of empirical dependencies by the method of uncertainty center / Izv. Altai. Gos. Univ. 1998. N 1. P. 37 – 40 [in Russian].
12. Zhilin S. I. On fitting empirical data under interval error / Reliable Computing. 2005. Vol. 11. P. 433 – 442. DOI: 10.1007/s11155-005-0050-3.
13. Spivak S. I., Kantor O. G., Yunusova D. S. Identification and informativity of models for quantitative analysis of multi-

- component mixtures / *Zh. Srednevolzh. Matem. Obsh.* 2016. Vol. 18. N 3. P. 153 – 163 [in Russian].
14. **Polyak B. T., Nazin S. A.** Estimation of parameters in linear multidimensional systems under interval uncertainty / *Journal of Automation and Information Sciences*. 2006. Vol. 38. N 2. P. 1 – 5.
 15. **Kumkov S. I.** Processing experimental data of ionic conduction of molten electrolyte by methods of interval analysis / *Rasplavy*. 2010. N 3. P. 79 – 89 [in Russian].
 16. **Pomerantsev A. L., Rodionova O. Ye.** Construction of a multivariate calibration by the simple interval calculation method / *Journal of Analytical Chemistry*. 2006. Vol. 61. N 10. P. 952 – 966. DOI: 10.1134/S1061934806100030.
 17. **Podrzhuk A. A., Podrzhuk A. S.** Interval Representation of Polynomial Regressions. — Moscow: Editorial URSS, 2003. — 47 p. [in Russian].
 18. **Shary S. P.** Solvability of interval linear equations and data analysis under uncertainty / *Automation and Remote Control*. 2012. Vol. 73. P. 310 – 322. DOI: 10.1134/S0005117912020099.
 19. **Shary S. P., Sharaya I. A.** Recognition of solvability of interval equations and its applications to data analysis / *Vychisl. Tekhnol.* 2013. Vol. 18. N 3. P. 80 – 109 [in Russian].
 20. **Shary S. P.** Strong compatability in data fitting problems based on interval data / *Vestn. Yuzhno-Ural. Gos. Univ. Ser. Matem. Mekh. Fiz.* 2017. Vol. 9. N 1. P. 39 – 48 [in Russian].
 21. **Shary S. P.** Strong compatibility in data fitting problem under interval uncertainty / *Vychisl. Tekhnol.* 2017. Vol. 22. N 2. P. 150 – 172 [in Russian].
 22. **Shary S. P.** Maximum compatibility method for data fitting under interval uncertainty / *Journal of Computer and Systems Sciences International*. 2017. Vol. 56. Issue 6. P. 897 – 913. DOI: 10.1134/S1064230717050100.
 23. **Schweppe F. C.** Recursive state estimation: unknown but bounded errors and system inputs / *IEEE Trans. on Automatic Control*. 1968. AC-13. P. 22 – 28.
 24. **Combettes P. L.** Foundations of set-theoretic estimation / *Proc. IEEE*. 1993. Vol. 81. N 2. P. 182 – 208.
 25. **Milanese M., Norton J., Piet-Lahanier H., Walter E., eds.** Bounding Approaches to System Identification. — New York: Plenum Press, 1996. — 567 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-9545-5.
 26. **Lemeshko B. Yu., Postovalov S. P.** On solving problems of statistical analysis of interval observations / *Vychisl. Tekhnol.* 1997. Vol. 2. N 1. P. 28 – 36 [in Russian].
 27. **Orlov A. I., Lutsenko E. V.** System Fuzzy Interval Mathematics. — Krasnodar: Izd. Kuban Gos. Agrar. Univ., 2014. — 600 p. [in Russian].
 28. **Orlov A. I.** Statistics of interval data (generalizing paper) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 3. P. 61 – 69 [in Russian].
 29. **Shary S. P.** An interval linear tolerance problem / *Automation and Remote Control*. 2004. Vol. 65. P. 1653 – 1666. DOI: 10.1023/B: AURC. 0000044274. 25098. da.
 30. **Rohn J.** Inner solutions of linear interval systems / *Interval Mathematics 1985* / K. Nickel, ed. Lecture Notes in Computer Science 212. — Berlin: Springer, 1986. P. 157 – 158.
 31. **Schrijver A.** Theory of Linear and Integer Programming. — Chichester-New York: Wiley, 1998. — 471 p.
 32. **Sharaya I. A.** Is the tolerable solution set bounded? / *Vychisl. Tekhnol.* 2004. Vol. 9. N 3. P. 108 – 112 [in Russian].
 33. **Sharaya I. A.** On unbounded tolerable solution sets / *Reliable Computing*. 2005. Vol. 11. N 5. P. 425 – 432. DOI: 10.1007/s11155-005-0049-9.
 34. **Remez E. Ya.** Principles of Numerical Methods of Chebyshev Approximation. — Kiev: Naukova Dumka, 1969. — 624 p. [in Russian].
 35. **Shary S. P.** Interval regularization for imprecise linear algebraic equations. Deposited in arXiv.org Sept. 27, 2018, arXiv N 1810.01481. — 21 p. [in Russian].
 36. **Demidenko E. Z.** Comment II on the article by A. P. Voshchinin, A. F. Bochkov, G. R. Sotirov “A method of data analysis under interval non-statistical error” / *Zavod. Lab.* 1990. Vol. 56. N 7. P. 83 – 84 [in Russian].
 37. **Shor N. Z., Zhurbenko N. G.** A minimization method using the operation of extension of the space in the direction of the difference of two successive gradients / *Cybernetics*. 1971. Vol. 7. N 3. P. 450 – 459. DOI: 10.1007/BF01070454.
 38. **Stetsyuk P. I.** Subgradient methods ralgb5 and ralgb4 for minimization of ravine-like convex functions / *Vychisl. Tekhnol.* 2017. Vol. 22. N 2. P. 127 – 149 [in Russian].
 39. **Nurminski E. A.** Separating plane algorithms for convex optimization / *Mathematical Programming*. 1997. Vol. 76. P. 373 – 391. DOI: 10.1007/BF02614389.
 40. **Vorontsova E. A.** Linear tolerance problem for input-output models with interval data / *Vychisl. Tekhnol.* 2017. Vol. 22. N 2. P. 67 – 84 [in Russian].