

2020 Том 86

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 излательскую

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 20.03.2020 Формат $60 \times 88^{-1}/_8$. Бумага мелованная. Офсетная печать. Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина



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



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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Кошель Е. С., Петрова К. В., Барановская В. Б., Куминова Я. В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ исходного сырья для получения металлургического глинозема	5
Герентьев А. Г., Хатымов Р. В., Мальцев А. В. Устройство управления разверткой низких энергий ионизирующих электронов для формирования совокупного масс-спектра отрицательных ионов с использованием квадрупольного масс-спектрометра	12
Турусова Е. В., Насакин О. Е. Применение фотогенерированного йода для определения 1,1-диметилгидразина в объектах окружающей среды	21

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Мордасов М. М., Савенков А. П., Чечетов К. Е. Бесконтактные	
методы определения поверхностного натяжения жидкостей (обзор)	29
Архангельский С. И., Левин Д. М. Статистический анализ пара-	
метров и функций распределения по размерам зерен однофазных по-	

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Махутов Н. А., Коссов В. С., Оганьян Э. С., Волохов Г. М., Овечников М. Н., Протопопов А. Л. Прогнозирование контакт- но-усталостных повреждений рельсов расчетно-экспериментальны-	
ми методами	46
Канаев А. Т., Рамазанова Ж. М., Бийжанов С. К. Исследование плазменно-закаленной колесной стали методом наноиндентирования	56
Абрамчук М. В., Печенко Р. В., Нуждин К. А., Мусали- мов В. М. Машина для оценки трибологических характеристик ма-	
териалов в режиме реального времени	61

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Бебешко Г. И., Любецкая И. П., Омельянюк Г. Г., Усов А. И Методические подходы к расчету основных параметров валидации судебно-экспертных методик.....

39



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 Штросмайера, Хорватия, Осиек

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

МАТВИЕНКО Юрий Григорьевич, профессор докт. техн. наук,

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Москва МАТЮНИН Вячеслав Михайлович.

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич, профессор Автономного университета Барселоны, Испания

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

НОСОВА Марина Евгеньевна, заместитель главного редактора

ОРЛОВ Александр Иванович, профессор докт. техн. наук, докт. экон. наук,

МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва ШПИГУН Олег Алексеевич, чл.-корр. РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель чл.-корр. РАН О. А. ШПИГУН

Докт. хим. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, докт. техн. наук Г. И. БЕ-БЕШКО, 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



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. Diagnostika 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

 $\begin{array}{c} \mbox{Signed in print 20.03.2020} \\ \mbox{Format } 60 \times 88 \ ^1/_8. \\ \mbox{Paper coated.} \\ \mbox{Offset printing.} \\ \mbox{Conditional printed sheets 9.5} \end{array}$

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.



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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

Koshel E. S., Petrova K. V., Baranovskaya V. B., Kuminova Ya. V. Arc atomic emission analysis of original raw materials for producing metallurgy-clean aluminum	5
Terentyev A. G., Khatymov R. V., Maltsev A. V. Device for control- ling a cyclic ramping of the energy of ionizing electrons designed for for- mation of cumulative negative ion mass spectra new features of the quadrupole mass spectrometer when working with negative ions	12
Turusova E. V., Nasakin O. E. Using of photogenerated iodine for determination of 1,1-dimethylhydrazine in environmental objects	21

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

Mordasov M. M., Savenkov A. P., Chechetov K. E. Non-contact methods for measuring the surface tension of liquids (review) 29

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Makhutov N. A., Kossov V. S., Oganyan E. S., Volokhov G. M.,Ovechnikov M. N., Protopopov A. L. Predicting contact-fatigue da-mages of rails with computational-experimental methods.46

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

Bebeshko G. I., Lyubetskaya I. P., Omel'yanyuk G. G., Usov A. I. Methodological approaches to calculating the main parameters of validation of forensic techniques



Editorial Board:

Editor-in-chief

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

ALYMOV Mikhail I., Corresponding member of RAS, Merzanov Institute of Structural Micro kinetics and Material Science, Chernogolovka, Russia

BARINOV Sergey M., Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia BERTO Filippo,

Prof., Norwegian University of Science and

Technology, Trondheim, Norge BUBLIK Vladimir T., Prof., National University of Science and Technology MISIS. Moscow, Russia

GRIGOROVICH Konstantin V., Academician of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

DEDOV Alexey G., Academician of RAS, Gubkin Russian State Oil and Gas University, Moscow, Russia

ZHUKOVA Valentina A., Prof., University of the Basque Country, San Sebastian, Spain

ZOLOTOV Yury A., Academician of RAS, M. V. Lomonosov Moscow

State University, Russia ISAEV Lev K., Doctor of Technical Sciencec, 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 IIya, Independent Consultant on Metrology.

Modiin, Israel MATVIENKO Yury G.,

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

MATYUNIN Vyacheslav M., Prof., National Research "Moscow Power Engineering Institute," Moscow, Russia

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

MOROZOV Evgeny M., Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Russia MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain NOVIKOV Dmitry A.,

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

NOSOVA Marina E., Deputy Editor-in Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

SHPIGUN Oleg A.,

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

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences V. B. Baranovskaya; Doctor of Technical Sciences G. I. Bebeshko; Academician of RAS K. V. Grigorovich; Candidate of Chemical Sciences V. K. Karandashev; Academician of RAS Yu. A. Karpov; Doctor of Chemical Sciences I. A. Rodin; Doctor of Technical Sciences V. A. Simakov; Doctor of Chemical Sciences P. S. Fedotov; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences D. G. Filatova; Professor, Doctor of Physical and Mathemtical Sciences M. N. Filippov

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

<u>Physical methods of research and monitoring</u> — Professor, Doctor of Physical and Mathemtical Sciences V. T. Bublik (Chairman of the subsection); Corresponding Member of RAS M. I. Alymov; Doctor of Physical and Mathemtical Sciences A. S. Aronin; Doctor of Physical and Mathemtical Sciences S. G. Buga; Professor, Doctor of Technical Sciences S. V. Dobatkin; Candidate of Physical and Mathemtical Sciences A. O. Rodin; Candidate of Physical and Mathemtical 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 Mathemtical 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 Mathemtical Sciences V. V. Strizhov; Professor, Doctor of Technical Sciences V. O. Tolcheev

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESMENT 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

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-5-11

ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЕМА

© Елизавета Сергеевна Кошель^{1*}, Ксения Вадимовна Петрова², Василиса Борисовна Барановская¹⁻³, Ярослава Вадимовна Куминова³

- ¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Россия, 119017, Москва, Большой Толмачевский пер., 5, стр. 1; *e-mail: eskoshel@giredmet.ru
- ² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 31; e-mail: gkv007@mail.ru
- ³ НИТУ «Московский институт стали и сплавов», Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4; e-mail: kuminova.yv@misis.ru

Статья поступила 31 января 2020 г. Поступила после доработки 31 января 2020 г. Принята к публикации 26 февраля 2020 г.

Исследованы аналитические возможности метода дугового атомно-эмиссионного анализа для контроля примесного состава каолиновых глин — исходного сырья для получения металлургического глинозема. Для предварительной оценки состава образцов провели их полуколичественный рентгенофлуоресцентный анализ. Выбраны свободные от наложений аналитические линии, определены условия проведения анализа и параметры спектрометра: сила тока, экспозиция, межэлектродное расстояние, тип и размер электродов, масса навески. Установлены пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний следующих элементов: Са, Cr, Cu, Ga, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Y, Zn, Zr, La. Значения нижней границы определяемых содержаний составили $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6}$ % масс. Проведен сравнительный анализ проб каолиновых глин, предварительно проанализированных другим методом в рамках межметодных сравнительных испытаний. Показано, что значимых расхождений между результатами, полученными двумя методами, нет.

Ключевые слова: каолиновые глины; дуговой атомно-эмиссионный анализ; аналитические линии; пределы обнаружения; нижние границы определяемых содержаний.

ARC ATOMIC EMISSION ANALYSIS OF THE FEEDSTOCK FOR PRODUCTION OF METALLURGICAL ALUMINA

© Elizaveta S. Koshel^{1*}, Kseniya V. Petrova², Vasilisa B. Baranovskaya¹⁻³, Yaroslava V. Kuminova³

- ¹ State Research and Design Institute of the Rare Metal Industry "Giredmet", 5-1 B. Tolmachevsky per., Moscow, 119017, Russia; *e-mail: eskoshel@giredmet.ru
- ² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia; e-mail: gkv007@mail.ru
- ³ National University of Science and Technology "MISIS", 4 Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia; e-mail: kuminova.yv@misis.ru

Received January 31, 2020. Revised January 31, 2020. Accepted February 26, 2020.

The analytical capabilities of the arc atomic emission analysis for determination the impurities in kaolin clays, the feedstock for producing metallurgical alumina, were studied. The analytical lines of the elements that are most free of interferences are selected. The conditions of the analysis and parameters of the spectrometer are determined: current strength, exposure, interelectrode distance, types and parameters of electrodes, weight of the sample. The detection limits and limits of determination of the following elements are specified: Ca, Cr, Cu, Ga, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Y, Zn, Zr, La. The limits of determination are $n \times 10^{-5} - n \times 10^{-6}$ wt.%. A comparative analysis of the samples of kaolin clays previously analyzed by another method in the framework of inter-method comparative tests is carried out. It is shown that there are no significant discrepancies between the results obtained by both two methods.

Keywords: kaolin clays; arc atomic emission analysis; analytical lines; detection limits; limits of determination.

Substances analysis

Введение

В настоящее время актуальными для отечественной металлургии являются поиск и разработка новых месторождений цветных металлов, которые имеют огромное значение для развития современной промышленности. Очевидно, что даже самые богатые месторождения имеют свои сроки эксплуатации и выработки, в связи с чем возникает потребность в предварительной аналитической оценке неразработанных месторождений как источников минерального сырья.

На сегодняшний день в Российской Федерации месторождения бокситов — основного сырья для получения алюминия, который крайне важен для экономики страны, практически себя исчерпали, и производители вынуждены покупать бокситы за рубежом. В связи с этим возрастает значение других видов сырья, таких как каолиновые глины. В Сибирском регионе находится крупное месторождение каолиновых глин, расположенное в непосредственной близости от глиноземного предприятия.

Возможности улучшения качества металлопродукции, эффективности работы металлургических предприятий в части обеспечения полного и комплексного использования сырья в значительной мере определяются уровнем аналитического контроля на всех этапах производства.

В настоящее время проходит апробация кислотной технологии получения глинозема из каолиновых глин, включающей два основных этапа: предварительную обработку сырья соляной кислотой для отделения оксида кремния и последующее выщелачивание в целях получения металлургического глинозема. Для того, чтобы получаемый продукт удовлетворял нормативным требованиям, важно контролировать химический состав на протяжении всего технологического процесса получения от исходного сырья до готовой продукции.

Для анализа каолиновых глин применяют различные методы: атомно-эмиссионный, фотометрический, рентгенофлуоресцентный, массспектральный и др. [1 – 10]. Одним из наиболее универсальных и информативных методов, пригодных для анализа геологических объектов, в том числе каолиновых глин, является атомноэмиссионная спектрометрия с дуговым источником возбуждения спектра (ДАЭС) [11-15]: метод имеет высокие показатели чувствительности $(n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-6} \%$ масс.) и широкий диапазон определяемых концентраций (*n* · 10⁻⁵ – *n* · 10⁻¹ %). ДАЭС позволяет возбуждать спектры материалов с различными физико-химическими свойствами и одновременно определять до 70 элементов Периодической системы. Кроме того, отсутствует необходимость трудоемкой процедуры переведения пробы в раствор. Последнее особенно актуально, поскольку подготовка проб глин для анализа остается большой проблемой: это, пожалуй, один из самых сложных и трудоемких этапов работы, который неприменим в условиях массового производства.

Данная работа посвящена разработке методики дугового атомно-эмиссионного анализа каолиновых глин — исходного сырья для получения металлургического глинозема.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали каолиновые глины Сибирского региона, залегающие в непосредственной близости от Транссибирской магистрали. Для предварительной характеризации полученных образцов каолиновых глин был проведен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Образцы спрессовывали на подложку из борной кислоты, которую предварительно слегка утрамбовывали, затем образец помещали в металлический держатель с пластиковым центрирующим кольцом. Анализ проб проводили в вакууме. Полуколичественный анализ осуществляли по программе, разработанной для ПО Uniquant. Для расчета использовали стандартный Каппа-лист «Any Sample», расчет проводили в предположении оксидной матрицы.

Результаты полуколичественного РФА образца каолиновой глины приведены ниже:

е, % масс.
55,81
40,21
1,43
0,857
0,582
0,542
0,238
0,022
0,064
0,013
0,006
0,007
0,006
0,006
0,004
0,006
0,006
0,011
0,002
0,006
0,003
0,002

Образцы каолиновой глины к анализу готовили посредством обжига в муфельной электропечи Nabertherm L 5/13/Р 320 (Германия) в корундовых тиглях. Температура обжига составляла 700 – 800 °С, его продолжительность — 120 мин, масса навески m = 15 г.

Для определения элементов использовали спектрометр высокого разрешения «Гранд», оборудованный многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС): рабочий спектральный диапазон — 190 – 470 нм; спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм — 0,012 нм.

Обсуждение результатов

На первом этапе выбирали аналитические линии с учетом полученных результатов полуколичественного РФА.

В табл. 1 представлены наиболее чувствительные линии для большинства определяемых примесей.

Как видно из табл. 1, в большинстве случаев проведение анализа возможно одновременно по нескольким линиям, что позволяет оперативно контролировать его точность.

Выбор условий анализа образцов каолиновых глин включал следующие этапы: выбор электродов; выбор межэлектродного промежутка; определение массы навески; установление времени экспозиции; выбор силы тока.

В результате последовательных испытаний электродов различной конфигурации для анализа каолиновой глины были выбраны электроды типа «кратер» с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 4 мм.

В качестве верхнего электрода выбрали электрод в форме усеченного конуса. В этом случае разряд равномерно распределяется по всей рабочей поверхности электрода в процессе горения.

Определяющим критерием при выборе массы навески было достижение максимального соотношения полезного сигнала к шуму. Выбранные массы навесок составляли:

20 мг (соотношение по массе основа:графитовый порошок ($\Gamma\Pi$) = 1:1);

25 мг (основа: $\Gamma\Pi = 3:2$);

25 мг (основа: $\Gamma\Pi = 4:1$);

30 мг (основа: $\Gamma\Pi = 2:1$).

При оценке разных вариантов соотношения основы и графитового порошка в смеси выбрали соотношение 2:1, т.е. 20 мг основы и 10 мг ГП, обеспечившее максимальное отношение полезного сигнала к шуму и наиболее стабильное поступление пробы в дуговой разряд.

В целях оптимизации условий возбуждения определяемых элементов изучили влияние различных носителей (NaCl, NaF, S и Ga₂O₃), которое иллюстрируют кривые испарения меди и свинца на рис. 1. Как видно из рис. 1, присутствие носителей приводит к увеличению времени пребывания примесей в зоне разряда. Зарегистрированные кривые для других определяемых элементов показали, что их испарение происходит аналогично испарению свинца. При этом наблюдается увеличение интенсивности аналитических линий (рис. 2).

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что предпочтительным носителем при определении большинства примесных элементов в каолиновой глине методом ДАЭС является NaCl.

Для выбора времени экспозиции зарегистрировали кривые испарения примесных элементов (рис. 3). Видно, что полное выгорание примесей происходит за 100 с.

Для исследования влияния тока дуги на интенсивность линий примесных компонентов образцы каолиновых глин испаряли в следующих режимах:

постоянный ток 10, 12, 15 А;

переменный ток с частотой 50 Гц: 10, 12, 15 А;

переменный ток с частотой 100 Гц: 10, 12, 15 А.

Интенсивность аналитических линий достигала максимального значения при силе тока 15 А, что обусловлено повышением скорости испарения элементов и изменением температуры плазмы дуги с увеличением силы тока.

Таблица 1. Выбранные длины волн аналитических линий

Table 1. Selected wavelengths of the analytical lines

Определяемый элемент	Длина волны, нм
Ca	299,73; 317,93
Cr	267,72; 286,51; 301,49
Cu	282,44; 296,12; 324,75; 327,39
Fe	259,84; 259,93; 296,69; 302,06
Ga	294,36; 294,42
La	324,51;333,75
Mg	277,67; 277,98
Mn	260,57; 279,83; 280,11; 293,31
Mo	317,03; 319,39
Nb	316,34; 319,49
Ni	300,25; 305,08
Pb	261,42; 283,31; 287,33
Sc	255,24; 327,36; 336,89
Ti	284,19; 295,61; 308,80; 324,19
V	318,34; 318,39
Y	324,23; 332,79
Zn	231,56; 328,23; 330,26; 330,29
Zr	283,72; 327,31; 339,19; 343,05

В результате проведенных экспериментов выбрали следующие условия анализа каолиновых глин:

. Дуга постоянного тока



Рис. 1. Кривые испарения Cu (a) и Pb (b) в присутствии различных носителей **Fig. 1.** Evaporation curves of Cu (a) and Pb (b) in the presence of different carriers

Режим . .

Межэлектродный промежуток, мм2
Вычисление интенсивности
линии Интегрирование
в интервале 3 диодов
с вычитанием интенсивности фона
Поиск границ линии Автоматический
(по минимуму
интенсивности фона)
Значение фона Минимальное

Пределы обнаружения, рассчитанные по 3Sкритерию для 10 параллельных измерений сигнала холостой пробы (графитовый порошок марки ОСЧ 8 – 4), а также нижние границы определяемых содержаний представлены в табл. 2. Рас-



Рис. 2. Интенсивность аналитических линий элементов-примесей в каолиновой глине в присутствии различных носителей

Fig. 2. The intensity of the analytical lines of the impurity elements in kaolin clay in the presence of different carriers

чет нижних границ определяемых содержаний проводили по 3S-критерию для 10 параллельных измерений сигнала смеси оксидов алюминия и кремния с графитовым порошком.

В соответствии с разработанной методикой проанализировали пробы каолиновой глины с известным содержанием компонентов.

Для построения градуировочных графиков готовили серию образцов сравнения на графитовом порошке, которые по матричному составу близки к составу каолиновых глин: 56 % масс. оксида кремния и 39 % масс. оксида алюминия. Содержание определяемых элементов в образцах сравнения составляло от 0,001 до 0,30 % масс.

Результаты анализа представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, полученные результаты хорошо согласуются между собой.

Заключение

В данной работе показана возможность контроля примесного состава каолиновых глин методом дугового атомно-эмиссионного анализа с высокой чувствительностью и без применения дополнительных стадий химического преобразования проб (нижние границы определяемых содержаний составили от 10⁻⁵ до 10⁻⁶ % масс.).

Определены условия проведения анализа и параметры спектрометра: сила тока — 15 А, экспозиция — 100 с, межэлектродное расстояние — 2 мм, нижний электрод — типа «кратер» с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера



Fig. 3. Curves of evaporation of the impurities in kaolin clay

Таблица 2. Пределы обнаружения и значения нижней границы определяемых содержаний примесей в глине **Table 2.** Detection limits and lower limit of the determined content of impurities in the clay

Элемент	Предел обнару- жения, % масс.	Нижняя граница определя- емых содержаний, % масс.
Ca	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$8,7\cdot10^{-5}$
\mathbf{Cr}	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$4,3\cdot 10^{-5}$
Cu	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,7\cdot10^{-5}$
Ga	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Mg	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$5,7\cdot10^{-5}$
Mn	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Mo	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,9\cdot10^{-5}$
Nb	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
Ni	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,6\cdot10^{-5}$
Pb	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$6,7\cdot10^{-6}$
Sc	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$
Ti	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$4,6\cdot10^{-5}$
V	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7\cdot10^{-5}$
Y	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Zn	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,1\cdot10^{-5}$
Zr	$1,1\cdot 10^{-5}$	$3,3\cdot 10^{-5}$
La	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$5,4\cdot 10^{-6}$

4 мм, верхний электрод заточен на конус, масса навески — 30 мг. Выбранные условия позволяют увеличить интенсивность спектральных линий и добиться максимального соотношения сигнал/шум для большинства определяемых элементов в исследуемых образцах.

Результаты межметодного эксперимента показали перспективность применения методик дугового атомно-эмиссионного анализа с использованием спектрометра высокого разрешения «Гранд» для контроля примесного состава каолиновых глин — исходного сырья для получения металлургического глинозема.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ИАСЦ Гиредмета.

Финансирование

Работа по исследованию методов диагностики состава новых видов алюминийсодержащего сырья выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. ГОСТ 19609.1–89. Каолин обогащенный. Методы определения оксида железа (III). — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 11 с.
- ГОСТ 19609.3–89. Каолин обогащенный. Метод определения оксида алюминия (III). — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 20 с.

Таблица 3. Результаты анализа проб каолиновой глины (*n* = 10; *P* = 0,95)

Table 3.	The	results	of	analysis	of	the	kaolin	clay	samples
(n = 10; I)	$^{2} = ($).95)							

Опреде- ляемый элемент	Известное содержание элемента в пробе $(X_i \pm \triangle i)$, массовая доля, %	Найденное содержание элемента в пробе $(X_i \pm \Delta i)$ при $P = 0.95$, массовая доля, $\%$
Ca	$0,55 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,03$
\mathbf{Cr}	$0,018 \pm 0,003$	$0,019 \pm 0,002$
Cu	$0,002 \pm 0,001$	$0,0016 \pm 0,0004$
Ga	$0,006 \pm 0,001$	$0,0052 \pm 0,0008$
Mg	$0,87 \pm 0,09$	$0,81 \pm 0,08$
Mn	$0,008 \pm 0,002$	$0,0075 \pm 0,0013$
Mo	$0,005 \pm 0,001$	$0,0047 \pm 0,0009$
Nb	$0,006 \pm 0,001$	$0,0064 \pm 0,0011$
Ni	$0,002 \pm 0,001$	$0,0018 \pm 0,0003$
Pb	$0,006 \pm 0,001$	$0,0056 \pm 0,0008$
\mathbf{Sc}	$0,0010 \pm 0,0002$	$0,0013 \pm 0,0002$
Ti	$0,55 \pm 0,05$	$0,57 \pm 0,06$
V	$0,004 \pm 0,001$	$0,0034 \pm 0,0008$
Y	$0,002 \pm 0,001$	$0,0022 \pm 0,0006$
Zn	$0,005 \pm 0,001$	$0,0048 \pm 0,0009$
\mathbf{Zr}	$0,059 \pm 0,005$	$0,062 \pm 0,005$
La	$0,005 \pm 0,001$	$0,0047 \pm 0,0014$

- ГОСТ 19286–77. Каолин обогащенный. Метод определения гранулометрического состава. — М.: Изд-во стандартов, 1977. — 3 с.
- Поташева И. М., Светов С. А. Геохимические исследования в археологии: ICP-MS анализ образцов круговой керамики древнекарельских городищ / Труды Карельского науч. центра РАН. 2013. № 4. С. 136 – 142.
- Аношин Г. Н., Бобров В. А., Таусон В. Л. Химический анализ в геологии и геохимии. — Новосибирск: Гео, 2016. — 620 с.
- Hilaire Elenga, Timothée Nsongol, Bernard Mabiala, et al. X Ray and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy Analysis of Cristallographic Structure and Composition of Pavement Based Clay Materials. / Int. J. Mat. Sci. Appl. 2017. Vol. 6. N 2. P. 83 – 87. DOI: 10.11648/j.ijmsa.2017. 06.02.13.
- Ignazio Allegretta, Biancamaria Ciasca, Maria D. R. Pizzigallo, et al. A fast method for the chemical analysis of clays by total-reflection x-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) / Appl. Clay Sci. 2019. Vol. 180. Article 105201. DOI: 10.1016/ j.clay.2019.105201.
- 8. Chen J., Liu G., Jiang M., et al. Geochemistry of Environmentally Sensitive Trace Elements in Permian Coals from the Huainan Coalfield, Anhui, China / Int. J. Coal Geol. 2011. Vol. 88. N 1. P. 41 – 54. DOI: 10.1016/j.coal.2011.08.002.
- 9. Щербаков А. А., Солодкий Н. Ф., Викторов В. В. и др. Физико-химические исследования глин Нижнеувельского месторождения / Вест. Южно-Уральского гос. ун-та. Серия: Химия. 2011. № 33(250). С. 86 – 89.
- Остапенко Д. С. Применение методов плазменной спектрометрии в силикатном анализе / Вест. ДВО РАН. 2016. 2016. № 5(189). С. 139 – 144.
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 14 – 24.

- Зак А. А., Шабанова Е. В., Васильева И. Е. Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 38 45.
- Баландина Н. П., Захарова М. Л. Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. П. С. 31 – 34.
- Баландина Н. П., Захарова М. Л. Методика современного приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 29 – 35.
- Сукач Ю. С., Савинова Е. Н., Колесов Г. М., Тюрин Д. А. Дуговое атомно-эмиссионное определение благородных металлов в минеральном сырье и продуктах его переработки / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 917 – 924.

REFERENCES

- State Standard GOST 19609.1–89. Kaolin enriched. Methods for the determination of iron oxide (III). — Moscow: Izd. standartov, 1989. — 11 p. [in Russian].
- State Standard GOST 19609.3–89. Kaolin enriched. Method for the determination of aluminum oxide (III). — Moscow: Izd. standartov, 1989. — 20 p. [in Russian].
- State Standard GOST 19286–77. Kaolin enriched. The method for determining the particle size distribution. — Moscow: Izd. standartov, 1977. — 3 p. [in Russian].
- Potasheva I. M., Svetov S. A. Geochemical research in archeology: ICP-MS analysis of wheel-thrown pottery samples from ancient Karelian hillforts / Trudy Karel. NTs. RAN. 2013. N 4. P. 136 142 [in Russian].
- Anoshin G. N., Bobrov V. A., Tauson V. L. Chemical analysis in geology and geochemistry. — Novosibirsk: Geo, 2016. — 620 p. [in Russian].
- Hilaire Elenga, Timothée Nsongol, Bernard Mabiala, et al. X Ray and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy Analysis of Cristallographic structure and Com-

position of Pavement Based Clay Materials. / Int. J. Mat. Sci. Appl. 2017. Vol. 6. N 2. P. 83 – 87. DOI: 10.11648/j.ijmsa.2017. 06.02.13.

- Ignazio Allegretta, Biancamaria Ciasca, Maria D. R. Pizzigallo, et al. A fast method for the chemical analysis of clays by total-reflection x-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) / Appl. Clay Sci. 2019. Vol. 180. Article 105201. DOI: 10.1016/ j.clay.2019.105201.
- 8. Chen J., Liu G., Jiang M., et al. Geochemistry of Environmentally Sensitive Trace Elements in Permian Coals from the Huainan Coalfield, Anhui, China / Int. J. Coal Geol. 2011. Vol. 88. N 1. P. 41 – 54. DOI: 10.1016/j.coal.2011.08.002.
- Shcherbakov A. A., Solodky N. F., Viktorov V. V., et al. Physical-chemical composition of Nigneuvelskaya's clay / Vestn. Yuzh.-Ural. Univ. Ser. Khim. 2011. N 33 (250). P. 86 – 89 [in Russian].
- Ostapenko D. S. Application of methods of plasma spectrometry in silicate analysis / Vestn. DVO RAN. 2016. N 5(189). P. 139 – 144 [in Russian].
- Vasilieva I. E., Shabanova E. V. Atomic emission analysis in geochemical research / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 14 – 24 [in Russian].
- Zak A. A., Shabanova E. V., Vasilieva I. E. New capabilities of Multichannel Spectrometer "Kolibri-2" for analysis of geological samples / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. Part II. N 1. P. 38 – 45 [in Russian].
- Balandina N. P., Zakharova M. L. New applications of a three-phase arc and a MAES analyzer for spectral analysis of rocks / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. Part II. N 1. P. 31 – 34.
- Balandina N. P., Zakharova M. L. Method of approximate-quantitative emission spectral analysis of geological objects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. Part II. N 1. P. 29 35 [in Russian].
- Sukach Yu. S., Savinova E. N., Kolesov G. M., Tyurin D. A. Arc atomic emission determination of noble metals in mineral raw materials and products of their processing / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 10. P. 823 – 829. DOI: 10.1134/S1061934812100103.

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-12-20

УСТРОЙСТВО УПРАВЛЕНИЯ РАЗВЕРТКОЙ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ ИОНИЗИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СОВОКУПНОГО МАСС-СПЕКТРА ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАДРУПОЛЬНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

© Андрей Геннадьевич Терентьев^{1*}, Рустем Владиславович Хатымов², Александр Валерьевич Мальцев³

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, 9; *e-mail: gLsp_9@muctrl.ru

² Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Россия, 450075, г. Уфа, пр-т Октября, 151.

³ ЗАО Специальное конструкторское бюро «Хроматэк», Россия, 424000, г. Йошкар-Ола, ул. Строителей, 94.

Статья поступила 10 января 2020 г. Поступила после доработки 14 февраля 2020 г. Принята к публикации 26 февраля 2020 г.

Для масс-спектрометрических детекторов большинства газовых хромато-масс-спектрометрических комплексов (ГХ/МС) в базовой комплектации штатным является режим работы с положительными ионами, образуемыми действием электронов с высокой заданной энергией (как правило, 70 эВ), заведомо превышающей энергию ионизации молекул. Вместе с тем мы показали, что конструктивно заложенная в некоторых серийных приборах возможность понижать энергию ионизирующих электронов в доионизационную область позволяет получать также и масс-спектры отрицательных ионов (ОИ), что существенно расширяет аналитический потенциал стандартного оборудования. Образование ОИ происходит в диапазоне низких энергий электронов 0 – 15 эВ в процессах резонансного захвата электронов молекулами (РЗЭ). В отличие от положительных ионов, интенсивность образования ОИ резко (резонансным образом) зависит от энергии электронов, причем эта зависимость характеристична для каждого химического соединения. От энергии электронов существенно зависят как относительная интенсивность пиков, так и ионный состав формируемого масс-спектра ОИ. В связи с этими особенностями отрицательного ионообразования при хромато-масс-спектрометрическом анализе сложных смесей разнородных соединений возникает проблема нахождения оптимальной энергии ионизирующих электронов для одинаково эффективного масс-спектрометрического определения всех компонентов смеси. Для решения этой проблемы предложена методика получения совокупных максимально полных по ионному составу и интенсивностям масс-спектров ОИ РЗЭ путем многократной вариации энергии ионизирующих электронов в заданном диапазоне от 0 до 10 эВ. Для технической реализации этой методики в ЗАО СКБ «Хроматэк» было создано специальное электронное устройство [1], прошедшее опытную эксплуатацию в составе комплекса газового хроматографа с квадрупольным масс-спектрометром «Хроматэк». В статье описан принцип работы устройства и представлены результаты проведенных испытаний.

Ключевые слова: масс-спектрометрия; отрицательные ионы; резонансный захват электронов; развертка энергии электронов; ГХ/МС.

A DEVICE FOR CONTROLLING THE ENERGY OF IONIZING ELECTRONS IN THE LOW-ENERGY RANGE DESIGNED TO FORM A COMPLETE MASS SPECTRUM OF NEGATIVE IONS USING A QUADRUPOLE MASS SPECTROMETER

© Andrey G. Terentyev^{1*}, Rustem V. Khatymov², Alexander V. Maltsev³

¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia; *e-mail: gLsp 9@muctrl.ru

³ JSC SDO CHROMATEC, 94 Stroiteley ul., Yoshkar-Ola, 424000, Russia.

Received January 20, 2020. Revised February 14, 2020. Accepted February 26, 2020.

Operation with positive ions formed from the impact of high energy electrons (usually 70 eV, which exceeds the ionization energy of the molecules) is a standard mode for mass spectrometric detectors of most

² Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 151 prosp. Oktyabrya, Ufa, 450075, Russia; e-mail: rustem@anrb.ru

13

gas chromatography-mass spectrometric complexes (GC/MS) in the basic configuration. At the same time, we have shown that the option of setting the energy of ionizing electrons (maintained in the design of some serial devices) within the pre-ionization region also allows one to obtain mass spectra of negative ions (NI) which, in turn, significantly expands the analytical potential of standard equipment. The formation of NI occurs in the low-energy range of 0 - 15 eV due to resonant capture of electrons by molecules (REC). In contrast to positive ions, the intensity of NI formation sharply (resonantly) depends on the electron energy and this dependence is characteristic of each chemical compound. Both the relative intensity of the mass-peaks and, in general, the ionic composition of the formed mass spectrum of NI significantly depend on the electron energy. The problem of choosing the optimal energy of ionizing electrons providing the same efficiency of mass-spectrometric determination of all components of complex mixtures of dissimilar compounds is also associated with the features of negative ion formation during chromatography-mass spectrometric analysis. To address the problem, we propose a technique providing generation of complete (in NI composition and intensities) mass spectra of NI through repeated variation of the energy of ionizing electrons in a given range of 0 - 10 eV. Technical implementation of the technique [1] was carried out at the Design Bureau "Chromatec "(Yoshkar Ola, Russia) in the form of a special electronic device, which was tested in pilot operation as part of the gas chromatograph complex with a quadrupole mass spectrometer "Chromatec." We describe the principle of operation of the device and present the results of tests.

Keywords: mass spectrometry; negative ions; resonant electron capture; electron energy; GC-MS.

Введение

Большинство современных серийных газохроматографических масс-спектрометрических комплексов (ГХ/МС) может быть переведено в режим работы с отрицательными ионами (ОИ) при оснащении комплектом дополнительного оборудования для химической ионизации. Авторами ранее было обнаружено [2, 3], что достаточно интенсивно генерировать ОИ могут и стандартные источники ионов, изначально предназначенные для работы в классическом режиме положительных ионов с электронной ионизацией. Этот незадокументированный производителями оборудования эффект может быть использован для решения целого ряда аналитических задач, ранее недоступных для комплексов ГХ/МС в базовой комплектации [4]. Для этого достаточно переключить масс-спектрометрический детектор в режим работы с ОИ и понизить энергию ионизирующих электронов в область доионизационных энергий <10 – 15 эВ.

В этой энергетической области происходят процессы резонансного захвата электронов молекулами (РЗЭ), которые и являются причиной образования ОИ [5 – 7]. Наиболее эффективно ОИ образуются только при строго определенных энергиях электронов, совпадающих с какой-либо из дискретных областей, так называемых резонансов. Энергия последних обусловлена электронной структурой молекул и поэтому сильно отличается от соединения к соединению. Более того, для каждого из резонансов характерны свои каналы диссоциативного распада, поэтому ионный состав и относительная интенсивность пиков формируемого масс-спектра ОИ существенно зависят от энергии электронов. В связи с этим для получения максимального аналитического сигнала ОИ необходимо предварительно найти оптимальную для каждого анализа энергию ионизирующих (захватываемых) электронов, что на практике может быть достигнуто только экспериментально в ходе достаточно трудо- и времязатратной подготовительной процедуры [8]. Она заключается в многократном напуске индивидуального образца одного представителя класса соединений, ожидаемых в анализируемой смеси, с регистрацией масс-спектров ОИ при разных энергиях ионизирующих электронов в диапазоне от 0 до 10 эВ (с пошаговым приращением 1 эВ). Выбор делают в пользу энергии, при которой была получена наиболее интенсивная совокупность масс-спектральных пиков (полный ионный ток). Вместе с тем ясно, что для хромато-массспектрометрического определения неизвестных и/или разнородных веществ, особенно в составе сложных смесей, найти значение энергии ионизирующих электронов для одинаково эффективного одновременного определения всех соединений принципиально невозможно. В этих обстоятельствах идеальным решением было бы ионообразование пучком электронов, в котором одновременно и в равных количествах присутствовали бы электроны всех энергий от 0 до 10 эВ, что позволило бы зарегистрировать интегральный сигнал ОИ, образующихся во всей совокупности резонансных областей любого исследуемого вещества. Помимо всего прочего, это позволило бы методу масс-спектрометрии ОИ приблизиться к уровню количественного анализа. Однако таких источников электронов (катодов), к сожалению, не существует.

Цель работы — разработка методики получения совокупных масс-спектров ОИ РЗЭ при энергиях ионизирующих электронов, охватывающих весь диапазон от 0 до 10 эВ, путем быстрой развертки. Общая суть идеи заключается в следующем: по мере сканирования масс-спектра энергию ионизирующих электронов циклически изменяют в указанном диапазоне. Задаваемая скорость (частота) развертки энергии при этом должна быть достаточной для многократного установления любого значения энергии за время регистрации каждого масс-спектрального пика ионов. Для технической реализации замысла в ЗАО СКБ «Хроматэк» мы разработали устройство, позволяющее контролируемо варьировать энергию ионизирующих электронов в соответствии с требуемыми расчетными амплитудночастотными характеристиками. Данное устройство прошло апробацию в составе ГХ/МС комплекса «Хроматэк».

Экспериментальная часть

В состав комплекса входили: газовый хроматограф «Кристалл 5000.2», масс-спектрометр квадрупольного типа «Кристалл», снабженный устройством для ионизации электронами низких энергий (УИЭНЭ), разработанным в ЗАО СКБ «Хроматэк» по предложенным авторами предварительным схемам и расчетам требуемых параметров. Без какого-либо изменения базовой конструкции масс-спектрометра устройство, подключаемое в цепь между катодом и ионным объемом, позволяет в процессе анализа циклически варьировать энергию ионизирующих электронов от 0 до 10 эВ с частотой, синхронизированной со скоростью сканирования масс-спектра. Кроме того, устройство может обеспечивать и стандартный режим работы, т.е. при любом фиксированном значении энергии ионизирующих электронов в диапазоне до 100 эВ, однако в отличие от базового прибора позволяет исключить повреждение (перегорание) катода при работе с низкими энергиями ионизации. Параметры и режим работы хроматографа были следующими: капиллярная колонка HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной слоя неподвижной жидкой фазы — (5 %-фенил)-метилполисилоксана — 0,25 мкм; скорость газа-носителя (гелия) — 1,1 см³/мин; соотношение сброса в испарителе — 1:10; температура в испарителе — 250 °C; температура интерфейса — 255 °C; температура колонки — режим линейного программирования от 40 до 250 °C со скоростью 10 °С/мин, с выдержкой 1 мин при начальной температуре и 8 мин при конечной температуре; объем пробы — 1 мкл. Энергия ионизации: для отрицательных ионов — фиксированное значение в диапазоне от 0 до 10 эВ в зависимости от группы исследуемых соединений; для положительных ионов (ПИ) — 70 эВ. Концентрация исследуемых соединений в растворе составляла 0.1 мг/мл.

Обсуждение результатов

Авторы преследовали цель создать УИЭНЭ к хромато-масс-спектрометрическому комплексу, которое позволило бы:

1) получать электроны с четко заданным значением энергии в диапазоне от 0 до 10 эВ с шагом 0,1 эВ. Выбор указанного диапазона обусловлен тем, что энергии резонансов молекулярных ионов и образования отрицательных ионов резонансного захвата электронов органических соединений, как правило, не превышают 10 эВ. При этом должна быть решена проблема сокращения срока службы эмиттера электронов (катода), возникающая в связи со спецификой стабилизации тока электронов в условиях работы в таком низкоэнергетическом диапазоне [9, 10];

2) формировать пучок ионизирующих электронов, равномерно распределенных по энергии во всем диапазоне от 0 до 10 эВ. Это требование также обусловлено резонансной природой образования отрицательных ионов. В общем случае для исследуемого соединения резонансный захват электронов может происходить в нескольких энергетических областях, для каждой из которых характерны свои каналы фрагментации и, соответственно, свой набор осколочных ионов. Облучая вещество пучком, несущим электроны со всеми возможными энергиями в диапазоне от 0 до 10 эВ, можно добиться формирования массспектра, максимально полного по ионному составу. В связи с принципиальной невозможностью создания эмиттера электронов с требуемыми характеристиками было предложено реализовать эту идею техническими средствами: широкое распределение электронов по энергиям заменить на быстрое циклическое сканирование энергии электронов, которое за время регистрации массспектра в определенном интервале массовых чисел позволяет многократно «пробегать» по диапазону энергий электронов от 0 до 10 эВ. Из-за высокой скорости непрерывной регистрации масс-спектров, необходимой в технике ГХ/МС в связи с быстрым прохождением хроматографического пика (1 – 2 с), частота сканирования по энергиям должна многократно превышать частоту сканирования по массам, что схематически иллюстрирует рис. 1. В этом случае интенсивность и форма хроматографического пика будут стремиться к характеристикам пиков, записываемых обычным способом (при постоянной энергии). При этом статистические искажения должны быть минимизированы путем нахождения оптимального соотношения между параметрами сканирования по массам и по энергии электронов. Согласно оценочным расчетам оптимальное соотношение частот сканирования полного масс-спектра (в диапазоне m/z от 1 до 1000 Да) и развертки энергии электронов должно составлять примерно 1:5000, что будет соответствовать 10 «пробеганиям» (5 раз в сторону увеличения и 5 раз обратно) по энергии электронов за время прохождения интервала m/z в 1 Да.

Предложенные требования были приняты в качестве вводных параметров в техническом задании для разработки УИЭНЭ. Данное задание было передано в ЗАО СКБ «Хроматэк», где был создан экспериментальный образец такого устройства.

УИЭНЭ предназначено для подачи переменного напряжения на катод масс-селективного детектора (МСД), управления током накала катода и напряжением электронной линзы. Устройство создано для работы совместно с МСД «Хроматэк».

МСД при этом может работать в двух режимах:

 в «стандартном» режиме, когда управление параметрами осуществляется с помощью контроллера МСД, при этом энергию ионизирующих электронов поддерживают постоянной и проводят стабилизацию тока эмиссии электронов;

2) в «новом» режиме, при котором параметрами управляет УИЭНЭ, которое подает переменное напряжение заданной пилообразной формы для сканирования энергии ионизации и поддерживает стабильность тока накала катода.

Переключать режимы можно программным способом вручную через специально созданную программу, интерфейс которой представлен на рис. 2.

Технические характеристики созданного устройства представлены ниже:

Таким образом, при создании устройства для ионизации электронами низких энергий предложено решение: для регистрации хромато-массспектрограммы отрицательных ионов использовать быструю развертку энергии электронов с частотой до 750 Гц. Это позволяет за время регистрации каждого массового пика изменять несколько раз энергию электронов от 0 до 10 эВ и обратно, чтобы зарегистрировать в масс-спектре пики всех возможных отрицательных ионов,



Рис. 1. Масштабы временных интервалов (периодов) сканирования по массам (m/z) и варьирования энергии электронов (E) в сравнении со временем прохождения типичного хроматографического пика (ГХ)

Fig. 1. Scales of time intervals (periods) of scanning by mass (m/z) and variation of electron energy (E) in comparison with the travel time of a typical chromatographic peak (GC)



Рис. 2. Панель программного управления устройства для ионизации электронами низких энергий

Fig. 2. Control panel of the device for ionization with low energy electrons

образующихся из данного соединения в разных резонансных областях энергии.

УИЭНЭ в составе хромато-масс-спектрометрического комплекса было поставлено на опытную эксплуатацию в 27 НЦ МО РФ. В состав комплекса входили газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» и масс-спектрометр квадрупольного типа «Хроматэк». При проведении испытаний особое внимание было уделено следующим аспектам:

способность данного прибора воспроизводить масс-спектры отрицательных ионов, полученные ранее с использованием других массспектрометров;

возможность регистрации масс-спектров отрицательных ионов (МС ОИ) как в традицион-



Рис. 3. Участок хроматограммы, масс-спектр ОИ дибенз[*b*, *f*][1, 4]-оксазепина совместно с результатом поиска по библиотеке масс-спектров отрицательных ионов «Varhbz», представленные в окне программы «Хроматэк-Спектр»

Fig. 3. Part of a chromatogram, mass spectrum of negative ions for dibenz[b, f][1, 4]-oxazepine together with the search result gained from the negative ion mass spectra library "Varhbz" presented in the program window "Chromatek-Spectrum"

ном режиме ионизации электронами с фиксированной энергией, так и в новом режиме сканирования масс-спектров при постоянно варьируемой энергии электронов.

Важной характеристикой масс-спектров является их воспроизводимость, т.е. получение одинаковых аналитических данных при использовании разных приборов. Хорошая воспроизводимость масс-спектров позволяет широко использовать аналитические базы данных, созданные при работе с различными масс-спектрометрами. Масс-спектры положительных ионов низкого разрешения, полученные с помощью приборов различных типов, характеризуются хорошей воспроизводимостью [11]. Так как до недавнего времени МС ОИ с использованием серийных (не переоборудованных) масс-спектрометров получали эпизодически, для развития метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов крайне необходимо проверить воспроизводимость таких масс-спектров.

Для этой цели приготовили растворы нескольких соединений, масс-спектры ОИ которых уже были получены ранее с использованием ГХ/МС комплекса («Кристалл 5000.1» — DSQ Тhermo) [12]. В качестве тестовых образцов были взяты: дибенз[b, f][1, 4]-оксазепин (шифр «CR», молекулярная масса 195 Да) и О-пропилдихлор-фосфат (M = 176 Да).

Полученные экспериментальные данные и результаты поискового запроса по базам данных MC OU «Varhbz» (БД экспериментальных MC OU) и «Prognoz» [13] (БД MC OU, полученных в результате расчетов по специально разработанным алгоритмам прогнозирования [14, 15]) представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

Из рис. 3 и 4 видно, что наиболее вероятными кандидатами при проведении процедуры сравнительного поиска обоих соединений являются масс-спектры ОИ из экспериментальной и спрогнозированной баз данных «Varhbz» и «Prognoz». Показатели сходимости по прямому и обратному поиску данных соединений находятся в диапазоне от 777 до 862 ед. Данные значения величин сходимости являются достаточно высокими для надежной идентификации соединений.

На рис. 5 представлены хроматограммы Опропилдихлорфосфата, полученные в условиях ионизации с фиксированной энергией ионизирующих электронов 4 эВ (*a*) и с переменной энер-





Рис. 4. Скан программы «Хроматэк-Спектр» с результатом сравнения масс-спектра отрицательных ионов О-пропилдихлорфосфата с библиотекой масс-спектров отрицательных ионов «Prognoz»

Fig. 4. Scan of the program "Chromatek-Spectrum": comparison of the mass spectrum of negative ions of O-propyldichlorophosphate with the data of the "Prognoz"library of mass spectra of negative ions

гией в диапазоне 0 – 10 эВ со скоростью сканирования 1000 эВ/с (б). Сравнивая хроматограммы, полученные при разных режимах ионизации, можно констатировать разделение одного хроматографического пика (см. рис. 5, a) на 10 пиков (назовем их субструктурами) с единым основанием (см. рис. 5, б).

Масс-спектры на вершинах субструктур и у их основания отличаются друг от друга и представлены на рис. 6 [16]. После подробного изучения данного факта и проведения подтверждающих экспериментов с регистрацией масс-спектров ОИ при фиксированных энергиях ионизации 0 и 10 эВ можно сделать следующие выводы.

Во-первых, масс-спектр ОИ на вершине хроматографических субструктур соответствует масс-спектру ОИ, полученному при фиксированной энергии ионизирующих электронов 10 эВ (см. рис. 6, *a*).

Во-вторых, ионы, образующие МС ОИ в основании хроматографического пика, образованы при энергии ионизирующих электронов 0 эВ (см. рис. 6, *б*).

В-третьих, интегральный МС ОИ (т.е. массспектр, полученный суммированием всех массспектров на протяжении хроматографического пика) хорошо сопоставим с MC, внесенными в базы данных «Varhbz» и «Prognoz», и также занимает первое место при проведении процедуры поиска и сравнения с БД MC (см. рис. 4).

И в-четвертых, одной из вероятных причин появления субструктур является недостаточно высокая частота варьирования энергии электронов.

Различие в масс-спектрах можно объяснить следующими причинами. При низкой энергии ионизирующих электронов ее недостаточно для интенсивной фрагментации молекулы. Так, для О-пропилдихлорфосфата при этих энергиях имеют место в основном элиминирование атома водорода, а также чуть менее интенсивные процессы фрагментации с отщеплением молекулы хлороводорода и выбросом О-алкильного радикала. Но в целом интенсивность ионообразования при околонулевой энергии ионизации значительно ниже, чем при энергии 10 эВ. Об этом свидетельствуют значения высот хроматографического пика (398 219,344 ед. при 10 эВ и 45 510 ед. при 0 эВ, см. рис. 6). Значительное преобладание ионного сигнала, соответствующего энергии ионизирующих электронов 10 эВ, обуславливает «узнаваемость» масс-спектра и соответствие его



Рис. 5. Хроматограммы по полному ионному току О-пропилдихлорфосфата при ионизации электронами с фиксированной энергией 4 эВ (*a*) и ионизации электронами с переменной энергией в диапазоне от 0 – 10 эВ со скоростью сканирования энергии 1000 эВ/с

Fig. 5. The total ion current chromatograms of O-propyldichlorophosphate obtained at electron ionization energy of 4 eV (*a*) and at a variable energy in the range 0 - 10 eV with an energy scanning rate of 1000 eV/sec (*b*)



Рис. 6. Масс-спектры отрицательных ионов О-пропилдихлорфосфата при фиксированной энергии электронов 10 эВ [16] (α) и 0 эВ (δ)

Fig. 6. The mass spectra of negative ions of O-propyldichlorophosphate at a fixed electron energy of 10 eV [16] (*a*) and 0 eV (*b*)

масс-спектрам из баз данных MC ОИ с высокими показателями сходимости при проведении процедуры автоматического поиска и сравнения по алгоритмам NIST Identity и Similarity.

Необходимо отметить, что пик иона с массой 176 Да, интенсивность которого максимальна в масс-спектре при 0 эВ, отвечает депротонированным молекулярным ионам и может служить подтверждением молекулярной массы соединения. Обращает на себя внимание факт отсутствия в масс-спектре мультиплетных пиков, обусловленных наличием атомов хлора в молекуле соединения. Для подтверждения этого наблюдения эксперименты в тех же условиях с данным веществом проводили еще пять раз: получены аналогичные результаты. Объяснение этого явления, на наш взгляд, следующее: сочетание изотопного эффекта при образовании отрицательных ионов [5, 17] и «непопадание» в резонанс частоты изменения энергии электронов и скорости сканирования по массам прибора, что опять же связано с недостаточной частотой циклического сканирования энергии электронов.

Заключение

Таким образом, при испытаниях созданного УИЭНЭ было экспериментально подтверждено, что комплементарное использование режимов регистрации масс-спектров ОИ с фиксированными значениями энергии ионизирующих электронов и с непрерывной вариацией энергии электронов в заданном диапазоне позволяет существенно расширить возможности метода МС ОИ.

Масс-спектры отрицательных ионов обладают хорошей межприборной воспроизводимостью, что позволит использовать зарегистрированные базы данных масс-спектров «Varhbz» и «Prognoz» при идентификации органических веществ с помощью других газохроматографических масс-спектрометрических комплексов.

В режиме регистрации масс-спектров ОИ с непрерывной вариацией энергии ионизирующих электронов с частотой изменения энергии до 750 Гц регистрируются интенсивные пики депротонированных молекулярных ионов, что позволяет определять молекулярную массу соединений без применения дополнительного аналитического метода, например метода MC XИ.

УИЭНЭ дополнительно позволяет выявлять наличие в структуре анализируемых веществ электроноакцепторных функциональных групп, которые методом МС ПИ, как правило, обнаружить не удается [16].

Представленные первые результаты испытаний можно считать успешными и обнадеживающими в плане перспектив развития предложенного метода получения накопленных массспектров ОИ. Важным результатом настоящей работы является выявление недостатков разработанного устройства. Для усовершенствования УИЭНЭ необходимы повышение частоты изменения энергии ионизирующих электронов, синхронизация этого параметра на аппаратном уровне со скоростью сканирования масс-спектра, а также дополнительная методическая работа и испытания.

ЛИТЕРАТУРА

- Пат. 188483 РФ, МПК Н01Ј 49/30. Устройство питания катода масс-спектрометра переменным током для периодической вариации энергии эмитируемых электронов при регистрации масс-спектров отрицательных ионов / Терентьев А. Г., Брусенин А. А., Хатымов Р. В., Тукторов Р. Ф. Опубл. 16.04.2019.
- 2. Терентьев А. Г., Морозик Ю. И., Рыбальченко И. В. и др. Определение структурных характеристик О-алкил-S-2-(N,N-диалкиламино)этилалкилтиофосфонатов по масс-спектрам электронной ионизации / Масс-спектрометрия. 2015. Т. 12. № 4. С. 259 – 267.
- Хатымов Р. В., Иванова М. В., Терентьев А. Г., Рыбальченко И. В. Различение стереоизомеров 2-хлорвинилдихлорарсина и бис-(2-хлорвинил)хлорарсина по данным масс-спектрометрии отрицательных ионов и квантово-химических расчетов / Журн. общей химии. 2015. Т. 85. № 11. С. 1855 – 1863. DOI: 10.1134/S1070363215110158.
- Терентьев А. Г., Морозик Ю. И., Иванова М. В., Дудкин А. В. Идентификация и установление молекулярной структуры эфиров фосфорных кислот путем совместного применения масс-спектров электронной ионизации с регистрацией положительных и отрицательных ионов / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 2. С. 132 – 144. DOI: 10.31857/ S0044450220020176.
- Мазунов В. А., Щукин П. В., Хатымов Р. В., Муфтахов М. В. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов (учебный обзор) / Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 1. С. 11 – 32.
- Хвостенко В. И., Рафиков С. Р. Основные правила образования отрицательных ионов при диссоциативном захвате электронов многоатомными молекулами / Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. С. 892 894.
- Хвостенко В. И., Толстиков Г. А. Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в органической химии / Успехи химии. 1976. Т. 45 № 2. С. 251 – 279.

- Терентьев А. Г., Хатымов Р. В., Иванова М. В. Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в аналитических целях на ГХ-МС комплексе / Изв. УНЦ РАН 2014. № 3. С. 86 – 90.
- 9. Wei J., Liu S., Fedoreyev S. A., Voinov V. G. A study of resonance electron capture ionization on a quadrupole tandem mass spectrometer / Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000. Vol. 14. N 18. P. 1689 1694. DOI: 10.1002/1097-0231 (20000930)14:18<1689::AID-RCM75>3.0.CO; 2-G.
- Пат. 158407 РФ, МПК Н01Ј 49/00. Устройство для сохранения катода масс-спектрометра при работе с малыми энергиями ионизации / Тереньтьев А. Г., Иванова М. В., Хатымов Р. В., Дудкин А. В. Опубл. 27.12.2015.
- Самохин А. С., Ревельский А. И., Ревельский И. А. Сопоставление масс-спектров ионизации электронами ряда органических соединений (ММ <200 Да), зарегистрированных с помощью различных типов масс-спектрометров / Масс-спектрометрия. 2011. Т. 8. № 2. С. 106 – 110.
- 12. База данных масс-спектров отрицательных ионов токсичных химикатов (varhbz). Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2015621486 от 24.09.2015 г.
- База данных спрогнозированных масс-спектров отрицательных ионов соединений групп: алкилдихлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов, V-газов, О-алкилалкилфторфосфонатов «LibNegMS 1.0». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2016621328 от 28.09.2016 г.
- 14. Терентьев А. Г., Хатымов Р. В., Легков М. А. и др. Интерпретация и прогнозирование масс-спектров отрицательных ионов некоторых групп фосфорсодержащих элементоорганических соединений / Масс-спектрометрия. 2016. Т. 13. № 3. С. 193 – 202.
- Прогнозирование масс-спектров отрицательных ионов соединений: алкилдихлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов, V-газов, О-алкилалкилфторфосфонатов «PRONEGMS 1.0». Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016661049 от 28.09.2016 г.
- Терентьев А. Г., Дудкин А. В., Морозик Ю. И. Получение аналитической информации о соединении для проведения структурно-группового анализа по масс-спектрам отрицательных ионов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 8 15. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-8-15.
- Хвостенко В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. — М.: Наука, 1981. С. 163.

REFERENCES

- 1. RF patent N 188483. Device for supplying the cathode of a mass spectrometer with an alternating current for periodic variation of the energy of emitted electrons when registering the mass spectra of negative ions / Terentyev A. G., Brusenin A. A., Khatymov R. V., Tuktarov R. F. Publ. April 16, 2019 [in Russian].
- Terentyev A. G., Morozik Yu. I., Rybal'chenko I. V., et. al. Determination of the structural features of O-Alkyl-S-2-(N,N-Dialkylamino) ethyl alkylthiophosphonates from their electron ionization mass spectra / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 13. P. 1266 – 1274. DOI: 10.1134/S1061934816130104.
- Khatymov R. V., Ivanova M. V., Terentyev A. G., Rybal'chenko I. V. Discrimination of stereoisomers of 2-chlorovinyldichloroarsine and bis(2-chlorovinyl)chloroarsine from the data of negative ion mass spectrometry and quantum-chemical simulation / Rus. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 11. P. 2596 – 2604. DOI: 10.1134/S1070363215110158.
- Terentyev A. G., Morozik Yu. I., Ivanova M. V., Dudkin A. V. Identification and Determination of the Molecular Structure of Phosphate Esters by the Joint Application of Positive Ion and Negative Ion Electron Ionization Mass Spectrometry / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 2. P. 208 – 218. DOI: 10.31857/S0044450220020176.
- Mazunov V. A., Schukin P. V., Khatymov R. V., Muftakhov M. V. Negative ion mass spectrometry in the resonant electron capture mode (tutorial review) / Mass-spektrometriya. 2006. Vol. 3. N 1. P. 11 – 32 [in Russian].

- Khvostenko V. I., Rafikov S. R. Basic rules for the formation of negative ions during dissociative electron capture by polyatomic molecules / Dokl. AN SSSR. 1975. Vol. 220. P. 892 – 894 [in Russian].
- Khvostenko V. I., Tolstikov G. A. Application of the Mass Spectrometry of Negative Ions to Organic Chemistry / Rus. Chem. Rev. 1976. Vol. 45. N 2. P. 127 – 141.
- 8. Terentyev A. G., Khatymov R. V., Ivanova M. V. Application of negative ion mass spectrometry in the GC-MS apparatus for analytical purposes / Izv. Uf. NTs RAN. 2014. N 3. P. 86 – 90 [in Russian].
- Wei J., Liu S., Fedoreyev S. A., Voinov V. G. A study of resonance electron capture ionization on a quadrupole tandem mass spectrometer / Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000. Vol. 14. N 18. P. 1689 1694. DOI: 10.1002/1097-0231 (20000930)14:18<1689::AID-RCM75>3.0.CO; 2-G.
- RF Pat. N 158407. Device for saving the cathode of a mass spectrometer when working with low ionization energies / Terentyev A. G., Ivanova M. V., Khatumov R. V., Dudkin A. B. Publ. December 27, 2015 [in Russian].
- 11. Samokhin A. S., Revel'skii A. I., Revel'skii I. A. Comparison of electron ionization mass spectra of some organic compounds (MW <200 Da) recorded on mass spectrometers of vari-

ous types / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N
 14. P. 1432 – 1436 DOI: 10.1134/ S1061934811140176.

- Database of mass spectra of negative ions of toxic chemicals (varhbz). Certificate of registration of database N 2015621486 from Sept. 24, 2015.
- Database of predicted negative ion mass spectra «LibNegMS 1.0». Certificate of registration of database N 2016621328 from Sept. 28, 2016.
- Terentyev A. G., Khatymov R. V., Lyogkov M. A., et al. Interpretation and simulation of negative ion mass spectra of some phosphorus organoelement compounds / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 13. P. 1322 – 1330. DOI: 10.1134/ S1061934817130135.
- Prediction of negative ion mass spectra «PRONEGMS 1.0». Certificate of registration of IBM software N 2016661049 from Sept. 28, 2016.
- Tererntyev A. G., Dudkin A. V., Morozik Yu. I. Gaining of analytical information about the compound for structural group analysis using mass spectra of negative ions / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 8. P. 8 – 15 DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-8-15 [in Russian].
- Khvostenko V. I. Mass-spectrometry of the Negative Ions in Organic Chemistry. — Moscow: Nauka, 1981. P. 163 [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-21-28

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОГЕНЕРИРОВАННОГО ЙОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

© Елена Васильевна Турусова*, Олег Евгеньевич Насакин

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, Россия, 428015, г. Чебоксары, Московский пр-т, 15; *e-mail: elvastur@ya.ru

> Статья поступила 13 августа 2019 г. Поступила после доработки 8 ноября 2019 г. Принята к публикации 27 ноября 2019 г.

Разработана фотохимическая методика определения 1,1-диметилгидразина (НДМГ), основанная на титровании аналита фотогенерированным йодом, который получали при облучении вспомогательного раствора йодида калия и смеси сенсибилизаторов (эозинат натрия: аурамин: флуоресцеин в молярном соотношении 1:1:1), в ацетатной среде (pH 6). При повышении кислотности наблюдается уменьшение скорости фотогенерации, что, скорее всего, связано с диспропорционированием образующегося титранта. Так как содержание титранта (йода) контролируют вольтамперометрическим методом, фотохимическое титрование НДМГ сопровождается уменьшением силы тока в цепи амперометрической установки, а стабилизация тока свидетельствует о полноте протекания реакции. Измерение времени фотогенерации, необходимого для восполнения убыли титранта в ячейке при дальнейшем облучении раствора в присутствии кислорода воздуха, позволяет количественно оценить содержание НДМГ в объектах окружающей среды. Поскольку аналит взаимодействует с титрантом в молярном соотношении 1:2, это позволило предположить возможность окисления НДМГ до нитрозодиметиламина. На основании проведенных исследований разработана фотохимическая методика определения НДМГ в растворе с пределами обнаружения и определения 0,49 и 1,62 мкг/мл соответственно. К сожалению, чувствительность предложенной методики не позволяет определять токсичный химический контаминант на уровне ПДК, в связи с чем возникает необходимость предварительного концентрирования подвижных форм НДМГ путем отгонки с водяным паром в среде 40 %-ного раствора гидроксида натрия. Разработанная методика удовлетворяет параметрам валидации по таким показателям, как линейность, прецизионность и правильность, и, следовательно, может быть рекомендована для определения НДМГ в любой контрольно-аналитической лаборатории. Апробацию фотохимической методики проводили при анализе образцов почвы, отобранной с фоновых и загрязненных территорий, а также природной воды. На основании полученных результатов установлено незначительное превышение содержания НДМГ в почве, отобранной с бывшего места дислокации воинской части.

Ключевые слова: фотогенерированный йод; 1,1-диметилгидразин; определение; объекты окружающей среды.

USING OF PHOTOGENERATED IODINE FOR DETERMINATION OF 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE IN ENVIRONMENTAL OBJECTS

© Elena V. Turusova*, Oleg E. Nasakin

I. N. Ulyanov Chuvash State University, 15 Moskovsky prosp., Cheboksary, 428015, Russia; e-mail: elvastur@ya.ru

Received August 13, 2019. Revised November 8, 2019. Accepted November 27, 2019.

A photochemical method for determination of 1,1-dimethylhydrazine $H_2NN(CH_3)_2$ (unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH)) based on titration of the analyte with photogenerated iodine obtained by irradiation of an auxiliary solution containing potassium iodide and a mixture of sensitizers (EOSIN Y:auramine:fluorescein taken in a molar ratio 1:1:1) in an acetate medium (pH 6) has been developed. With increasing acidity, a decrease in the rate of photogeneration is observed which is most likely attributed to disproportionation of the resultant titrant. Since the titrant (iodine) content is controlled by the voltammetric method, the photochemical titration of UDMH is accompanied by a decrease in the current strength in the circuit of the amperometric setup and stabilization indicates the completeness of the reaction. Measurements of the photogeneration time necessary to compensate for the loss of titrant in the cell upon further irradiation of the solution in the presence of atmospheric oxygen provide quantitative assessing of the UDMH content in environmental objects. Since the analyte interacts with the titrant in a molar

ratio 1:2, we suggest the possibility of UDMH oxidation to NDMA (N-nitrosodimethylamine). A photochemical method of UDMH determination in solution is thus developed with the detection and determination limits (0.49 and 1.62) µg/ml, respectively. Unfortunately, the sensitivity of the proposed methodology does not allow determination of a toxic chemical contaminant at the MPC level which necessitates preconcentration of the mobile forms of UDMH by steam distillation in a 40 % sodium hydroxide solution. The developed methodology matches the validation parameters by the indices of linearity, ranking, correctness and thus can be recommended for determination of the UDMH content in any analytical laboratory. The photochemical method was tested in the analysis of soil samples taken from background and contaminated territories as well as natural water. A slight excess of the UDMH content has been found in the soil taken from the former location of the military unit.

Keywords: photogenerated iodine; unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH); determination; environmental objects.

Оценка генетических и токсических последствий антропогенного загрязнения окружающей среды для живых организмов является на сегодняшний день одной из наиболее актуальных проблем [1]. Особого внимания среди высокотоксичных химических контаминантов заслуживает 1,1-диметилгидразин (НДМГ), который входит в состав ракетного топлива, используемого при запуске межконтинентальных баллистических ракет типа «Протон» [2]. Известно, что при падении первых ступеней ракет-носителей в топливных магистралях может находиться от 0,6 до 4,0 т несгоревшего НДМГ, из которых 10 – 30 кг достигает поверхности земли [2] и вследствие высокого миграционного потенциала в ландшафтах предопределяет возникновение отдельных техногенных аномалий [3]. Хроническое воздействие низких доз НДМГ на животный организм приводит к поражению печени, центральной нервной, сердечно-сосудистой и кроветворной систем [1, 4-8]. В РФ установленные ПДК НДМГ в воде водоемов рыбохозяйственного назначения и почве составляют 0,50 мкг/л и 0,10 мг/кг соответственно, а общий допустимый уровень (ОДУ) в воде хозяйственно-бытового назначения -0,06 мкг/л [8, 9]. Современные подходы для определения следовых количеств НДМГ обладают рядом недостатков. Так, например, возможности фотометрических методов [10], характеризующихся простотой и доступностью аппаратурного оформления, ограничиваются недостаточными чувствительностью и селективностью [9, 11]. Высокочувствительные хроматографические методы [12-18] и метод капиллярного электрофореза с электрохимическим детектированием [19] требуют проведения трудоемкой и длительной пробоподготовки [9, 11].

Цель работы — разработка фотохимической методики определения НДМГ, основанной на титровании аналита фотогенерированным йодом. Титрант получали в результате облучения вспомогательного раствора, содержащего йодид калия, сенсибилизатор (смесь эозината натрия, аурамина и флуоресцеина в молярном соотношении 1:1:1) и ацетатный буферный раствор (pH 6). Так как содержание титранта контролировали вольтамперометрическим методом, фотохимическое титрование НДМГ сопровождается уменьшением силы тока в цепи амперометрической установки. Стабилизация тока свидетельствует о полноте протекания реакции. Дальнейшее облучение раствора и измерение времени фотогенерации, необходимого для восполнения убыли титранта в ячейке, позволяет количественно оценить содержание НДМГ в объектах окружающей среды.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. В работе использовали HCl ($\rho = 1,19$ г/мл, хч), йодид калия (чда), эозинат натрия (чда), H₃PO₄ ($\rho = 1,70$ г/мл, хч), оксид кальция (чда), сульфид натрия (чда), гидроксид натрия (чда), H₂SO₄ ($\rho = 1,83$ г/мл, чда), 98 %-ный НДМГ (ГСО, Sigma Aldrich, Германия). Кислотность, необходимую для фотогенерации титранта, поддерживали введением в поглотительную систему буферного раствора с pH = 6.

Аппаратура. Титрование НДМГ проводили с использованием установки, описанной в работе [20]. Значение pH измеряли с помощью ионометра «pH-150MИ» со стеклянным индикаторным электродом.

В ячейку установки для фотохимического титрования помещали 40,0 мл 0,50 М раствора йодида калия и 10,0 мл сенсибилизатора. Кислотность в ячейке создавали введением 20,0 мл соответствующего буферного раствора. Полученную смесь продували воздухом и облучали светом в течение 1-2 мин, генерируя титрант до его содержания 3,28 · 10⁻⁵ ммоль (пороговое значение). Содержание титранта в сосуде контролировали вольтамперометрическим методом по изменению силы тока в цепи амперометрической установки. После достижения порогового значения в ячейку вводили 1,0 – 5,0 мл рабочего раствора, фиксируя при этом изменение показаний гальванометра. Достижение постоянного значения силы тока в цепи амперометрической установки свидетельствовало о полноте протекания реакции. Затем вспомогательный раствор вновь продували воздухом в течение 1 – 2 мин, облучали светом и измеряли время, необходимое для восполнения убыли титранта в ячейке. Для проведения последующих определений раствор, находящийся в ячейке для фотохимического титрования, вновь облучали светом, генерируя титрант до его порогового значения. Один и тот же поглотительный раствор позволяет проводить 10 – 20 определений.

Содержание НДМГ (мг/л) рассчитывали по формулам:

$$X = rac{ \amalg. д. \Delta \Delta \overline{I} M V_{\kappa}}{2 V_{a}}$$

(по изменению силы тока в цепи амперометрической установки),

$$X = \frac{\coprod, \exists, \Delta \overline{\tau} M V_{\text{K}}}{2V_{\text{R}}}$$

(по времени генерации титранта), где Ц.д. — цена деления установки, рассчитанная по времени генерации (5,33 · 10⁻⁷ ммоль/с) и изменению силы тока (6,67 · 10⁻⁷ ммоль/мкА) соответственно; $\Delta\Delta\bar{I}, \Delta\bar{\tau}$ — изменение силы тока (мкА) и времени генерации титранта (с) соответственно с учетом контрольного опыта; M — молярная масса НДМГ, 60,1 г/моль; $V_{\rm K}$ — объем мерной колбы, мл; $V_{\rm a}$ — объем аликвотной части, мл.

Обсуждение результатов

Чувствительность определения восстановителей фотохимическим методом в первую очередь зависит от условий фотогенерации титранта, а именно, кислотности раствора и природы сенсибилизатора.

Влияние природы сенсибилизатора. В связи с тем, что скорость генерирования титранта при заданной интенсивности облучения зависит



Зависимость скорости фотогенерации йода от кислотности раствора

The dependence of the iodine photogeneration rate on the solution acidity

только от количества поглощаемого сенсибилизатором света [21], увеличение диапазона поглощения, достигаемое применением соответствующего красителя, позволяет изменять скорость фотогенерации титранта и, следовательно, регулировать чувствительность определения восстановителя. Кинетику фотогенерации титранта изучали в присутствии эозината натрия, аурамина и флуоресцеина, а также их смесей. Согласно полученным результатам (табл. 1) применение смеси сенсибилизаторов (эозината натрия, аурамина и флуоресцеина в молярном соотношении 1:1:1) позволяет увеличить скорость генерации титранта практически вдвое, что, вероятно, связано с расширением диапазона поглощения.

Влияние рН. Согласно данным работы [21] в интервале значений рН 5 – 9 скорость фотогенерации йода постоянна и не зависит от кислотности раствора. Однако в соответствии с данными табл. 1 постоянное значение скорости наблюдается при рН 5 – 7 (рисунок). Дальнейшее увеличение кислотности раствора сопровождается уменьшением скорости фотогенерации, что, скорее всего, связано с диспропорционированием образующегося титранта. В связи с этим определение НДМГ проводили при рН 6,0. Поскольку

Скорость генерации титранта, Ц.д. · 10⁴, ммоль/с, при рН Сенсибилизатор 4,0 5,06,0 7,0 8,0 9,0 10,0 1,721,07 1 2,22 2,53 2,512,470,42 $\mathbf{2}$ 2,07 2,29 2,322,271,59 0,94 0,30 3 2,251,752,412,402,451,101,451 + 23,90 2,76 2,10 4,11 4,15 4,103,41 2,00 1 + 33,80 4,02 3,98 4,00 3,29 2,65 2 + 33,90 4,05 4,09 2,752,104,01 3,40 1 + 2 + 35,07 3,91 3,25 5.315.335,304,57Примечание. Сенсибилизатор: 1 — эозинат натрия; 2 — флуоресцеин; 3 — аурамин.

Таблица 1. Кинетика фотогенерации йода (n = 4)**Table 1.** Kinetics of iodine photogeneration (n = 4)

предложенная методика позволяет определять НДМГ как по времени генерации титранта ($\Delta \bar{\tau}$, с), так и по изменению силы тока в цепи амперометрической установки ($\Delta \Delta \bar{I}$, мкА), рассчитали Ц.д. по $\Delta \Delta \bar{I}$ при рН 6 (6,67 · 10⁻⁴ ммоль/мкА).

Исследование механизма взаимодействия НДМГ с фотогенерированным йодом. В связи с тем, что НДМГ легко окисляется кислородом и другими природными окислителями с образованием целого ряда веществ [22, 23], можно предположить возможность его трансформации и под действием фотогенерированного йода. На основании результатов фотохимического титрования модельных систем (табл. 2), согласно которым аналит взаимодействует с титрантом в молярном соотношении 1:2, предположили возможный механизм окисления НДМГ:

$$(CH_3)_2N-NH_2 + 2I_2 + H_2O \rightarrow$$

 $\rightarrow (CH_3)_2N-N=O + 4HI.$

Для подтверждения отсутствия систематической ошибки предлагаемой методики использовали метод «введено-найдено» (табл. 3). Согласно данным табл. 3 полученные результаты согласуются между собой и с результатами арбитражного метода (ГХ). Метрологические характеристики предложенной методики приведены в табл. 4. Из рассчитанных значений пределов обнаружения и определения видно, что методика не позволяет определять НДМГ на уровне ПДК, поэтому для повышения чувствительности и селективности определения необходимо проведение дополнительной пробоподготовки.

Определение НДМГ в почве. Анализировали два образца почвы: образец 1 (фоновый), отобранный весной 2019 г. в районе города Ахтубинска Астраханской обл., и образец 2 (загрязненный НДМГ), отобранный с бывшего места дислокации воинской части одновременно с образцом 1.

Отбор проб осуществляли согласно рекомендациям ГОСТ 17.4.4.02–2017. Образцы сушили при комнатной температуре на воздухе в течение двух дней, влажность воздушно-сухого препарата составила 11,8 % (влажность исходного сырья — 98 %) [24].

В навеску почвы массой 10,0 г вносили 5,0 г оксида кальция и перемешивали. Полученный образец обрабатывали 40,0 мл диализованной воды. Для увеличения степени извлечения НДМГ полученную суспензию нагревали в течение 7 мин при 90 °С, после чего вводили 1,0 мл

Таблица 2. Результаты фотохимического определения НДМГ (n = 6) **Table 2.** The results of photochemical determination of UDMH (n = 6)

Введе	но НДМГ	$\Delta \Delta \overline{I}$ are Δ	\overline{n}_{r} · 10 ⁹ ммоль	9 MMOTE 7- :n		\overline{n} $\cdot 10^9$ MMORE	\overline{n}_{-} : $n_{}$
МКГ	· 10 ⁹ , ммоль	$\Delta \Delta I$, MKA	m_{1_2} 10, mmond	<i>и</i> 1 ₂ . <i>и</i> НДМГ	Δι, ε	m_{1_2} 10, minorid	<i>и</i> 1 ₂ . <i>и</i> ндмг
0,20	3,33	9,5	6,34	1,9:1,0	12,0	6,40	1,9:1,0
0,30	4,99	14,5	9,67	1,9:1,0	18,0	9,59	1,9:1,0
0,40	6,66	19,5	13,01	1,9:1,0	24,0	12,79	1,9:1,0
0,50	8,32	24,5	16,34	2,0:1,0	31,0	16,52	2,0:1,0

Таблица 3. Результаты определения НДМГ в модельной системе методом «введено – найдено» **Table 3.** The results of UDMH determination in a model system using spiked test

		Найдено НДМГ							
Содержание НДМГ, мкг/мл	Добавка НДМГ, мкг/мл	методом ГХ		фотохимически					
				по $\Delta\Deltaar{I}$		по $\Delta \overline{\tau}$			
		мкг/мл	%	мкг/мл	%	мкг/мл	%		
0,50	0,05	0,54	98,2	0,55	98,2	0,55	98,2		
	0,10	0,60	100,0	0,60	100,0	0,59	98,2		
0,55	0,05	0,60	100,0	0,59	98,3	0,60	100,0		
	0,10	0,64	98,5	0,64	98,5	0,65	100,0		
0,60	0,05	0,65	100,0	0,65	100,0	0,65	100,0		
	0,10	0,70	100,0	0,70	100,0	0,70	100,0		
Метрологические характеристи- ки методов определения НДМГ		$\overline{X} = 99,45; S_{\overline{x}} = 0,3412;$ $\Delta x = 3,07 \%; \sigma = 3,05$		$\overline{X} = 99,22; S_{\overline{x}} = 0,3543; \Delta x = 3,19 \%; \sigma = 3,17$		$\overline{X} = 99,40; S_{\overline{x}} = 0,3794; \Delta x = 3,41 \%; \sigma = 3,39$			
Примечание , α — наиболее вероятная погрешность анализа при $P = 0.98$ и $f = 5$									

раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,70$ г/мл) и отфильтровывали, количественно переводя раствор в мерную колбу на 50 мл. Для устранения влияния матрицы к полученному раствору добавляли 20,0 мл 0,04 М раствора NaOH и отгоняли в приемник, содержащий 2,0 мл 0,10 М раствора H_2SO_4 [22]. Продукт, собранный в интервале температур 63 – 65 °C, количественно переносили в мерную колбу на 25,0 мл и доводили объем раствора диализованной водой до метки (рабочий раствор).

Предварительно в ячейку для фотохимического титрования помещали 40,0 мл 0,05 М раствора йодида калия, 10,0 мл 10 %-ного раствора эозината натрия и 20,0 мл ацетатного буферного раствора (рН 6). Полученную смесь продували воздухом и облучали светом в течение 1 – 2 мин, генерируя титрант со скоростью 3,20 · 10⁻⁵ ммоль/мин до его содержания 3,28 · 10⁻⁵ ммоль (пороговое значение). Содержание титранта в сосуде контролировали вольтамперометрически по изменению силы тока в цепи амперометрической установки. После достижения порогового значения в ячейку вводили 5,0 мл рабочего раствора, фиксируя при этом изменение показаний гальванометра. Достижение постоянной силы тока в цепи амперометрической установки свидетельствовало о полноте протекания реакции. Затем вспомогательный раствор вновь продували воздухом в течение 1 – 2 мин, облучали светом и измеряли время, необходимое для восполнения

убыли титранта в ячейке. Для проведения последующих определений раствор, находящийся в ячейке для фотохимического титрования, вновь облучали светом, генерируя титрант до его порогового значения. Один и тот же поглотительный раствор позволяет проводить 10 – 20 определений.

Содержание НДМГ (мг/кг) рассчитывали по формулам:

$$X = \frac{\text{Ц. д. } \Delta \Delta \overline{I} M V_{\text{к}}}{2m(1-W)V_{\text{a}}}$$

(по изменению силы тока в цепи амперометрической установки);

$$X = \frac{\coprod, \exists, \Delta \overline{\tau} M V_{\kappa}}{2m(1-W)V_{a}}$$

(по времени генерации титранта), где Ц.д. — цена деления установки, рассчитанная по времени генерации (5,33 · 10⁻⁷ ммоль/с) и изменению силы тока (6,67 · 10⁻⁷ ммоль/мкА) соответственно; $\Delta\Delta\bar{I}, \Delta\bar{\tau}$ — изменение силы тока (мкА) и времени генерации титранта (с) соответственно с учетом контрольного опыта, мкА/с; M — молярная масса НДМГ, 60,1 г/моль; $V_{\rm k}$ — объем мерной колбы, мл; $V_{\rm a}$ — объем аликвотной части, мл; W — массовая доля влаги; m — масса навески почвы, кг.

Таблица 4. Метрологические характеристики методики фотохимического определения НДМГ **Table 4.** The metrological characteristics of the photochemical technique for UDMH determination

The metrological characteristics of the photoeneningal contribution							
Параметр	$Πο \Delta \Delta \overline{I}$	$\Pi o \Delta \overline{\tau}$					
Линейный динамический диапазон, мкг/мл	0,25 -	- 2,00					
Уравнение градуи ровочной характеристики $y=ax+b$	y = 24,995x - 0,0321	y = 31,19x + 0,0357					
R	1,000	1,000					
Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	0,10 -	- 2,00					
Предел определения, мкг/мл	1,	62					
Предел обнаружения, мкг/мл	0,4	49					

Таблица 5. Результаты определения НДМГ в почве (n = 7; P = 0.95) **Table 5.** The results of UDMH determination in soils (n = 7; P = 0.95)

	– Добавка, _ мг/кг	Найдено, мг/кг						
06			фотохи	методом ГХ [12]				
Ооразец		$\Delta\Deltaar{I}$				$\Delta \overline{\tau}$		
		$\overline{m} \pm \Delta \overline{m}$	S_r , $\%$	$\overline{m} \pm \Delta \overline{m}$	S_r , $\%$	$\overline{m} \pm \Delta \overline{m}$	S_r , $\%$	
1	0,00	—	—	—	—	$0,014 \pm 0,001$	7,14	
	0,02	$0,033 \pm 0,003$	9,09	$0,032 \pm 0,003$	9,38	$0,030 \pm 0,001$	3,33	
	0,04	$0,053 \pm 0,003$	5,66	$0,048 \pm 0,003$	$6,\!25$	$0,049 \pm 0,001$	2,04	
2	0,00	$0,120 \pm 0,004$	3,33	$0,123 \pm 0,004$	3,25	$0,118 \pm 0,002$	1,69	
	0,02	$0,134 \pm 0,004$	2,99	$0,139 \pm 0,004$	2,88	$0,139 \pm 0,002$	1,44	
	0,04	$0,160 \pm 0,004$	2,50	$0,160 \pm 0,004$	2,50	$0,158 \pm 0,002$	$1,\!27$	

	 Добавка, мкг/л	Найдено, мкг/л							
Образец			фотохі	методом ГХ [12]					
		$\Delta\Delta \overline{I}$				$\Delta \overline{\tau}$			
		$\overline{m} \pm \Delta \overline{m}$	S_r , %	$\overline{m} \pm \Delta \overline{m}$	S_r , $\%$	$\overline{m} \pm \Delta \overline{m}$	S_r , %		
1	0,00	—	—	—	—	$0,094 \pm 0,004$	4,26		
	0,20	$0,301 \pm 0,012$	3,99	$0,296 \pm 0,012$	4,05	$0,290 \pm 0,007$	2,41		
	0,40	$0,481 \pm 0,013$	2,70	$0,048 \pm 0,003$	6,25	_	_		
2	0,00	_		_	_	$0,056 \pm 0,002$	3,57		
	0,20	$0,251 \pm 0,010$	3,98	$0,248 \pm 0,010$	4,03	$0,250 \pm 0,007$	2,80		
	0,40	$0,451 \pm 0,013$	2,88	$0,440 \pm 0,013$	2,96	_	_		

Таблица 6. Результаты определения НДМГ в природной поверхностной воде (n = 7; P = 0.95) **Table 6.** The results of UDMH determination in natural surface water (n = 7; P = 0.95)

Правильность полученных результатов контролировали методом «введено – найдено» и газохроматографическим методом [12]. Результаты определения остаточных количеств НДМГ в почве представлены в табл. 5.

Содержания токсичного химического контаминанта, определенные по времени генерации титранта и изменению силы тока, согласуются между собой, а также с результатами арбитражного метода (ГХ). Несмотря на то что второй образец был отобран с территории бывшей воинской части спустя год после ее расформирования, найденное содержание НДМГ превышает регламентируемое в 1,2 раза.

Определение НДМГ в воде. Пробы воды отбирали весной 2019 г. согласно Р 52.24.353–2012 [25] с левого берега ерика Постепка в 2 км от г. Знаменска (образец 1) и р. Ахтубы в 1 км от г. Ахтубинска (образец 2). Для устранения влияния матрицы в исследуемой пробе объемом 1,0 л растворяли 650,0 г NaOH и отгоняли в приемник, содержащий 2,0 мл 0,50 М раствора H_2SO_4 [22]. Продукт, собранный в интервале температур 63 – 65 °С, количественно переводили в мерную колбу на 25,0 мл и доводили объем раствора диализованной водой до метки (рабочий раствор). Дальнейшее определение НДМГ проводили по описанной выше методике.

Содержание НДМГ (мкг/л) рассчитывали по формулам:

$$X = \frac{\coprod, \exists, \Delta \Delta \bar{I}MV_{\kappa} \cdot 10^{-3}}{2V_{\rm inp}V_{\rm a}} = \frac{\coprod, \exists, \Delta \Delta \bar{I}MV_{\kappa} \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1 \cdot V_{\rm a}}$$

(по изменению силы тока);

$$X = \frac{\coprod, \varPi, \Delta \overline{\tau} M V_{\kappa} \cdot 10^{-3}}{2 V_{\text{np}} V_{\text{a}}} = \frac{\coprod, \varPi, \Delta \overline{\tau} M V_{\kappa} \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1 \cdot V_{\text{a}}}$$

(по времени генерации титранта), где $V_{\rm np}$ — объем пробы воды, л.

Правильность полученных результатов контролировали методом «введено-найдено» и газохроматографическим методом [12]. Результаты определения остаточных количеств НДМГ в природной поверхностной воде представлены в табл. 6.

На основании данных табл. 6 все найденные содержания НДМГ согласуются между собой; оба образца соответствуют санитарно-эпидемиологическим нормам, регламентируемым ГН 2.1.5.689–98.

Заключение

Таким образом, разработана фотохимическая методика определения НДМГ, основанная на титровании аналита фотогенерированным йодом. Методика проста в выполнении и не требует дорогостоящего оборудования. Повысить чувствительность и устранить мешающее влияние сложной матрицы позволяет предварительное концентрирование подвижных форм НДМГ путем отгонки с водяным паром в среде 40 %ного раствора гидроксида натрия. Разработанная методика удовлетворяет параметрам валидации по таким показателям, как линейность, прецизионность, правильность, и может быть рекомендована, для определения НДМГ в любой контрольно-аналитической лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Колумбаева С. Ж., Шалахметова Т. М., Бегимбетова Д. А. и др. Мутагенное действие компонента ракетного топлива несимметричного диметилгидразина на крыс разного возраста / Генетика. 2007. Т. 43. № 6. С. 742 746.
- Carlsen L., Kenessov B. N., Batyrbekova S. Ye. A QSAR/ QSTR Study on the Environmental Health Impact by the Rocket Fuel 1,1-Dimethyl Hydrazine and its Transformation Products / Environ. Health Insights. 2008. Vol. 1. P. 11 – 20. DOI: 10.4137/EHI.S889.
- Баранов М. Е. Определение загрязнения почвы ракетным топливом с помощью тест-объектов / Глобальная ядерная безопасность. 2018. № 1(26). С. 24 – 35.

- Kao Y. H., Chong C. H., Ng W. T., Lim D. Hydrazine inhalation hepatotoxicity / Occup. Med. 2007. Vol. 57. N 7. P. 535 – 537. DOI: 10.1093/occmed/kqm077.
- Панин Л. Е., Петрова А. Ю. Медико-социальные и экологические проблемы использования ракет на жидком топливе (гептил) / Бюллетень СО РАМН. 2006. Т. 26. № 1. С. 124 – 131.
- Кулмагамбетов И. Р., Муравлева Л. Е., Абдрахманова Ю. Е. и др. Влияние несимметричного диметилгидразина на физико-химические свойства плазмы крови экспериментальных животных / Авиакосмическая и экологическая медицина. 2008. Т. 42. № 1. С. 32 35.
- Лавриенко И. А., Батырбекова С. Е., Лавриенко В. А., Бабина А. В. Исследование токсичного воздействия ракетного топлива на периферическую нервную систему и функциональные показатели клеток крови лабораторных животных / Бюллетень СО РАМН. 2010. Т. 30. № 2. С. 60 – 64.
- Ломакин А. И., Трикман О. П., Скрипкина Л. Э. и др. Токсическое воздействие несимметричного диметилгидразина (гептила) на организм человека / Вестн. клин. больницы № 51. Сентябрь 2012. С. 59 – 61.
- Затираха А. В., Смоленков А. Д., Елфимова Я. А., Шпигун О. А. Высокочувствительное ионохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина / Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 4. С. 545 – 556.
- Юданов П. М. Перспективные методы анализа несимметричного диметилгидразина в окружающей среде / Научные и образовательные проблемы гражданской защиты. 2013. № 2. С. 93 – 96.
- 11. Белозерцев А. И., Черемисина О. В., Эль-Салим С. З., Манойлов В. В. Количественное определение несимметричного диметилгидразина в растворах методом спектроскопии комбинированного рассеяния / Научное приборостроение. 2017. Т. 27. № 2. С. 47 56.
- Сотников Е. Е., Московкин А. С. Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина в воде / Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 2. С. 139 142.
- Kosyakov D. S., Ul'yanovskii N. V., Pokryshkin S. A., et al. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry / Int. J. Environ. Anal. Chem. 2015. Vol. 95. N 14. P. 1321 – 1337. DOI: 10.1080/03067319.2015.1090569.
- 14. Абилев М. Б., Кенесов Б. Н., Батырбекова С. Е. Газохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина в образцах воды методом твердофазной микроэкстракции с дериватизацией / Вестн. КазНУ. Серия химич. 2014. № 3. С. 93 – 102.
- Смоленков А. Д., Чернобровкина А. В., Смирнов Р. С., Шпигун О. А. Определение гидразина методом жидкостной хроматографии с предварительной дериватизацией 2,3-нафталиндиальдегидом / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 4. С. 404 – 408.
- Смирнов Р. С., Смоленков А. Д., Болотник Т. А., Шпигун О. А. Предколоночная дериватизация с глиоксалем как новый подход к высокочувствительному ВЭЖХ-УФ-определению / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 9. С. 923 – 930.
- Смоленков А. Д., Пономаренко С. А., Шпигун О. А. Закономерности удерживания 1,1 диметилгидразина и продуктов его разложения на силикагелях с привитыми алкильными группами в режиме ион-парной хроматографии / Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 565 – 574.
- Родин И. А., Москвин Д. Н., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах / Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1039 – 1044.
- Guo L., Matysik F. M., Gläser P., Engewald W. Determination of hydrazine, monomethylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine, and 1,2-dimethylhydrazine by nonaqueous capillary electrophoresis with amperometric detection / Electrophoresis. 2005. Vol. 26. N 17. P. 3341 – 3348. DOI: 10.1002/ elps.200500188.

- Пат. 122490 РФ. Анализатор фотохимический / Турусова Е. В., Лыщиков А. Н., Насакин О. Е. // ФГОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова». N 2012124461/15; заявл. 13.06.2012; опубл. 27.11.2012, бюл. № 33.
- Додин Е. И. Фотохимический анализ. М.: Металлургия, 1979. — 174 с.
- 22. Ульяновский Н. В., Косяков Д. С., Боголицын К. Г. и др. Особенности пробоподготовки при хроматографическом определении 1,1-диметилгидразина и N-нитрозодиметиламина в торфяных почвах / Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 2. С. 78 – 84.
- Кенесов Б. Н., Батырбекова С. Е. Актуальные направления изучения экологических последствий проливов ракетного топлива на основе высокотоксичного 1,1-диметилгидразина / Вестн. КазНУ. Серия химическая. 2012. № 2. С. 124 131.
- ГОСТ ISO 11464–2015. Качество почвы. Предварительная подготовка проб для физико-химического анализа. — М.: Стандартинформ, 2015. — 10 с.
- P 52.24.353–2012. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. — Ростов-на-Дону: Росгидромет, ΦГБУ «ГХИ», 2012. — 36 с.

REFERENCES

- Kolumbayeva S. Zh., Shalakhmetova T. M., Begimbetova D. A., et al. Mutagenic effect of the rocket fuel component unsymmetrical dimethylhydrazine on rats of different age / Rus. J. Genet. 2007. Vol. 43. N 6. P. 608 – 612. DOI: 10.1134/S1022795407060038.
- Carlsen L., Kenessov B. N., Batyrbekova S. Ye. A QSAR/ QSTR Study on the Environmental Health Impact by the Rocket Fuel 1,1-Dimethyl Hydrazine and its Transformation Products / Environ. Health Insights. 2008. Vol. 1. P. 11 – 20. DOI: 10.4137/EHI.S889.
- Baranov M. E. Determination of soil contamination by rocket fuel using test objects / Glob. Yadern. Bezopasn. 2018. N 1(26). P. 24 – 35 [in Russian].
- Kao Y. H., Chong C. H., Ng W. T., Lim D. Hydrazine inhalation hepatotoxicity / Occup. Med. 2007. Vol. 57. N 7. P. 535 – 537. DOI: 10.1093/occmed/kqm077.
- Panin L. E., Petrova A. Yu. Medical, social and environmental problems of using rockets with liquid fuel (heptyl) / Byull. SO RAMN. 2006. Vol. 26. N 1. P. 124 – 131 [in Russian].
- Kulmagambetov I. R., Muravleva L. E., Abdrakhmanova Yu. E., et al. Effects of asymmetric dimethyl hydrazine on physical and chemical properties of blood plasma in experimental animals / Aviakosmicheskaya i ekologicheskaya meditsina. 2008. Vol. 42. N 1. P. 32 – 35 [in Russian].
- Lavrienko I. A., Batyrbekova S. E., Lavrienko V. A., Babina A. V. The investigation of the rocket fuel toxic influence on peripheral nervous system and functional indexes of laboratory animals blood cells / Byull. SO RAMN. 2010. Vol. 30. N 2. P. 60 – 64 [in Russian].
- Lomakin A. I., Trikman O. P., Skripkina L. E., et al. The toxic effect of asymmetric dimethylhydrazine (heptyl) on the human body / Byull. Klin. Bol'n. N 51. 2012. P. 59 – 61 [in Russian].
- Zatirakha A. V., Smolenkov A. D., Elfimova Y. A., Shpigun O. A. Highly sensitive ion chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2009. Vol. 9. N 4. P. 545 – 556 [in Russan].
- Yudanov P. M. Promising methods for the analysis of asymmetric dimethylhydrazine in the environment / Nauch. Obrazovat. Probl. Grazhd. Zashch. 2013. N 2. P. 93 96 [in Russian].
- Belozertsev A. I., Cheremisina O. V., El Salim S. Z., Manoilov V. V. Quantitative determination of asymmetric dimethylhydrazine in solutions by Raman spectroscopy / Nauch. Priborostr. 2017. Vol. 27. N 2. P. 47 – 56 [in Russian].
- Sotnikov E. E., Moskovkin A. S. Gas-chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine in water / J. Anal. Chem. 2006. Vol. 61. N 2. P. 129 – 132. DOI: 10.1134/S1061934806.

- Kosyakov D. S., Ul'yanovskii N. V., Pokryshkin S. A., et al. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry / Int. J. Environ. Anal. Chem. 2015. Vol. 95. N 14. P. 1321 – 1337. DOI: 10.1080/03067319.2015.1090569.
- Abilev M., Kenessov B., Batyrbekova S. Gas chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine in water samples by solid-phase microextraction with derivatization / Khim. Byul. Kaz. Nats. Univ. 2014. N 3. P. 91 – 102 [in Russian]. DOI: 10.15328/chemb\$2014\$391-102.
- Smolenkov A. D., Chernobrovkina A. V., Smirnov R. S., Shpigun O. A. Determination of hydrazine by liquid chromatography with preliminary derivatization with naphthalene-2,3-dialdehyde / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 4. P. 360 – 363. DOI: 10.1134//S1061934812040120.
- Smirnov R. S., Smolenkov A. D., Bolotnik T. A., Shpigun O. A. Precolumn derivatization with glyoxal as a new approach to the highly sensitive HPLC-UV determination of unsymmetrical dimethylhydrazine / J. Anal. Chem. 2013. Vol. 68. N 9. P. 837 – 844. DOI: 10.1134/S1061934813090116.
- Smolenkov A. D., Ponomarenko S. A., Shpigun O. A. The retention of 1,1-dimethylhydrazine and its decomposition products on alkyl-grafted silica gels under the ion pair chromatography conditions / Rus. J. Phys Chem. A. 2009. Vol. 83. N 3. P. 478 – 487. DOI: 10.1134/S0036024409030261.
- Rodin I. A., Moskvin D. N., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Transformations of asymmetric dimethylhydrazine

in soils / Rus. J. Phys. Chem. 2008. Vol. 82. N 6. P. 911 – 915. DOI: 10.1134/S003602440806006X.

- Guo L., Matysik F. M., Gläser P., Engewald W. Determination of hydrazine, monomethylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine, and 1,2-dimethylhydrazine by nonaqueous capillary electrophoresis with amperometric detection / Electrophoresis. 2005. Vol. 26. N 17. P. 3341 – 3348. DOI: 10.1002/elps. 200500188.
- RF Pat. 122490. Photochemical analyzer / Turusova E. V., Lyshchikov A. N., Nasakin O. E. // I. N. Ulyanov Chuvash State University. — N 2012124461/15; publ. 11/27/2012. Byull. N 33 [in Russian].
- Dodin E. I. Photochemical analysis. Moscow: Metallurgiya, 1979. — 174 p. [in Russian].
- Ul'yanovskii N. V., Kosyakov D. S., Bogolitsyn K. G., et al. Peculiarities of sample preparation in chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine and N-nitrosodimethylamine in peaty soils / Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya. 2015. Vol. 56. N 2. P. 78 – 84 [in Russian].
- Kenessov B. N., Batyrbekova S. E. Actual directions in study of ecological consequences of a highly toxic 1,1-dimethylhydrazine-based rocket fuel spills / Vestn. KazNU. Ser. Khim. 2012. N 2. P. 124 – 131 [in Russian].
- ISO 11464:2006. Soil quality. Pretreatment of samples for physico-chemical analysis. https://www.iso.org/standard/37718.html (accessed November 25, 2019).
- Recommendations R 52.24.353–2012. Sampling of land surface water and treated wastewater. — Rostov-on-Don: Rosgidromet, FSBI "GKhI", 2012. — 36 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

Физические методы исследования и контроля

Physical methods of research and monitoring

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-29-38

БЕСКОНТАКТНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ (ОБЗОР)

© Михаил Михайлович Мордасов, Александр Петрович Савенков*, Кирилл Евгеньевич Чечетов

Тамбовский государственный технический университет, Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106; *e-mail: savencow@yandex.ru

Статья поступила 28 августа 2019 г. Поступила после доработки 25 февраля 2020 г. Принята к публикации 27 февраля 2020 г.

Представлен обзор бесконтактных методов определения поверхностного натяжения жидкостей. Проведен анализ физических эффектов, положенных в их основу. Отмечены достоинства, недостатки, возможные диапазоны измерений и сферы применения бесконтактных методов. Рассмотрены пассивные методы, не требующие стимуляции объекта измерения, и активные, при реализации которых на жидкость оказывается то или иное воздействие. При анализе методов на основе капиллярных волн, применяемых для исследования свойств поверхностно-активных веществ, описаны электрические, электромагнитные, акустические, струйные и механические способы возбуждения капиллярных волн. Рассмотрены методы, базирующиеся на процессах в колеблющейся или вращающейся левитирующей капле жидкости (бесконтейнерные методы), используемые при исследовании свойств расплавов. Приведены методы на основе локальной деформации поверхности жидкости электрическим полем, акустическим импульсом и газовой струей. Показано, что для стандартных лабораторных условий наиболее перспективны аэродинамические методы, основанные на деформации поверхности контролируемой жидкости струей газа. Отмечено, что бесконтейнерные методы следует применять в условиях невесомости, методы на основе капиллярных волн и деформации поверхности жидкости сфокусированным акустическим импульсом — в случае невязких жидкостей. Методы на основе электрической деформации поверхности контролируемой жидкости имеют ограничение по толщине ее слоя, сравнительно высокую чувствительность к ее плотности и диэлектрической проницаемости, а также ряду других неконтролируемых факторов. Отмечено также, что аэродинамический бесконтактный метод определения поверхностного натяжения характеризуется низкой чувствительностью к плотности и вязкости контролируемой жидкости. Представленный обзор бесконтактных способов определения поверхностного натяжения позволит выбрать метод, наилучшим образом подходящий для решения конкретной измерительной задачи.

Ключевые слова: бесконтейнерные методы; деформация поверхности; капиллярная волна; левитирующая капля; струя газа; тепловые колебания.

NON-CONTACT METHODS FOR MEASURING THE SURFACE TENSION OF LIQUIDS (REVIEW)

© Mikhail M. Mordasov, Aleksandr P. Savenkov*, Kirill E. Chechetov

Tambov State Technical University, 106 Sovetskaya ul., Tambov, 392000, Russia; *e-mail: savencow@yandex.ru

Received August 28, 2019. Revised February 25, 2020. Accepted February 27, 2020.

A review of non-contact methods for determining the surface tension of liquids along with analysis of the physical effects underlying them is presented. A review of non-contact methods for determining the sur-

face tension of liquids along with analysis of the physical effects underlying them is presented. The advantages, disadvantages, possible ranges of measurements and scope of non-contact methods are discussed. Passive methods do not require any stimulation of the measurement object whereas active methods, when implemented, affect the liquid under study. Electrical, electromagnetic, acoustic, jet, and mechanical methods used for excitation of capillary waves are described in analysis of the methods based on capillary waves intended to study the properties of surface-active substances. We also considered methods based on the processes occurred in an oscillating or rotating levitating drop of liquid (containerless technology) used to study the properties of melts and methods based on local deformation of the liquid surface by the electric field, acoustic pulse, and gas jet. It is shown that aerodynamic methods based on deformation of the liquid surface under control by a gas stream are the most promising for standard laboratory conditions. It is noted that containerless methods should be used in zero gravity tests, whereas the methods based on capillary waves or deformation of the liquid surface with a focused acoustic pulse appeared useful in testing inviscid liquids. Methods based on electrical deformation of the liquid surface under control are limited with the thickness of the liquid layer, relatively high sensitivity to the density and dielectric constant of the liquid, and some other uncontrolled factors. It was also noted that aerodynamic non-contact method of the surface tension determination is characterized by low sensitivity to the density and viscosity of the controlled liquid. The presented review of non-contact methods of the surface tension determination provides optimal choice of the method most suited for solving specific measurement problems.

Keywords: containerless technology; capillary wave; contactless; deformation of the surface; levitated drop; gas jet; thermal vibrations.

Введение

Поверхностное натяжение жидкостей определяется свойствами тонкого слоя молекул на границе раздела фаз и в значительной степени зависит от загрязнений, выступающих в роли поверхностно-активных веществ (ПАВ). В особенности это характерно для расплавов металлов, контакт которых почти с любым веществом приводит к уменьшению поверхностного натяжения [1].

Специально полученные на поверхности жидкости пленки ПАВ (например, пленка Лен-

гмюра) требуют применения соответствующих подходов при определении поверхностного натяжения [2, 3]. Использование традиционных контактных методов в таких системах может привести к появлению методических погрешностей, а в случае вязких жидкостей — еще и к неприемлемым временным затратам.

Цель работы — обзор бесконтактных методов определения поверхностного натяжения жидкостей.



Рис. 1. Классификация бесконтактных методов определения поверхностного натяжения

Fig. 1. Classification of non-contact methods of measuring the surface tension of liquids

Классификация бесконтактных методов

Поверхностное натяжение определяют как при помощи воздействия на контролируемую жидкость (стимуляция объекта), так и без него, поэтому применяемые бесконтактные методы определения можно разделить на активные и пассивные. Отметим, что стимуляция объекта — статическое или динамическое изменение формы поверхности жидкости, при котором проявляется действие поверхностного натяжения.

Для классификации бесконтактных методов (рис. 1) использовали следующие признаки [4 – 7]:

наличие стимуляции (пассивные или активные методы);

фактор, воздействующий на жидкость;

реакция жидкости на воздействие;

параметр, используемый для определения ис-комой величины.

Методы на основе капиллярных волн

Капиллярными называют волны, свойства которых определяются в основном поверхностным натяжением, а не силой тяжести. Независимо от способа генерации капиллярных волн на поверхности жидкости их основные параметры связаны дисперсионным соотношением

$$\rho\omega^2 = \sigma k^3 + \rho g k, \tag{1}$$

где ρ — плотность жидкости; ω — угловая частота колебаний поверхности жидкости; σ — поверхностное натяжение; g — ускорение свободного падения; $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число [8].

Уравнение (1) справедливо, когда толщина слоя жидкости много больше длины волны λ . Минимальная длина капиллярной волны определяется формулой

$$\lambda^* = 2\pi \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}.$$
 (2)

Для воды $\lambda^* = 17$ мм, следовательно, преобладающее влияние поверхностного натяжения будет наблюдаться при меньшей длине генерируемой волны.

При уменьшении длины волны слагаемое σk^3 уравнения (1) резко возрастает, что позволяет пренебречь вкладом силы тяжести и определять поверхностное натяжение по формуле

$$\sigma = \frac{\rho f^2 \lambda^3}{2\pi}.$$
 (3)

При этом частота f колебаний, как правило, известна (это частота генератора, создающего капиллярные волны). Вязкость η жидкости демпфирует колебания ее поверхности и приводит к затуханию капиллярных волн. На практике при $k^2 \approx 0,4\omega\rho/\eta$ на расстоянии трех длин волн их амплитуда уменьшается до 500 раз [9 – 12].

Уменьшить затухание капиллярных волн можно, снизив частоту колебаний и увеличив длину волны. Однако максимальная длина волны ограничена влиянием силы тяжести. Так, для жидкости с параметрами, например, $\sigma = 50$ мH/м и $\rho = 1000$ кг/м³, минимальная длина капиллярной волны $\lambda^* = 14$ мм. При этом частота *f* составит ~10 Гц. Пренебрегая действием силы тяжести, при $k^2 = 0,3\omega\rho/\eta$ получим выражение для максимальной вязкости

$$\eta^* = 0.3 \sqrt[3]{\frac{\sigma^2 \rho}{2\pi f}} \approx 0.1 \ \Pi a \cdot c. \tag{4}$$

Очевидно, что при большей вязкости жидкости применение бесконтактных методов на основе капиллярных волн затруднено.

Независимо от использования для стимуляции бегущих или стоячих капиллярных волн отдельные элементы жидкости в поверхностном слое совершают почти круговые движения, а поверхность попеременно растягивается и сжимается. Эти процессы обуславливают затухание волн в чистых жидкостях. В растворах ПАВ и на покрытых пленкой поверхностях, в которых переходные состояния натяжения и сжатия сопровождаются значительными локальными изменениями поверхностного натяжения и переносом вещества между слоями, затухание значительно больше. По характеру изменения параметров капиллярных волн в зависимости от частоты, кроме поверхностного натяжения, изучают поверхностные релаксационные процессы [13].

Среди бесконтактных методов только основанные на капиллярных волнах признаны динамическими, т.е. позволяющими измерять динамическое поверхностное натяжение [13]. Поэтому их обычно используют для исследования свойств тонких пленок ПАВ на поверхности жидкой субфазы [3, 8, 11, 12, 14, 15 – 17].

Из (3) следует, что для определения о необходимо учитывать плотность жидкости р. При исследовании свойств ПАВ плотность жидкой субфазы, как правило, известна, однако в общем случае учет плотности — недостаток методов на основе капиллярных волн.

Наиболее простой способ возбуждения капиллярных волн — механические колебания сосуда с контролируемой жидкостью. Колебания могут быть как вертикальными, так и горизонтальными [14, 15]. Поскольку при таком способе возбуждения необходимо получить стоячие волны, частоту колебаний приходится менять [18]. Не-



Рис. 2. Схема бесконтактного струйного устройства для измерения поверхностного натяжения и вязкости жидкостей по параметрам капиллярных волн: 1 — емкость; 2 — жидкость; 3, 4 — струйные трубки с различным расстоянием между соплами; 5 — сопла; 6 — фотоприемник; 7 — источник света; 8, 9 — трубки питания

Fig. 2. Schematic representation of the non-contact device for measurements of the surface tension and viscosity using parameters of capillary waves: 1 - container; 2 - liquid; 3, 4 - jet tubes with different spacing between nozzles; 5 - nozzles; 6 - photodetector; 7 - light source; 8, 9 - air manifolds

достаток механического способа — существенные трудности (большие, чем для других способов) при возбуждении колебаний жидкости со сравнительно высокой вязкостью (более 0,05 Па · с).

Электрический способ возбуждения капиллярных волн заключается в подаче напряжения, меняющегося по гармоническому закону, на электрод, расположенный на некотором (несколько десятых миллиметра) расстоянии от поверхности жидкости, имеющей электрический контакт с заземляющим электродом [3, 8, 11, 12, 19]. Под действием колебаний напряжения в сотни вольт возбуждаются колебания поверхности амплитудой в несколько микрон [3, 8]. Достоинство способа — возможность его использования в случае сравнительно высокой вязкости жидкости [11].

Бесконтактно капиллярные волны можно возбудить также с помощью акустических колебаний и газовых струй [10, 16, 20].

В случае газовых струй возбуждение волн осуществляют одновременной импульсной их подачей (рис. 2) [10]. Воздействие струй на поверхность жидкости позволяет уменьшить эффект затухания. При таком импульсном способе длина волны определяется расстоянием между соплами. Поверхностное натяжение оценивают по частоте затухающих колебаний поверхности, а вязкость — по декременту затухания. Для повышения точности проводят поочередное определение о и η для двух значений длин волн. Для этого используют два набора сопел с различными расстояниями друг от друга на струйных трубках.

В случае более высокой вязкости жидкости (силы инерции значительно меньше вязкого трения) капиллярные волны формируют постоянным воздействием электрического поля [9]. Жидкость проходит через электрическое поле, создаваемое расположенными над ней линейными электродами, параллельными направлению движения. В области действия электрического поля формируется устойчивая картина капиллярных волн с гребнями под электродами и впадинами между ними. В направлении движения амплитуда Δh волн плавно возрастает от нуля до максимума Δh_m и дальше остается неизменной до окончания электродов. Длина волны λ равна расстоянию между электродами. Значения поверхностного натяжения и вязкости рассчитывают по формулам

$$\sigma = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon_0 \Delta E^2}{2\Delta h_m} - \rho g\right),$$
$$\eta = \frac{H_l^3 \varepsilon_0 x}{6w \Delta h} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Delta E^2,$$

где $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \, \Phi/\text{м}$ — электрическая постоянная; ΔE^2 — амплитуда изменения квадрата напряженности электрического поля на поверхности жидкости; H_l — толщина слоя жидкости; x — расстояние от начала электродов до линии определения амплитуды Δh ; w — скорость движения жидкости.

Амплитуду Δh находят путем обработки изображения, полученного цифровой камерой при помощи светового потока, проходящего через жидкость в вертикальном направлении.

Недостаток данного метода — низкая точность, обусловленная значительным влиянием неконтролируемых величин H_l и ΔE^2 на результаты измерений, и применимость только для движущихся жидкостей.

В методах на основе капиллярных волн параметры их распространения определяют, как правило, оптическими способами. При малой амплитуде волн используют интерференцию лазерного луча, отраженного от поверхности жидкости и конца оптоволокна, расположенного над ней [3, 8]. Параметры колебаний можно также определить по положению отраженного от поверхности луча [10, 14, 20].

Кроме оптических методов, применяют поляризованный электрод [11, 19], эффект Доплера при отражении ультразвуковых волн и измерение импеданса ультразвукового преобразователя [16].

Среди бесконтактных методов определения поверхностного натяжения жидкостей на основе



Рис. 3. Схемы перевода капли расплава в состояние левитации электростатическим (*a*), электромагнитным (*b*), аэродинамическим (*b*) и акустическим (*z*) способами: 1 — капля расплава; 2, 5 — основные электроды; 3 — трубка для загрузки и выгрузки образца; 4 — боковые электроды для перемещения образца в горизонтальной плоскости; 6, 7 — электрические обмотки; 8 — сопло; 9 – 11 — акустические излучатели в направлениях X, Y, Z соответственно

Fig. 3. Schematic representation of melt drop levitation using electrostatic (*a*), electromagnetic (*b*), aerodynamic (*c*), acoustic (*d*) methods: 1 -melt drop; 2, 5 -main electrodes; 3 -tube for sample loading and discharging; 4 -side electrodes used to move a sample in horizontal plane; 6, 7 -electrical coils; 8 -nozzle; 9 - 11 -acoustic emitters in *X*, *Y*, *Z* directions, respectively

капиллярных волн отметим методы с тепловым возбуждением [5 – 7], которые не требуют стимуляции объекта измерения. Они отличаются возможностью контроля проб малого объема (не более 3 мл) и высокой оперативностью. Основу для измерения поверхностного натяжения составляет дисперсионное соотношение (1) и упрощенная формула (3). Искомую величину определяют по центральной частоте линии спектра, соответствующей выбранной в устройстве длине волны [7].

Поверхность жидкости, кажущаяся абсолютно плоской, при увеличении оказывается подверженной хаотическим колебаниям, возбуждаемым тепловыми движениями молекул. Обычно амплитуда тепловых капиллярных волн составляет единицы нанометров, а длина — единицы микрон. Для измерения параметров тепловых капиллярных волн используют эффект рассеяния света. Волны на поверхности жидкости действуют подобно колеблющейся отражающей дифракционной решетке, отклоняя небольшую часть излучения от основного отраженного светового потока.

Главные проблемы реализации методов измерений поверхностного натяжения на основе теплового рассеяния света — малая интенсивность рассеянного излучения и сложность выделения единственной длины волны из множества накладывающихся друг на друга волн. Эти проблемы решают с помощью применения в устройствах принципа супергетеродинного оптического приемника [5 – 7].

Усовершенствованные устройства для реализации методов на основе рассеяния света на тепловых капиллярных волнах обеспечивают измерение поверхностного натяжения с относительной погрешностью не более 1, вязкости — 3 %. Однако эти методы имеют чрезвычайно низкий предел применения (по вязкости) в связи со сравнительно большим значением частоты f (см. (4)). Так, для минимально возможной частоты 1 кГц значение λ^* составляет 0,01 Па · с.

Бесконтейнерные методы левитирующей капли

При исследовании физических свойств расплавов широко используют бесконтейнерные методы левитирующей капли. В состоянии левитации контакт капли расплава с другими предметами отсутствует, а сама капля окружена инертным газом или вакуумом. Это предотвращает окисление поверхности контролируемого расплава и ее загрязнение и обеспечивает повышение точности измерений. Для отрыва капли от опоры используют электрическое поле, электромагнитное взаимодействие, поток газа или стоячие акустические волны высокой интенсивности [21 – 24] (рис. 3).

При электростатической левитации позиционирование капли осуществляют посредством регулирования напряжения на электродах 2, 4 и 5 в системе с обратной связью по сигналу от оптических систем на основе He – Ne-лазеров [21, 25 – 27]. Для передачи капле электрического заряда используют контактный, термоэлектронный и фотоэлектронный способы [21]. Нагревают и плавят образец при помощи ксеноновых ламп, Nd:YAG- или CO₂-лазеров [25]. Температуру образца контролируют пирометрами. Частоту колебаний капли и ее формы определяют с помощью цифровых видеокамер [25 – 28]. Диаметр капли при электростатической левитации составляет 1 – 3 мм.

Для электромагнитной левитации могут быть использованы электропроводные материалы или полупроводники, предварительно разогретые до состояния достаточной проводимости [29]. Перевод в состояние левитации, нагрев и плавление образца осуществляют путем создания в нем индукционных токов при пропускании через обмотки 6 и 7 переменного тока силой около 100 А и частотой 200 – 400 кГц [30 – 32]. Капля 1 занимает единственную устойчивую позицию в центре магнитной системы, при этом для ее позиционирования дополнительных устройств не требуется [23, 29]. Температуру расплава регулируют, охлаждая его смесью газов специального состава [23]. Частоту колебаний измеряют оптическими методами. Световой поток пропускают в зазоре между верхней и нижней обмотками [23, 29, 31]. Диаметр капли — 3 – 8 мм.

Аэродинамическая левитация основана на создании устойчивого пространственного положения образца при обтекании его потоком инертного газа в сопле 8 специальной формы [22, 24] или на поверхности пористой мембраны [33]. Нагрев и плавление образца проводят лазерным лучом [24, 34] или индукционным способом. Диаметр капли в этом случае 1 – 5 мм.

Известно, что в полях стоячих звуковых волн возможна левитация образцов вещества с плотностью большей, чем у окружающего их газа. Исследуемое вещество занимает положение в узлах звукового давления, соответствующих потенциальным ямам. Для левитации, например, капель воды радиусом 5 мм в воздухе необходима амплитуда звукового давления 4 кПа, что соответствует 166 дБ. Для левитации тел большей плотности, например, металлов, требуется большее звуковое давление. В обычных условиях один акустический излучатель кроме подъемной силы создает также и силы, достаточные для стабилизации положения капли в горизонтальной плоскости [22].

В условиях невесомости (рекомендуется для всех методов на основе левитации) целесообразно использовать три излучателя (9, 10, 11), акустические колебания которых распространяются в трех взаимно перпендикулярных плоскостях вдоль осей X, Y, Z соответственно (см. рис. 3, ϵ) [35].

О поверхностном натяжении капли расплава судят по частоте *f* ее колебаний в соответствии с выражением

$$\sigma = \frac{1}{8} \rho R^3 (2\pi f)^2, \tag{5}$$

где *R* — радиус капли. Частота *f* лежит в диапазоне 20 – 200 Гц.

При электростатической или акустической левитациях колебания капли возбуждают низко-

частотной модуляцией подъемной силы. В электростатических методах частоту f определяют после снятия возмущения в режиме свободных затухающих колебаний, постоянная времени tзатухания которых используется также для оценки вязкости расплава по формуле [25 - 27]

$$\eta = \frac{\rho R^2}{5\tau}.$$

Отметим, что при аэродинамической и электромагнитной левитациях колебания капли на частотах резонанса непрерывно возбуждают потоком газа [24].

Вязкость расплава анализируемого вещества препятствует возбуждению колебаний капли. Максимальное значение вязкости можно найти по формуле

$$\eta^* = \sqrt{R\sigma\rho}.$$

Если вязкость выше *q*^{*}, то после снятия деформирующего воздействия возврат капли в исходное состояние происходит в апериодическом режиме [33]. Возбуждение свободных затухающих колебаний невозможно.

Для исследования свойств расплава с вязкостью, близкой к п^{*}, следует использовать метод определения частоты собственных колебаний капли по резонансу с внешним возбуждающим периодическим воздействием [35]. Однако при дальнейшем увеличении вязкости он также становится неэффективным.

В случае электростатической левитации при высокой вязкости жидкости для измерения поверхностного натяжения используют метод вращающейся капли [35, 36]. Вращающий момент можно создать посредством применения вращающегося магнитного поля. Находящаяся под действием такого поля капля расплава раскручивается подобно ротору асинхронного двигателя и деформируется. Создание вращающего момента возможно также при акустическом и аэродинамическом способах левитации [35, 37, 38]. Частоту вращения определяют оптическими методами [27, 28, 36], поверхностное натяжение — путем приведения частоты f_r вращения к частоте f колебаний и использования формулы (6). Приведение *f_r* к *f* осуществляют с помощью известной зависимости f_r/f от R_{\max}/R , где R_{\max} — максимальный радиус деформированной капли, *R* — радиус шара того же объема [36].

Относительная неопределенность измерений методами левитирующей капли составляет не более 3 % [27, 30, 35]. Существенный недостаток методов, кроме аэродинамической левитации, предпочтительное их использование в условиях невесомости [29, 35, 39]. В обычных условиях электромагнитная левитация значительно деформирует каплю образца, акустическая — требует применения больших звуковых давлений, электростатическая — приводит к падению образца из платины, железа и некоторых других материалов по причине существенной потери заряда [39].

Бесконтейнерные методы левитирующей капли имеют ограниченную сферу применения — изучение теплофизических свойств жидкостей в переохлажденном метастабильном состоянии. Вместе с тем знание теплофизических свойств при температурах ниже номинальной температуры плавления материала необходимо, в частности, при моделировании процессов кристаллизации [40].

Методы на основе локальной деформации поверхности жидкости

На практике часто требуются измерения свойств жидкости, находящейся в сосуде. В этом случае для деформации поверхности используют электрические поля, сфокусированные акустические волны и газовые струи [9, 20, 41 – 48].

Электрический способ деформации поверхности жидкости применяют при измерении свойств тонких (от единиц микрон до единиц миллиметров) пленок жидкостей, нанесенных на заземленную проводящую подложку [9, 42]. Под действием электрического поля, создаваемого электродом, расположенным над поверхностью пленки, происходит деформация последней с образованием возвышения. О величине поверхностного натяжения судят, например, по потенциалу U_0 свободной поверхности и характерному размеру *а* деформации в соответствии с уравнением [42]

$$\frac{\varepsilon\varepsilon_0 U_0^2}{H_l^2} \operatorname{cth}\left(2\frac{\pi}{a}H_l\right) = \rho g + \sigma \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2,$$

где є — диэлектрическая проницаемость жидкости.

При достижении напряжением между электродом и деформированной поверхностью порогового значения U_1 от жидкости начинают отрываться мельчайшие частицы, переносящие заряд, в результате чего в цепи возникает электрический ток. По значению U_1 также можно определять поверхностное натяжение [41].

К недостаткам электрических методов следует отнести ограничение на толщину слоя жидкости и их низкую точность, обусловленную влиянием неконтролируемых величин U_0 , ε , a и ρ .

На рис. 4 представлена схема устройства для реализации метода измерений вязкости и поверхностного натяжения жидкостей с использованием воздействия сфокусированных акустических импульсов.

Контролируемой жидкостью 8 заполняют одну или несколько кювет из набора 7 [43, 44].



Рис. 4. Схема устройства для измерения поверхностного натяжения и вязкости жидкости на основе деформации ее поверхности сфокусированной акустической волной

Fig. 4. Schematic representation of the device for measurements of the surface tension and viscosity using deformation of the liquid surface induced by focused acoustic wave

Оставшиеся кюветы оставляют свободными или заполняют эталонными жилкостями для проведения относительных измерений. Посредством механизма 1 платформу 6 с закрепленным на ней набором кювет перемещают в горизонтальном и вертикальном направлениях до достижения положения, при котором центр поверхности контролируемой (или эталонной) жидкости находится в фокусе акустической линзы 3. На вход пьезоэлектрического преобразователя 4 подают электрический импульс длительностью 1-30 мкс. Преобразователь формирует звуковую волну, которая проходит через пластину 2, фокусируется линзой и через контактный состав 5, элементы 6 и 7 достигает поверхности жидкости. Энергия волны сообщает объему жидкости определенное количество движения. При достаточной энергии может наблюдаться отрыв капли от поверхности жидкости. Меньшая энергия способна привести только к образованию возвышения. Основные силы, противодействующие этому процессу, — силы поверхностного натяжения и вязкого трения [44].

После образования возвышения в зависимости от вязкости жидкости и условий эксперимента следует колебательный или апериодический процесс восстановления исходной плоской поверхности [2]. Данные о переходном процессе на поверхности жидкости получают с помощью отраженных от нее ультразвуковых сигналов или устройства 9 для оптического определения состояния деформированной поверхности. Вязкость η и поверхностное натяжение о определяют по параметрам переходного процесса [44]:

$$\sigma \propto
ho \omega^2 r^2,$$

 $\eta \propto
ho r^2/ au,$

где *r* — радиус кюветы с жидкостью; т — постоянная времени затухания колебаний.



Рис. 5. Углубления в жидкостях с поверхностным натяжением 30 (1), 38 (2), 47 (3) и 55 мН/м (4), сформированные ламинарной газовой струей

Fig. 5. Dimples in liquids with the surface tension 30 (1), 38 (2), 47 (3), 55 mN/m (4) formed by a laminar gas jet

Возможно измерение поверхностного натяжения вязкой жидкости по времени Δt , в течение которого возвышение достигает максимальной высоты с момента подачи акустического импульса в апериодическом переходном процессе [45]. Однако точность такого способа низка.

Бесконтактно деформировать поверхность жидкости в сосуде произвольного размера можно с помощью газовой струи [46]. Такой подход используют в случае вязких жидкостей, измерение свойств которых традиционными контактными методами затруднено (рис. 5). Поверхностное натяжение определяют по высоте h углубления, формируемого ламинарной газовой струей, воздействующей на поверхность жидкости с заданной интенсивностью. Для жидкостей с о в диапазоне 25 - 70 мН/м высота h меняется в диапазоне 0,5 - 4 мм.

Достоинство метода — сравнительно слабое влияние плотности жидкости на результат измерения, что обусловлено малым объемом углубления. В этом случае действие силы поверхностного натяжения превосходит действие выталкивающей силы.

Существенный недостаток применения ламинарной струи — формирование углубления с высоким значением отношения высоты к радиусу. Измерение *h* со стороны газовой фазы не представляется возможным. Ее определяют оптическим способом через прозрачные стенки сосуда с жидкостью [46]. Требование прозрачных стенок делает сосуд частью средств измерения, в результате чего метод, по сути, становится контактным, так как появляется необходимость очистки измерительной емкости от остатков контролируемой жидкости после завершения измерительных операций [18].

Для измерения поверхностного натяжения целесообразно использовать турбулентные струи, под действием которых на поверхности контролируемой жидкости формируются углубления со сравнительно низким значением отношения высоты к радиусу [49 – 52]. Геометрические параметры таких углублений могут быть определены со стороны газовой фазы [47, 53].

При сравнительно высокой интенсивности действия газовой струи поверхность жидкости теряет стабильность и на ней появляются колебания. Параметры струйного воздействия, при которых происходит переход от стабильного режима к колебательному, в значительной мере зависят от поверхностного натяжения жидкости [54]. Величину о определяют по углу наклона оси струи к жидкости [55] или расходу газа в струе [56, 57], при которых двухфазная система «струя газа – жидкость» переходит в колебательное состояние (критические значения параметров системы).

Добиться точных измерений поверхностного натяжения по точкам перехода системы в колебательный режим не просто. Основная причина плавность перехода. На поверхности жидкости малой вязкости небольшие хаотические колебания присутствуют почти всегда. По мере роста интенсивности действия струи эти колебания постепенно увеличивают амплитуду и приобретают периодический характер. Периодические колебания на поверхности вязкой жидкости (вязкость более 10 Па · с) при малой скорости газа в струе могут иметь настолько низкую частоту, что для их обнаружения потребуется значительное время. Поэтому на практике точка перехода определяется чувствительностью детектора, формирующего сигнал о наличии колебаний, или индивидуальными особенностями исследователя.

Зная интенсивность газовой струи, которая необходима для достижения заданной высоты углубления, можно оценить о [49, 50]. В этом случае получают линейную возрастающую статическую характеристику измерительных устройств. Недостаток таких методов и устройств — высокая чувствительность к изменению плотности жидкости. Это обусловлено тем, что для углубления сравнительно большого объема, формируемого турбулентной струей, выталкивающая сила преобладает над действием силы поверхностного натяжения. Для снижения влияния плотности и вязкости контролируемой жидкости на результат измерения о бесконтактными струйными методами целесообразно уменьшать степень деформации (высоту углубления). Добиться высоты углубления менее 0,1 мм [53] можно, если струя газа будет действовать на поверхность жидкости под прямым углом.

Степень деформации определяют, используя свойство деформированной поверхности фокусировать оптическое излучение. Лазерный луч направляют на поверхность жидкости в зону ее деформации под углом менее 30° (для повышения точности измерений). Степень деформации оце-
нивают по размерам пятна лазерного излучения, отраженного от деформированной поверхности.

Поверхностное натяжение определяют по избыточному давлению P перед отверстием истечения газовой струи, которое соответствует заданной степени деформации поверхности контролируемой жидкости. Степень деформации задают размерами пятна лазерного излучения. Зависимость $P(\sigma)$ — линейная возрастающая функция. В диапазоне 0 – 80 мН/м погрешность при изменении плотности и вязкости в интервалах 800 – 1300 кг/м³ и 0,001 – 20 Па · с соответственно не превышает 2 %.

Заключение

Таким образом, при бесконтактных способах определения поверхностного натяжения для жидкостей (расплавов) при высоких температурах, а также в условиях невесомости, можно использовать бесконтейнерные методы левитирующей капли. Методы на основе капиллярных волн эффективны в случае жидкостей, поверхность которых покрыта пленками ПАВ. Однако на результат измерения существенное влияние оказывает плотность жидкости. Поэтому в связи с сильным затуханием волн измерение поверхностного натяжения жидкостей с вязкостью более 0,1 Па · с невозможно. Для электрических и акустических методов на основе локальной деформации поверхности жидкости характерны сложности с исключением контакта средства и объекта измерений. Аэродинамические методы, основанные на деформации поверхности контролируемой жидкости газовой струей, позволяют получать достоверные результаты определения поверхностного натяжения при вязкости жидкости более 0,1 Па · с.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения проекта по соглашению № 05.604.21.0240 (уникальный идентификатор RFMEFI60419X0240).

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

- Thiessen D. B., Man K. F. A quasi-containerless pendant drop method for surface tension measurements on molten metals and alloys / Int. J. Thermophys. 1995. Vol. 16. N 1. P. 245 – 255. DOI: 10.1007/BF01438975.
- Issenmann B., Wunenburger R., Chraibi H., et al. Unsteady deformations of a free liquid surface caused by radiation pressure / J. Fluid Mech. 2011. Vol. 682. P. 460 490. DOI: 10.1017/jfm.2011.236.
- US Pat. 5303030, G01B 9/02. Method and apparatus for monitoring and measuring the surface tension of a fluid using fiber optics / B. M. Abraham, J. B. Ketterson, T. M. Bohanon, J. M. Mikrut. — Appl. N 801153. Filed 02.12.1991. Pat. 12.04.1994. — 9 p.

- USSR Inventor's Certificate 1436017, G01N 13/02. Method of determining the coefficient of surface tension of liquid / V. V. Sterlyadkin, E. A. Sterlyadkina; applicant and patentee Vsesoyuznyi zaochnyi mashinostroitel'nyi institut. — Appl. N 4076665/31 – 25; appl. 07.04.1986; publ. 07.11.1988. Byull. Otkryt. Izobret. N 41. [In Russian].
- Hård S., Hamnerius Y., Nilsson O. Laser heterodyne apparatus for measurements of liquid surface properties — Theory and experiments / J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47. N 6. P. 2433 – 2442. DOI: 10.1063/1.322953.
- Sano M., Kawaguchi M., Chen Y-L., et al. Technique of surface-wave scattering and calibration with simple liquids / Rev. Sci. Instrum. 1986. Vol. 57. N 6. P. 1158 – 1162. DOI: 10.1063/ 1.1138620.
- 7. Nishimura Y., Hasegawa A., Nagasaka Y. High-precision instrument for measuring the surface tension, viscosity and surface viscoelasticity of liquids using ripplon surface laser-light scattering with tunable wavelength selection / Rev. Sci. Instrum. 2014. Vol. 85. N 044904. DOI: 10.1063/1.4871992.
- Behroozi F., Perkins A. Direct measurement of the dispersion relation of capillary waves by laser interferometry / Am. J. Phys. 2006. Vol. 74. N 11. P. 957 – 961. DOI: 10.1119/1. 2215617.
- US Pat. 5590560, G01M 3/08. Apparatus for measuring viscosity or thickness, surface tension and surface dilational elasticity / F. M. Joos, A. K. Anders. — Appl. N 561904; filed 22.11.1995; pat. 07.01.1997. — 22 p.
- US Pat. 5005401, G01N 11/00, G01N 13/02. Noncontact on-line measurement of the viscosity of liquid paint / B. M. Pierce, D. B. Chang. — Appl. N 478893; filed 12.02.1990; pat. 09.04.1991. — 9 p.
- Sohl C. H., Miyano K., Ketterson J. B. Novel technique for dynamic surface tension and viscosity measurements at liquid — gas interfaces / Rev. Sci. Instrum. 1978. Vol. 49. N 10. P. 1464 – 1469. DOI: 10.1063/1.1135288.
- 12. **Miyano K.** Local mechanical properties of monomolecular films on water measured with a capillary wave probe / Langmuir. 1990. Vol. 6. N 7. P. 1254 1259. DOI: 10.1021/la00097a011.
- Adamson A. W. Physical Chemistry of Surfaces. New York: Interscience (Wiley), 1967. — 747 p.
- US Pat. 4512183, G01N 13/02. Method of measuring and/or monitoring the surface tension of fluids / M. Alexander. — Appl. N 522180; filed 18.01.1983; pat. 23.04.1985. — 6 p.
- Saylor J. R., Szeri A. J., Foulks G. P. Measurement of surfactant properties using a circular capillary wave field / Exp. Fluids. 2000. Vol. 29. N 6. P. 509 – 518. DOI: 10.1007/ s003480000119.
- Pat. 2836972 DE, G01N 13/02. Verfahren zur berührungslosen Messung der Ober-flächenspannung und der Viskosität / E.-G. Lierke, W. M. Heide, M. Achatz. — Aktenzeichen P2836972.4; anmeldetag 24.08.1978; offenlegungstag 06.03.1980. — 20 p.
- US Pat. 6563588, G01B 11/00. Apparatus and method for measurement of fluid viscosity / F. Behroozi. Appl. N 09/747528; filed 22.12.2000; pat. 13.05.2003. 16 p.
- Mordasov M. M., Savenkov A. P., Chechetov K. E. Special aspects of applying the term "non-contact method of measurement" / Sensors and Systems. 2017. N 4. P. 47 – 52 [In Russian].
- USSR Inventor's Certificate 409116, G01N 13/02. Method of determining liquid surface tension coefficient / E. Z. Gak, M. Z. Gak, G. P. Komarov; applicant and patentee Agrophysical Research Institute. — Appl. N 1816623/26 – 25; appl. 04.08.1972; publ. 30.11.1973. Byull. Otkryt. Izobret. N 48 [in Russian].
- Cinbis C., Khuri-Yakub B. A noncontacting technique for measuring surface tension of liquids / Rev. Sci. Instrum. 1992. Vol. 63. N 3. P. 2048 – 2050. DOI: 10.1063/1.1143164.
- Rhim W.-K., Chung S., Barber D., et al. An electrostatic levitator for hightemperature containerless materials processing in 1g / Rev. Sci. Instrum. 1993. Vol. 64. N 10. P. 2961 – 2970. DOI: 10.1063/1.1144475.
- 22. Herlach D., Cochrane R., Egry I., et al. Containerless processing in the study of metallic melts and their solidification /

Int. Mater. Rev. 1993. Vol. 38. N 6. P. 273 – 347. DOI: 10.1179/095066093790326267.

- Brillo J., Lohöfer G., Schmidt-Hohagen F., et al. Thermophysical property measurements of liquid metals by electromagnetic levitation / Int. J. Mater. Prod. Technol. 2006. Vol. 26. N 3/4. P. 247 – 273. DOI: 10.1504/IJMPT.2006.009469.
- Sarou-Kanian V., Millot F., Rifflet J. Surface tension and density of oxygen-free liquid aluminum at high temperature / Int. J. Thermophys. 2003. Vol. 24. N 1. P. 277 – 286. DOI: 10. 1023/A:1022466319501.
- Paradis P.-F., Ishikawa T., Koike N. Non-contact measurements of the surface tension and viscosity of molybdenum using an electrostatic levitation furnace / Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2007. Vol. 25. N 1. P. 95 100. DOI: 10.1016/j.ijrmhm. 2006.02.001.
- Zhou Z., Mukherjee S., Rhim W.-K. Measurement of thermophysical properties of molten silicon using an upgraded electrostatic levitator / J. Cryst. Growth. 2003. Vol. 257. N 3 4. P. 350 358. DOI: 10.1016/S0022-0248(03)01430-1.
- Okada J., Ishikawa T., Watanabe Y., Paradis P.-F. Surface tension and viscosity of molten vanadium measured with an electrostatic levitation furnace / J. Chem. Thermodyn. 2010. Vol. 42. N 7. P. 856 – 859. DOI: 10.1016/j.jct.2010.02.008.
- Paradis P.-F., Ishikawa T., Koike N., Watanabe Y. Physical properties of liquid tehium measmd by levitation techniques / J. Rare Earths. 2007. Vol. 25. N 6. P. 665 – 669. DOI: 10.1016/ S1002-0721(08)60003-4.
- Fujii H., Matsumoto T., Nogi K. Analysis of surface oscillation of droplet under microgravity for the determination of its surface tension / Acta Mater. 2000. Vol. 48. N 11. P. 2933 2939. DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00086-0.
- Wang H., Chang J., Wei B. Measurement and calculation of surface tension for undercooled liquid nickel and its alloy / J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. N 033506. P 033506-1 – 033506-4. DOI: 10.1063/1.3187793.
- Brillo J., Egry I. Density determination of liquid copper, nickel, and their alloys / Int. J. Thermophys. 2003. Vol. 24. N 4. P. 1155 – 1170. DOI: 10.1023/A:1025021521945.
- Brillo J., Egry I., Matsushita T. Density and surface tension of liquid ternary Ni – Cu – Fe alloys / Zeitschr. Metallkunde. 2006. Vol. 97. N 1. P. 28 – 34.
- Haumesser P.-H., Bancillon J., Daniel M., et al. High-temperature contactless viscosity measurements by the gas-film levitation technique: Application to oxide and metallic glasses / Rev. Sci. Instrum. 2002. Vol. 73. N 9. P. 3275 – 3285. DOI: 10. 1063/1.1499756.
- Millot F., Rifflet J., Sarou-Kanian V., Wille G. High-temperature properties of liquid boron from contactless techniques / Int. J. Thermophys. 2002. Vol. 23. N 5. P 1185 – 1195. DOI: 10.1023/A:1019836102776.
- Elleman D., Wang T., Barmatz M. Acoustic containerless experiment system: a non-contact surface tension measurement: NASA Technical Memorandum 89N20308 / Microgravity Science and Applications Flight Programs. Vol. 2. — Washington: NASA, 1988. P. 557 – 567.
- Rhim W.-K., Ishikawa T. Noncontact surface tension measurement by drop rotation / Rev. Sci. Instrum. 2001. Vol. 72. N 9. P. 3572 – 3575. DOI: 10.1063/1.1388215.
- Millot F., Rifflet J., Wille G., et al. Analysis of surface tension from aerodynamic levitation of liquids / J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85. N 1. P. 187 – 192. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002. tb00064.x.
- Weber J. K. R., Hampton D. S., Merkley D. R., et al. Aeroacoustic levitation: A method for containerless liquidphase processing at high temperatures / Rev. Sci. Instrum. 1994. Vol. 65. N 2. P. 456 – 465. DOI: 10.1063/1.1145157.
- Ishikawa T., Paradis P.F., Itami T., Yoda S. Non-contact thermophysical property measurements of refractory metals using an electrostatic levitator / Meas. Sci. Technol. 2005. Vol. 16. N 2. P. 443 – 451. DOI: 10.1088/0957-0233/16/2/016.
- 40. Trinh E., Ohsaka K. Measurement of density, sound velocity, surface tension, and viscosity of freely suspended supercooled

liquids / Int. J. Thermophys. 1995. Vol. 16. N 2. P. 545 – 555. DOI: 10.1007/BF01441920.

- USSR Inventor's Certificate 320755, G01N 13/02. Method of determining liquid surface tension coefficient / V. N. Sokol'skii; applicant and patentee V. N. Sokol'skii. — Appl. N 1409310/26 – 25; appl. 02.03.1970; publ. 04.11.1971. Byull. Otkryt. Izobret. N 34 [in Russian].
- USSR Inventor's Certificate 1257464, G01N 11/00. Method of determining rheological parameters of medium / M. M. Rusanov, L. M. Panasyuk; applicant and patentee M. M. Rusanov, L. M. Panasyuk.— Appl. N 3633999/24 – 25; appl. 12.08.1983; publ. 15.09.1986. Byull. Otkryt. Izobret. N 34 [in Russian].
- 43. US Pat. 6925856, G01N 11/00, G01N 13/00, G01N 29/10. Non-contact techniques for measuring viscosity and surface tension information of a liquid / R. O. Williams.— Appl. N 10/290626; filed 07.11.2002; pat. 09.08.2005.— 13 p.
- 44. US Pat. 7281413, G01N 11/00. Acoustic method for determining the viscosity and/or surface tension of a liquid / R. O. Williams, J. Chiao, H. W. Chow, et al.— Appl. N 11/088436; filed 24.03.2005; pat. 16.10.2007.— 21 p.
- 45. Cinbis C., Mansour N., Khuri-Yakub B. Effect of surface tension on the acoustic radiation pressure-induced motion of the water-air interface / J. Acoust. Soc. Am. 1993. Vol. 94. N 4. P. 2365 – 2372. DOI: 10.1121/1.407456.
- 46. Pfund A. H., Greenfield E. W. Surface-tension measurements of viscous liquids / Ind. Eng. Chem. 1936. Vol. 8. N 2. P. 81 – 82. DOI: 10.1021/ac50100a001.
- 47. US Pat. 5024080, G01N 11/00. Paint viscosity monitoring system and method / P. G. Backes.— Appl. N 503586; filed 03.04.1990; pat. 18.06.1991.— 6 p.
- GB Pat. 2192987, G01N 11/00, G01N 9/00, G01N 13/02. A device for measuring physical properties of liquids / S. Nowinski.— Appl. N 8717205; filed 21.07.1987; publ. 27.01.1988.— 5 p.
- RF Pat. 2205380, G01N 13/02. Method of measuring the surface tension / M. M. Mordasov, V. I. Galizdra, E. I. Korneeva; applicant and patentee Tambov Military Aviation Engineering Institute.— Appl. N 2000106486/28; appl. 16.03.2000; publ. 27.05.2003. Byull. Otkryt. Izobret. N 15 [in Russian].
- RF Pat. 2208777, G01N 13/02. Method of measuring the surface tension of fluids and device for its implementation / M. M. Mordasov, V. I. Galizdra, E. I. Korneeva; applicant and patentee Tambov Military Aviation Engineering Institute.— Appl. N 2001103826/28; appl. 12.02. 2001; publ. 20.07.2003. Byull. Otkryt. Izobret. N 20 [in Russian].
- UA Pat. 71259, G01N 13/02. Optoelectronic meter of surface tension of liquids / I. I. Bilins'kii, O. S. Gorodets'ka; applicant and patentee Vinnytsia National Technical University.— Appl. N 20031211547; appl. 15.12.2003; publ. 15.11.2004; Bull. N 11. [in Ukrainian].
- UA Pat. 71576, G01N 13/02. Optoelectronic meter of surface tension of liquids / I. I. Bilins'kii, O. S. Biloshkurs'ka, S. O. Sirenko; applicant and patentee Vinnytsia National Technical University.— Appl. N 2001042381; appl. 10.04. 2001; publ. 15.12.2004. Bull. N 12. [in Ukrainian].
- Mordasov M. M., Savenkov A. P., Safonova M. E., Sychev V. A. Contactless method of measurement of surface tension / Meas. Tech. 2018. Vol. 61. N 6. P. 613 – 620. DOI: 10.1007/ s11018-018-1473-7.
- Rosler R. S., Stewart G. H. Impingement of gas jets on liquid surfaces / J. Fluid Mech. 1968. Vol. 31. P. 163 – 174. DOI: 10. 1017/S002211206800008X.
- 55. Mordasov M. M., Galizdra V. I., Astakhov V. P. A Non-contact pneumatic method of surface tension measurement / Zavod. lab. Diagnos. mat. 1994. Vol. 60. N 9. P. 33 – 36 [in Russian].
- 56. Galizdra V. I., Mishchenko S. V., Mordasov D. M., Mordasov M. M. A method for monitoring the surface tension of fluid media under industrial conditions / Ind. Lab. 1997. Vol. 63. N 5. P. 282 284.
- 57. Galizdra V. I., Mishchenko S. V., Mordasov D. M., Mordasov M. M. Pneumatic methods for monitoring the surface tension of fluid media (review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1997. Vol. 63. N 8. P. 26 31 [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-39-45

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ И ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ ЗЕРЕН ОДНОФАЗНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© Сергей Иванович Архангельский, Даниил Михайлович Левин*

Тульский государственный университет, Россия, 300012, Тула, пр. Ленина, д. 92; *e-mail: danlevin48@gmail.com

Статья поступила 8 октября 2019 г. Поступила после доработки 19 февраля 2020 г. Принята к публикации 25 февраля 2020 г.

Статистический анализ распределения по размерам зерен необходим как для построения и развития теории роста зерен и формирования микроструктуры, так и для описания размерных зависимостей характеристик физико-механических свойств поликристаллических материалов. Распределение по размерам зерен — одна из важнейших характеристик однородности структуры и, следовательно, стабильности свойств изделий в процессе эксплуатации. Представлены результаты исследования однофазной и равноосной поликристаллической микроструктуры с помощью статистического моделирования методом Монте-Карло параметров и функций распределения по размерам зерен. Приведены статистические параметры (средние значения, дисперсии, коэффициенты вариации) и функции распределения характеристик зеренной микроструктуры. Установлено, что функция распределения эффективных размеров зерен для исследованной модели поликристалла наиболее адекватно описывается у-распределением. Его следует использовать при анализе экспериментальных функций распределения по размерам зерен однофазных поликристаллических материалов с равноосными зернами. Показано, что в качестве статистически обоснованной и достоверной оценки среднего размера зерен можно принять генеральное среднее (математическое ожидание) эффективных размеров (проекционных диаметров) зерен с функцией у-распределения, параметры которой должны быть предварительно определены при исследовании зеренной структуры поликристаллического материала. Полученные результаты статистического моделирования подтверждены экспериментальными данными металлографического анализа микроструктур модельных и промышленных материалов с различной степенью неоднородности зеренной структуры.

Ключевые слова: микроструктура; размер зерна; статистическое моделирование; метод Монте-Карло; распределение по размерам зерен.

STATISTICAL ANALYSIS OF THE PARAMETERS AND GRAIN SIZE DISTRIBUTION FUNCTIONS OF SINGLE-PHASE POLYCRYSTALLINE MATERIALS

© Sergey I. Arkhangelskiy, Daniil M. Levin*

Tula State University, 92, pr. Lenina, Tula, 300012, Russia; *e-mail: danlevin48@gmail.com

Received October 8, 2019. Revised February 19, 2020. Accepted February 25, 2020.

A statistical analysis of the grain size distribution is important both for developing theories of the grain growth and microstructure formation, and for describing the size dependences of various characteristics of the physical and mechanical properties of polycrystalline materials. The grain size distribution is also an important characteristic of the structure uniformity and, therefore, stability of the properties of the products during operation. Statistical Monte Carlo modeling of single-phase and equiaxed polycrystalline microstructures was carried out to determine the type of statistically valid distribution function and reliable estimates of the average grain size. Statistical parameters (mean values, variances, variation coefficient) and distribution functions of the characteristics of the grain microstructure were obtained. It is shown that the distribution function of the effective grain sizes for the studied polycrystal model is most adequately described by χ -distribution, which is recommended to be used in analysis of the experimental distribution functions of grain sizes of single-phase polycrystalline materials with equiaxed grains. The general average (mathematical expectation) of the effective grain size (projection diameter) with y-distribution function (parameters of the distribution function are to be previously determined in analysis of the grain structure of polycrystalline materials) should be taken as a statistically valid and reliable estimate of the average grain size. The results of statistical modeling are proved by the experimental data of metallographic study of the microstructures of single-phase model and industrial materials with different degree of the grain structure heterogeneity.

Keywords: microstructure; grain size; statistical modeling; Monte Carlo method; grain size distribution.

Введение

Средний размер зерна — характеристика микроструктуры, оказывающая существенное влияние на физико-механические свойства поликристаллического материала. В настоящее время наиболее распространенные практические методики оценки величины зерна — стандарт ASTM E112-13 и ГОСТ 5639–82. Согласно им в результате прямого измерения получают массив значений площадей сечений зерен $\{f\}$ плоскостью, случайным образом проходящей через объем поликристалла. При этом средний размер зерна определяют как $\overline{d} = \sqrt{\overline{f}}$, где \overline{f} — среднее значение площади произвольного сечения зерна.

Более общий способ выражения размера произвольного плоского сечения — его эффективный размер или проекционный диаметр (диаметр круга с площадью, равной площади двумерного сечения). Отметим, что именно площади f и эффективные размеры $d = \sqrt{4f/\pi}$ сечений зерен произвольной формы определяются специализированными программами для количественного анализа изображений (NEXSYS ImageExpert Pro, программное обеспечение автоматических анализаторов изображений (ААИ) «Квантимет», «Эпиквант» и др.).

Для прямого определения величины зерна обычно используют линейный метод случайных секущих [1], при котором результат измерений — размеры хорд l_i , образующихся при пересечении случайной линии (случайной секущей) на плоскости шлифа с границами зерен. Среднее арифметическое длин хорд принимают как оценку среднего размера зерна \overline{d} [1, 2].

Более строгие значения величины зерна, а также количественные характеристики разнозернистости можно получить с помощью выборочных функций распределения (гистограмм) по размерам хорд *l_i*, наибольших поперечников (диаметров) d_i сечений зерен плоскостью шлифа и диаметров D_i зерен в объеме поликристалла. Последнюю величину рассчитывают методом реконструкции [1, 3] или находят путем прямого измерения максимальных поперечников зерен на 3D-реконструкциях микроструктуры, полученных при обработке 2D-картин последовательных сечений поликристалла [4]. Средний размер зерна в зависимости от способа его определения рассчитывают как выборочное среднее по массивам данных $\{l\}, \{d\}$ и $\{D\}$. Другими словами, вид гистограмм фактически не оказывает влияния на получаемую таким образом оценку среднего значения. Это же касается и различных характеристик разнозернистости.

Точность и достоверность определения средней величины зерна можно повысить путем перехода от выборочного к генеральному среднему значению (математическому ожиданию) [5]. Для этого по построенным гистограммам необходимо установить аналитический вид эмпирической функции распределения по размерам зерен. Обычно это делают, сравнивая эмпирическую функцию распределения с известными теоретическими распределениями с использованием различных критериев согласия.

Выделим несколько подходов для нахождения теоретической функции распределения по размерам зерен поликристалла.

Один из них рассматривает слипание (коагуляцию) зерен и формирование зеренной структуры поликристалла как процесс, обратный дроблению. Соответственно, делается вывод, что распределение по размерам продуктов дробления будет подобно функции распределения по размерам зерен в исходном материале. Основываясь на равновероятности распада монолита на N частей независимо от размеров фрагментов и ряде других предположений, был получен логарифмически нормальный закон распределения по размерам частиц дробления [6], который широко применяют при анализе результатов экспериментальных исследований зеренного строения поликристаллов [1].

Применительно к коагуляции частиц было показано, что логнормальное распределение действительно характеризует распределение частиц по размерам, но только при условии, что единичные процессы слипания имеют исключительно стохастический (случайный) характер [7, 8]. Понятно, что реальные процессы формирования и изменения размеров зерен в поликристалле имеют кооперативный характер и никак не могут рассматриваться как стохастические [9, 10]. Поэтому применение логнормального распределения для описания микроструктур поликристаллов сколько-нибудь надежного обоснования не имеет [11].

Другой способ основан на рассмотрении (применительно к процессам формирования микроструктуры) различных теорий роста зерен и получении аналитических решений уравнений, описывающих эволюцию зеренной структуры, или построении функций распределения по размерам зерен методами математического моделирования. В этом случае появляется возможность использовать для описания процессов формирования поликристаллической структуры кинетические уравнения: уравнения непрерывности [12], Фоккера – Планка [13], Смолуховского [14], коалесценции [15] и др. Как правило, эти уравнения анализируют численными методами, однако в полученных результатах можно выявить некоторые общие особенности:

1) вид функции распределения зерен по размерам при больших временах практически не зависит от начальных условий (следовательно, можно ожидать появления функции распределения по размерам зерен поликристалла определенного универсального вида);

2) асимптотики функций распределения по размерам зерен, полученные при самых разных подходах, имеют экспоненциальный характер.

Для нахождения теоретических функций распределения можно также использовать 2D- и 3D-модели поликристаллов с последующим статистическим анализом параметров полученных структур. Синтез микроструктур проводят различными способами, из которых наибольшее распространение получил метод Монте-Карло [16 – 18]. Отметим, что результаты моделирования микроструктур широко используют для развития структурно-феноменологического подхода в механике неупругого деформирования и физике формирования физико-механических свойств поликристаллических материалов и композитов.

Цель работы — исследование однородной изотропной и однофазной микроструктуры, состоящей из выпуклых многогранников, статистическими методами.

Алгоритм моделирования зеренной структуры методом Монте-Карло

При статистическом моделировании полиэдрическую структуру поликристалла можно представить как совокупность зерен сферической формы [19].

Исследовали поликристалл, содержащий 10⁴ зерен сферической формы. Введем обозначения: $D_{\rm pi}$ — диаметр произвольного зерна ($i = 1, 2, ..., 10^4$), $\overline{D}_{\rm p}$ — среднее значение диаметра зерна. Для упрощения использовали нормированные и, следовательно, безразмерные величины: $D_i = D_{\rm pi}/\overline{D}_{\rm p}, \overline{D} = 1$.

Цикл моделирования заключался в рассечении сферы D_i случайной плоскостью AA' (плоскость шлифа), проходящей на расстоянии $h_i = k_i D_i$ от центра сферы (числовой коэффициент $|k_i| \le 0,5$) (рис. 1). Сечение сферы плоскостью AA' образовывает окружность диаметром d_i . Фактически это максимальный видимый диаметр сечения. Затем через плоскость окружности диаметром d_i случайным образом проводили секущую BB', проходящую на расстоянии $h_{ij} = k_{ij}d_i$ от центра окружности ($|k_{ij}| \le 0,5$). Секущая пересекает окружность в двух точках, образуя хорду длиной l_{ij} .

Случайный характер положения плоскости AA' и секущей BB' для *i*-й сферы (зерна) обеспечивали за счет выбора случайных равномерно распределенных значений коэффициентов k_i и k_{ij} , генерируемых в сегменте [-0,5, 0,5]. Для этого использовали встроенный в прикладной пакет



Рис. 1. Схемы прохождений случайной плоскости AA' через сферу диаметром D_i с образованием сечения диаметром $d_i(a)$ и случайной секущей BB' через сечение диаметром d_i с образованием хорды длиной $l_{ii}(6)$

Fig. 1. Scheme of the passage of random sections: a — passage of a random plane (section plane) AA' through a sphere of diameter D_i and formation of the section with a diameter d_i ; b — passage of a random secant BB' through the section with a diameter d_i and formation of the chord with a length l_{ii}

Microsoft Excel датчик псевдослучайных чисел [20].

Циклы моделирования повторяли для всех 10^4 зерен поликристалла. В результате получали массивы диаметров сечений $\{d\}$, длин хорд $\{l\}$, площадей $\{f\}$ и периметров $\{p\}$ сечений, по которым определяли функции распределения и другие статистические характеристики. Применение метода случайных секущих позволило также определить массив значений удельной поверхности границ зерен $\{\Sigma S\}$ [1].

В качестве исходных распределений размеров зерен (сфер) использовали δ -распределение (идеально однородная структура, $D_i = D = 1$) и нормальное распределение (D = 1).

Обсуждение результатов

В результате моделирования получили статистические параметры (средние значения \overline{d} , \overline{f} , \overline{l} , \overline{p} , коэффициенты вариации v_d , v_β , v_l , v_p и др.) и функции распределения моделируемых характеристик микроструктуры. Относительные и не зависящие от реальных размеров зерен величины $(\overline{d}/\overline{D}, \overline{l}/\overline{d}$ и др.) использовали для верификации результатов путем их сопоставления с теоретическими и экспериментальными данными исследования микроструктуры поликристаллических материалов, полученными ранее.

Параметры микроструктуры. В таблице приведены результаты моделирования статистических параметров микроструктуры для различных видов функций распределения исходных диаметров зерен [21] и данные моделирования полиэдрической микроструктуры, полученные с помощью специально составленной программы [22]. Видно, что для всех исследованных распределений $\overline{d} = 0,778 \dots 0,788$, $\overline{l}/\overline{d} = 0,784 \dots 0,787$, $\overline{l} = 0,61 \dots 0,62$. Это хорошо согласуется с теоретическими оценками, которые для случая δ -распределения одинаковых по форме исходных зерен составляют $\overline{d}/\overline{D} = \overline{l}/\overline{d} = 0,785$ [19, 23]. При моделировании зеренной структуры для различных видов исходного распределения по размерам сфер (δ -распределения) оценки относительных значений эффективных диаметров и длин хорд составляют $\overline{d}/\overline{D} = 0,78$, $\overline{l}/\overline{D} = 0,61$ и не зависят от вида исходного распределения [2]. Это также согласуется с полученными данными.

Экспериментальную проверку адекватности результатов моделирования для случая однофазной идеально однородной структуры выполняли на темплетах из спрессованной свинцовой дроби одного размера. Дробинки подбирали таким образом, чтобы их диаметры не различались более чем на 0,01 мм. Дробинки играли роль единичных зерен, которые после прессования имели форму правильных многогранников. Экспериментально определенный коэффициент вариации v_l составил 41 %, что близко к значению, приведенному в таблице для δ-распределения, и вполне согласуется с данными, полученными на основе измерений длин хорд на эталонных структурах (ГОСТ 5639) [24].

Функции распределения. Статистический анализ результатов измерений параметров структуры проводили в программе Statgraphics Centurion. Проверку согласия результатов моделирования с теоретическими функциями распределения выполняли с помощью критериев согласия Пирсона χ^2 .

Отметим, что критерий χ^2 позволяет проверить соответствие эмпирических данных любому теоретическому распределению. Вместе с тем необходимо учитывать, что при изменении числа интервалов разбиения, например, с 26 до 16 вероятность согласия увеличивается с 0,06 до 0,43, т.е. почти на порядок. Это означает, что коли-

чество интервалов разбиения, которое автоматически принимается программами для количественного анализа изображений в ААИ, не всегда оптимально. Поэтому тестируемое распределение принимали в том случае, если вероятность согласия с теоретическим распределением превышала 0,05.

В обобщенном виде результаты моделирования можно представить следующим образом. В случае исходного δ -распределения диаметров сфер функция распределения по длинам хорд l и диаметрам сечений d почти со 100 %-й вероятностью соответствует двухпараметрическому β -распределению, которое в нашем случае может быть представлено как

$$\beta_{m,n}(x) = \frac{1}{B(m,n)} x^{m-1} (1-x)^{n-1}, \tag{1}$$

где x = l (или d),

$$B(m,n) = \int_{0}^{1} t^{m-1} (1-t)^{n-1} dt - \dots$$

 β -функция (m > 1, n > 1).

При б-распределении нормированных диаметров исходных сфер значения длин хорд *l* и диаметров сечений d имеют ограниченную область определения [0, 1], поэтому в данном случае функции распределения экспоненциального вида не могут быть реализованы. Функции распределения по размерам зерен степенного вида, подобные β-распределению (1), можно получить при рассмотрении процесса роста зерен с учетом дополнительного условия — конечного значения максимального размера зерна [25]. Таким образом, полученный в результате моделирования вид функции распределения может быть реализован только при выполнении определенных условий и имеет ограниченную область применения.

Для исходного нормального распределения по нормированным диаметрам сфер функция

Результаты моделирования параметров зеренного строения поликристалла The results of modelling the grain structure parameters of the polycrystal

Исходное	Параметры исходного	Параметры моделируемых распределений									
распределение	распределения	\overline{d}	v_d , %	\overline{f}	$v_f, \%$	ī	v_l , %	\overline{p}	$v_p, \%$		
δ-распределение	$\overline{D} = 1, v_D = 0 \%$	0,778	28,7	0,51	45,6	0,61	42,2	2,44	28,7		
Нормальное распределение	$\overline{D} = 1, v_D = 15 \%$	0,785	32,2	0,54	55,1	0,616	43,8	6,15	16,7		
	$\overline{D} = 1, v_D = 30 \%$	0,789	41,9	0,58	75,8	0,62	51,9	6,82	$51,\!4$		
	$\overline{D} = 1, v_D = 40 \%$	0,788	50,0	0,61	91,5	0,61	60,3				
Нормальное распределение [22]	$\overline{D} = 1, v_D = 10 \%$	0,786	30,3			0,617	42,6				
	$\overline{D} = 1, v_D = 20 \%$	0,786	35,0			0,618	46,3				
	$\overline{D} = 1, v_D = 30 \%$	0,784	42,3			0,616	52,4				

распределения длин хорд l и эффективных размеров (диаметров) d соответствует ү-распределению

$$\gamma_{k,\lambda}(x) = \frac{\lambda^k}{\Gamma(k)} x^{k-1} e^{-\lambda x}, \qquad (2)$$

где x = l (или d),

$$\Gamma(k) = \int_{0}^{\infty} t^{k-1} e^{-t} dt -$$

ү-функция Эйлера ($k > 0, \lambda > 0$).

Отметим, что функция распределения удельной поверхности зерен ΣS описывается нормальным распределением. Для ү-распределения математическое ожидание случайной величины x имеет вид: $Mx = k/\lambda$.

Появление у-распределения по размерам зерен объяснимо. Действительно, асимптотики функции распределения по размерам зерен имеют экспоненциальный характер и неограниченную область определения $x \in [0, \infty)$. Кроме того, у-распределению будет подчинен любой процесс, являющийся реализацией совокупности независимых экспоненциально распределенных случайных процессов [26]. Это вполне характерно для процесса роста зерен и формирования зеренной структуры поликристалла. Известно также, что при определенных условиях, когда совокупность независимых случайных процессов становится очень большой, у-распределение приближается к нормальному распределению. По-видимому, это и происходит при переходе от линейных (l, d) к более сложному параметру — удельной поверхности границ зерен ΣS .

Для экспериментальной проверки результатов моделирования функции распределения по эффективным размерам зерен провели металлографический анализ структуры малоуглеродистой стали 08кп после рекристаллизационного отжига. Режим отжига обеспечил статистически достоверную однородность структуры и отсутствие металлографической анизотропии. Параметры зеренной структуры определяли методом случайных секущих на микрофотографиях (размер хорд), планиметрическим методом (площадь сечений зерен) и методом случайных секущих по стандарту ASTM E122–85 (удельная поверхность границ зерен).

На рис. 2 представлены гистограммы распределений длин хорд и удельной поверхности границ зерен. Использование критерия χ^2 показало согласие эмпирического и теоретического распределений с доверительной вероятностью 0,22 и 0,68 соответственно, что значительно превосходит критическое значение 0,05. Эффективный



Рис. 2. Гистограммы распределений длин хорд (*a*) и удельной поверхности границ зерен (*б*) (сплошные линии — теоретические кривые ү-распределения и нормального распределения соответственно)

Fig. 2. Histograms of the distribution of the grain structure parameters: a — distribution of the chord lengths; b — distribution of the specific surface of grain boundaries (solid lines — theoretical curves of γ - and normal distribution)

размер зерен также с высокой степенью достоверности описывается у-распределением.

На рис. 3 приведены результаты проверки согласия эмпирического и теоретического нормальных законов распределения графическим методом (путем представления результатов измерений удельной поверхности границ зерен на вероятностной бумаге).

Видно, что длины хорд и эффективные размеры зерен в полиэдрических структурах адекватно могут быть описаны ү-распределением, а удельная поверхность границ зерен — нормальным законом распределения. Рассчитав параметры функции распределения наиболее важной характеристики — эффективного размера *d*, можно по формуле (2) получить, по нашему мнению, наиболее удобную для практического использования оценку среднего размера зерна исследуемого поликристалла.

Заключение

Статистическое моделирование микроструктуры совокупности сферических частиц как модели однофазной и равноосной полиэдрической структуры методом Монте-Карло позволило получить статистические параметры (средние значения, дисперсии, коэффициенты вариации) и функции распределения диаметров (эффективных размеров) случайных сечений зерен *d*, длин



Рис. 3. Результаты измерений удельной поверхности границ зерен, представленные на вероятностной бумаге (сплошная линия — теоретическое нормальное распределение)

Fig. 3. The results of measuring the specific surface of grain boundaries presented on a probabilistic paper (solid line — theoretical normal distribution curve)

хорд *l* и других характеристик зеренной микроструктуры. Установлено, что функция распределения эффективных размеров зерен наиболее адекватно описывается у-распределением, которое следует использовать при анализе экспериментальных функций распределения по размерам зерен однофазных поликристаллических материалов с равноосными зернами. Обычно применяемое логнормальное распределение не имеет достаточного физического обоснования. Показано, что статистически обоснованная и достоверная оценка среднего размера зерен — генеральное среднее (математическое ожидание) эффективных размеров зерен с функцией у-распределения, параметры которой должны быть предварительно определены при анализе зеренной структуры поликристаллического материала. Полученные результаты статистического моделирования подтверждены экспериментальными данными металлографического исследования микроструктур модельных (темплеты из свинцовой дроби одинакового размера как аналог однофазной идеально однородной структуры) и промышленных (малоуглеродистая сталь 08кп) материалов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Е. Э. Новосветловой, В. В. Ромашовой и Е. В. Шерстнёвой (кафедра ФММ ТулГУ) за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Финансирование

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-02-00760).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. 376 с.
- Приборы и методы физического металловедения / Под ред. Ф. Вейнберга. — М.: Наука, 1973. — 428 с.
- Чернявский К. С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977. — 280 с.
- Tewari A., Gokhale A. Estimation of three-dimensional grain size distribution from microstructural serial sections / Materials Characterization. 2001. Vol. 46. N 4. P. 329 – 335. DOI: 10.1016/S1044-5803(01)00104-8.
- 5. **Орлов А. И.** Новая парадигма прикладной статистики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. 1. С. 87 93.
- Колмогоров А. Н. О логарифмически нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении / Колмогоров А. Н. Теория вероятностей и математическая статистика. — М.: Наука, 1986. С. 264 – 267.
- Kiss L., Söderlund J., Niklasson G., Granqvist C. The real origin of lognormal distribution of nanoparticles in vapor growth processes / Nanostructed materials. 1999. Vol. 12. Issue 1 – 4. P. 327 – 332. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00128-2.
- Королев В. Ю. О распределении размеров частиц при дроблении / Информатика и ее применение. 2009. Т. З. Вып. З. С. 60 – 68.
- Rios P, Zöllner D. Grain growth unresolved issues / Materials Science and Technology. 2018. Vol. 34. Issue 6. P. 629 638. DOI: 10.1080/02670836.2018.1434863.
- Arguelles A. P., Turner J. A. Ultrasonic attenuation of polycrystalline materials with a distribution of grain sizes / Journal of the Acoustical Society of America. 2017. Vol. 141. Issue 6. P. 4347 4353. DOI: 10.1121/1. 4984290.
- Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. — 400 с.
- Hillert M. On the theory of normal and abnormal grain growth / Acta Metallurgica. 1965. Vol. 13. Issue 3. P. 227 – 238.
- Binder K. Theory for the dynamics of "clusters". II. Critical diffusion in binary systems and kinetics of phase separation / Physical Review B. 1977. Vol. 15. Issue 9. P. 4425 – 4448.
- 14. Шевченко С. В. Формирование микроструктуры поликристаллических материалов и статистика распределения зерен по их средним размерам: возможность описания на основе уравнения коагуляции Смолуховского / Nanosystems. Nanomaterials. Nanotechnologies. 2015. Vol. 13. N 2. P. 371 – 388.
- Слезов В. В., Сагалович В. В. Диффузионный распад твердых растворов / Успехи физических наук. 1987. Т. 151. Вып. 1. С. 67 – 104. DOI: 10.3367/UFNr.0151.198701c.0067.
- 16. Ильиных А. В., Радионова М. В., Вильдеман В. Э. Компьютерный синтез и статистический анализ распределения структурных характеристик зернистых композиционных материалов / Механика композиционных материалов и конструкций. 2010. Т. 16. № 2. С. 251 – 264.
- Zollner D., Streitenberger P. Three-dimensional normal grain growth: Monte Carlo Potts model simulation and analytical mean field theory / Scripta Materialia. 2006. Vol. 54. N 9. P. 1697 – 1702. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.12.042.
- Zollner D., Streitenberger P. Grain size distributions in normal grain growth / Practical Metallography. 2010. Vol. 47. N 11. P. 618 – 639.
- Спектор А. Г. Дисперсионный анализ сферических частиц в непрозрачных структурах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1950. Т. 16. № 2. С. 173 – 177.
- Левин Д., Стефан Д., Кребиль Т., Беренсон М. Статистика для менеджеров с использованием Microsoft Excel. — М.: Вильямс, 2004. — 1312 с.

- Левин Д. М., Зубец В. В., Кобликова Л. В. Методика представления результата измерения с учетом его статистической природы / Метрология. 1984. № 4. С. 9 – 14.
- Архангельский С. И., Гринберг Е. М., Тихонова И. В. Моделирование методом Монте-Карло однородной структуры однофазных сплавов / Известия ТулГУ. Серия Материаловедение. 2000. Вып. 1. С. 135 – 144.
- Бахтияров К. И. Теоретические вопросы количественного микроскопического анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1968. № 3. С. 329 – 330.
- Штремель М. А., Карабасова Л. В. О выборе характеристик зеренного строения / Заводская лаборатория. 1984. № 8. С. 37 – 41.
- Губанов П. Ю., Максимов И. Л. Кинетика коалесценции в условиях действия альтернативных механизмов роста зерна / Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 135 – 144.
- Орлов А. И. Об оценивании параметров гамма-распределения / Обозрение прикладной и промышленной математики. 1997. Т. 4. Вып. 3. С. 471 – 482.

REFERENCES

- Saltykov S. A. Stereometric metallography. Moscow: Metallurgiya, 1970. — 376 p. [in Russian].
- 2. Devices and methods of physical metallurgy / Edited by F. Weinberg. Vol. 1. Moscow: Nauka, 1973. 428 p. [in Russian].
- Chernyavsky K. S. Stereology in metal science. Moscow: Metallurgiya, 1977. — 280 p. [in Russian].
- Tewari A., Gokhale A. Estimation of three-dimensional grain size distribution from microstructural serial sections / Materials Characterization. 2001. Vol. 46. N 4. P. 329 – 335. DOI: 10.1016/S1044-5803(01)00104-8.
- Orlov A. I. The new paradigm of applied statistics / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part 1. P. 87 – 93 [in Russian].
- Kolmogorov A. N. On the logarithmically normal law of particle size distribution during fragmentation / Kolmogorov A. N. Theory of Probability and Mathematical Statistics. — Moscow: Nauka, 1986. P. 264 – 267 [in Russian].
- Kiss L., Söderlund J., Niklasson G., Granqvist C. The real origin of lognormal distribution of nanoparticles in vapor growth processes / Nanostructed materials. 1999. Vol. 12. Issue 1 – 4. P. 327 – 332. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00128-2.
- Korolev V. Yu. On the distribution of particle sizes during fragmentation / Informat. Primen. 2009. Vol. 3. Issue 3. P. 60 – 68 [in Russian].
- Rios P., Zöllner D. Grain growth unresolved issues / Materials Science and Technology. 2018. Vol. 34. Issue 6. P. 629 638. DOI: 10.1080/02670836.2018.1434863.
- Arguelles A. P., Turner J. A. Ultrasonic attenuation of polycrystalline materials with a distribution of grain sizes / Journal of the Acoustical Society of America. 2017. Vol. 141. Issue 6. P. 4347 – 4353. DOI: 10.1121/1. 4984290.
- Gottstein G. Physical and chemical foundations of material science. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii, 2009. — 400 p. [in Russian].

- Hillert M. On the theory of normal and abnormal grain growth / Acta Metallurgica. 1965. Vol. 13. Issue 3. P. 227 – 238.
- Binder K. Theory for the dynamics of "clusters". II. Critical diffusion in binary systems and kinetics of phase separation / Physical Review B. 1977. Vol. 15. Issue 9. P. 4425 – 4448.
- 14. Shevchenko S. V. The formation of the microstructure of polycrystalline materials and statistics on the distribution of grains by their average sizes: the possibility of description based on the Smoluchowski coagulation equation / Nanosystems. Nanomaterials. Nanotechnologies. 2015. Vol. 13. N 2. P. 371 – 388 [in Russian].
- Slezov V. V., Sagalovich V. V. Diffusive decomposition of solid solutions / Usp. Fiz. Nauk. 1987. Vol. 151. Issue 1. P. 67 – 104 [in Russian]; DOI: 10.3367/UFNr.0151.198701c.0067.
- Ilyinykh A. V., Radionova M. V., Vil'deman V. E. Computer synthesis and statistical analysis of the distribution of structural characteristics of granular composite materials / Mekh. Kompozits. Mater. Konstr. 2010. Vol. 16. N 2. P. 251 – 264 [in Russian].
- Zollner D., Streitenberger P. Three-dimensional normal grain growth: Monte Carlo Potts model simulation and analytical mean field theory / Scripta Materialia. 2006. Vol. 54. N 9. P. 1697 – 1702. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.12.042.
- Zollner D., Streitenberger P. Grain size distributions in normal grain growth / Practical Metallography. 2010. Vol. 47. N 11. P. 618 – 639.
- Spector A. G. Dispersion analysis of spherical particles in opaque structures / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1950. Vol. 16. N 2. P. 173 – 177 [in Russian].
- Levin D., Stefan D., Krebil T., Berenson M. Statistics for managers using Microsoft Excel. — Moscow: Vil'yams, 2004. — 1312 p. [in Russian].
- Levin D. M., Zubets V. V., Koblikova L. V. The method of presenting the measurement result taking into account its statistical nature / Metrologiya. 1984. N 4. P. 9 – 14 [in Russian].
- Arkhangelskii S. I., Grinberg E. M., Tikhonova I. V. Monte Carlo simulation of a homogeneous structure of singlephase alloys / Izv. TulGU. Ser. Materialoved. 2000. Issue 1. P. 135 – 144 [in Russian].
- Bakhtiyarov K. I. Theoretical problems of quantitative microscopic analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1968. N 3. P. 329 – 330 [in Russian].
- Shtremel M. A., Karabasova L. V. On the selection of characteristics of the grain structure / Zavod. Lab. 1984. N 8. P. 37 – 41 [in Russian].
- Gubanov P. Yu., Maksimov I. L. Coalescence kinetics under the action of alternative grain grows mechanisms / Crystallography Reports. 2008. Vol. 53. Issue 1. P. 135 – 144. DOI: 10. 1134/S1063774508010173.
- Orlov A. I. Estimation of gamma distribution parameters / Obozr. Prikl. Promyshl. Matem. 1997. Vol. 4. Issue 3. P. 471 – 482 [in Russian].

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-46-55

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОНТАКТНО-УСТАЛОСТНЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ РЕЛЬСОВ РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

© Николай Андреевич Махутов¹, Валерий Семенович Коссов², Эдуард Сергеевич Оганьян², Григорий Михайлович Волохов², Михаил Николаевич Овечников², Андрей Леонидович Протопопов²

¹ Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский переулок, д. 4; e-mail: info@imash.ru

² Научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт подвижного состава, Россия, 140402, Московская обл., г. Коломна, ул. Октябрьской революции, д. 410; e-mail: vnikti@ptl-kolomna.ru

> Статья поступила 25 марта 2019 г. Поступила после доработки 26 августа 2019 г. Принята к публикации 25 ноября 2019 г.

Анализ причин выхода из строя рельсов в процессе эксплуатации показал, что среди них важное место занимают дефекты контактно-усталостного характера. Цель работы — применение современных численных методов для расчетной оценки срока службы рельсов до образования контактно-усталостной трещины на поверхности катания в зависимости от величин осевой нагрузки. Для расчета напряженно-деформированного состояния (НДС) в зоне контактного взаимодействия колеса и рельса использовали конечно-элементную модель, реализованную в программном комплексе MSC.Marc. Анализ НДС показал его сложный многоосный и непропорциональный характер. Для определения накопления контактно-усталостных повреждений на поверхности катания рельсов выбрана модель многоосной усталости Брауна – Миллера, реализованная в программном комплексе MSC.Fatigue. Данная модель опирается на предположения, что наибольшие усталостные повреждения в металле возникают на площадке с максимальным касательным напряжением. При этом учитывается влияние нормальных напряжений на этой площадке. Результаты сравнительного расчетного анализа ресурса рельсов подтверждают, что с повышением осевых нагрузок при прочих равных условиях срок службы снижается. При доле 20 % грузовых поездов с осевыми нагрузками 25 тс в суточном пакете следует ожидать снижения контактно-усталостной долговечности рельсов на 3-4%. Представляется возможным совершенствование методики прогнозирования контактно-усталостной долговечности рельсов в части экспериментального определения усталостных и прочностных характеристик рельсовой стали в зависимости от степени упрочнения поверхности катания, их вероятностных свойств и использования интегрального закона распределения вертикальных сил с учетом структуры грузопотока, проходящего по участку.

Ключевые слова: дефекты рельсов; контактно-усталостная долговечность; многоосная усталость; осевые нагрузки; спектр сил; модель накопления повреждений.

PREDICTION OF CONTACT-FATIGUE DAMAGE TO RAILS USING COMPUTATIONAL-EXPERIMENTAL METHODS

Nikolay A. Makhutov¹, Valery S. Kossov², Eduard S. Oganyan², Grigory M. Volokhov², Mikhail N. Ovechnikov², Andrey L. Protopopov²

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

² Scientific-Research and Design-Technology Institute of Rolling Stock, 410, Oktyabrskoy Revolutsii ul., Kolomna, Moscow oblast', 140402, Russia; e-mail: vnikti@ptl-kolomna.ru

Received March 25, 2019. Revised August 26, 2019. Accepted November 25, 2019.

Analysis of the operational data related to rails failure showed that contact-fatigue defects consistently hold a prominent place. The goal of the study is to show the possibilities of using modern numerical methods in calculation assessment of the service life of rails before the onset of contact fatigue crack formation on a running surface depending on the values of axial load. To calculate a stress-strain state in the area of contact interaction between the wheel and rail a detailed finite-element model implemented in the MSC. Marc software package is used. The analysis revealed complex multiaxial and non-proportional nature of the stress-strain state. The Brown – Miller multiaxial fatigue model implemented in the MSC. Fatigue software package was taken to determine accumulation of the contact fatigue damages on a rail running surface. The model is based on the assumption that maximum fatigue damages in the metal occur in the area with the maximum shear stress. The impact of normal stresses in this area is also taken into account. The results of a comparative computational analysis of the rail life time confirm that the service life decreases with increasing axial loads, all other conditions being the same. With a share of 20% of freight trains with axle loads of 25 tonf in a daily pattern one should expect a decrease in the contact fatigue life of rails by 3 - 4%. It is possible to improve the method for prediction of the contact fatigue life of rails in terms of experimental definition of the fatigue and strength characteristics of the rail steel depending on the degree of hardening of the running surface, their probabilistic properties and the use of a cumulative distribution of vertical forces taking into account the structure of the freight traffic passing through the section.

Keywords: defects of rails; contact-fatigue life; multiaxial fatigue; axle loads; forces range; damage accumulation model.

Введение

Из-за возрастающих объемов грузовых и пассажирских перевозок в последние годы увеличиваются осевые нагрузки и скорости движения железнодорожного подвижного состава. В связи с этим повышаются требования к инфраструктуре, в частности к рельсам, к обеспечению их ресурса и безопасности движения [1 – 3].

Вследствие увеличения нагрузок колеса рельсы подвергаются более значительным повреждениям — интенсивному износу и контактной усталости поверхностей катания в виде выкрашивания металла и множественных трещин на рабочих поверхностях головки рельса. Статистика показывает, что доля изъятых из сети железных дорог Российской Федерации рельсов с дефектами контактно-усталостного характера (дефекты 10, 11, 17, 21 по кодам НТД/ЦП-2-93) от общего количества изымаемых остродефектных рельсов (ОДР) ежегодно составляет более 50 %. В среднем 20 % от общего количества изломов рельсов приходится на изломы по поперечным усталостным трещинам — дефекты 20, 21 (рис. 1), источниками образования которых является контактно-усталостная повреждаемость рабочей выкружки и поверхности катания [1, 4].

Как показывают исследования, выполненные во ВНИИЖТ [1], контактно-усталостные напряжения возникают в результате постепенного накопления дефектов поверхностью деградирующего в процессе эксплуатации слоя. При этом более чем на 20 % уменьшается сопротивление усталости, в несколько раз снижается относительное удлинение за счет исчерпания пластичности металла в результате перенаклепа. Это приводит к образованию выкрашиваний металла глубиной до 4 мм и продольных трещин глубиной до 8 мм с последующим развитием поперечных усталостных трещин. Установлена также прямая зависимость роста трещины контактной усталости с выкрашиванием и поперечным усталостными изломом рельса от пропущенного тоннажа [1, 4]. Отмечено, что наибольшее (до 75 – 78%) изъятие ОДР с дефектом 21 происходит при наработке тоннажа от 500 до 800 млн т груза брутто и практически не зависит от грузонапряженности [4].

Согласно результатам испытаний рельсов на усталость [5], накопление усталостных повреждений в верхних слоях головки рельсов в эксплуатации до образования трещин приводит к небольшому понижению сопротивления усталости (на 10 – 12 %). После пропуска некоторого тоннажа в рельсах образуются внутренние предельные трещины, что вызывает снижение со-



Рис. 1. Эксплуатационные дефекты: *а* — по коду 20 — поперечные трещины в головке рельса, вызванные внутренними дефектами (флокеном, газовыми пузырями и т.д.); *б* — по коду 21 — поперечные трещины в головке рельса, вызванные контактно-усталостной повреждаемостью металла

Fig. 1. The most dangerous, poorly detectable operational defects: a — defects according to code 20 — transverse cracks in the rail head caused by internal defects (flakes, air bubbles, etc.); b — defects according to code 21 — transverse cracks in the rail head caused by metal contact-fatigue damage



Рис. 2. Изменение сопротивления усталости натурных объемно-закаленных (сплошная линия) и термически необработанных (штриховая) рельсов Р65 в зависимости от числа циклов нагружения: 1 — для рельсов в состоянии поставки; 2 — после пропуска тоннажа до образования в головке трещины; 3 — с продольными усталостными трещинами в головке; 4 и 5 — с дефектами 21 с малой и большой площадями соответственно [5]

Fig. 2. Dependence of the fatigue strength of full-scale volume-hardened (solid line) and untreated (dashed line) rails R65 on the number of loading cycles: 1 - rails as delivered; 2 - rails after passing the tonnage before the initiation of cracks in the rail head; 3 - rails with longitudinal fatigue cracks in the rail head; 4, 5 - rails with defects 21 with a small and large area, respectively [5]

противления усталости на 15 – 25 % по сравнению с этим показателем у новых рельсов (рис. 2). При возникновении поперечных усталостных трещин величиной более 5 % площади сечения головки рельса его сопротивление усталости снижается уже на 70 – 75 % (см. рис. 2).

На рост повреждаемости рельсов и снижение их долговечности при развитии в них дефектов, особенно поперечных усталостных трещин в головке рельса, существенное влияние оказывает динамическое воздействие на рельсы при повышении скоростей движения поездов.

Вышеизложенное создает предпосылки для дальнейшего совершенствования дефектоскопического контроля, повышения его качества. Важными параметрами дефектоскопического контроля рельсов в пути являются глубина залегания h и угол наклона плоскости развития дефектов 21. Поэтому необходимо повысить точность замера этих параметров. Формирование повреждений в целом зависит от ряда эксплуатационных факторов: плана, профиля и состояния пути, реализуемой силы тяги локомотивов, грузонапряженности участка и сезона года. Однако определяющий фактор — величина осевой нагрузки Р подвижного состава. Так, для рельсов Р65 интенсивность нарастания глубины может описываться эмпирической зависимостью, приводимой в [5 - 7].

При росте динамических нагрузок хрупкое разрушение рельса в пути возможно при поперечной усталостной трещине сравнительно небольших размеров. Поэтому для своевременного обнаружения в рельсах дефектов 21 большое значение имеет знание процесса развития поперечных усталостных трещин в головке рельсов. Установлено (например, в [5]), что скорость роста поперечных трещин за период пропуска некоторого тоннажа T характеризуется коэффициентом

$$K = \frac{1}{T} \ln \frac{F_2}{F_1},$$
 (1)

где F_1 и F_2 — площади поперечной трещины в начальный период и после пропуска тоннажа *T*. Этот показатель для рельсов Р65 при нагрузках 20 и 30 тс составляет 0,044 и 0,083 [5].

Цель работы — развитие расчетно-экспериментальных методов исследований повреждаемости рельсов с построением математических моделей подвижного состава (ПС), пути (П) и взаимодействия в системе «колесо – рельс».

Методы исследования

В основе работы лежат признанные во всем мире методы, основанные на конечных элементах и динамическом моделировании [8 – 12]. Для их реализации использованы известные программные разработки. Для исследования напряженно-деформированного состояния (НДС), описания и прогнозирования повреждаемости рельсов в эксплуатации специалистами АО «ВНИКТИ» разработана комплексная система численного моделирования условий работы рельсового пути при движении поезда и качении колеса по рельсу [11]. Такая «железнодорожная механическая система» включает в себя математические модели ПС, П, контакта «колесо – рельс». Модели разработаны на основе использования параметров, характеристик, свойств и показателей взаимодействия элементов ПС и П, полученных по результатам проведения научно-исследовательских работ, анализа экспериментальных и эксплуатационных данных [8, 10, 11].

Динамические модели ПС (локомотива, вагонов) разработаны с помощью компьютерного пакета программ Universal Mechanism и состоят из твердотельных компонентов — колесной пары, тележек, кузова — с упругодиссипативными связями между ними (рис. 3).

Модель механической системы предназначена для проведения сравнительного анализа срока службы рельсов до образования в них контактно-усталостной трещины. По результатам компьютерного моделирования процесса накопления контактно-усталостных повреждений на поверхности катания рельсов установлены количест-



Рис. 3. Расчетная модель и схема сил, действующих в системе «колесо – рельс»

Fig. 3. The computational model and scheme of forces acting in the system "wheel – rail"

венные соотношения срока службы рельсов до возникновения контактно-усталостных трещин и величин осевых нагрузок. Процесс накопления контактно-усталостных повреждений в материале затруднительно описать, сводя его к некоторому эквивалентному одноосному напряженному состоянию [6, 7, 12, 13]. Поэтому требуется применять разной степени сложности модели многоосного усталостного разрушения из числа известных в настоящее время. Для расчетной оценки ресурса рельсов по контактно-усталостным повреждениям подходящими представляются модели Брауна – Миллера, Фатеми – Соси, Смита – Ватсона – Топпера и др. [14, 15].

В данной работе использовали модель механизма накопления контактно-усталостных повреждений Брауна – Миллера [14]. Эта модель интегрирована в систему программного комплекса Fatigue, которая через Patran завязана с расчетным комплексом Marc. Такая связь обеспечивает автоматизацию передачи данных.

В модели учитывается влияние деформаций растяжения-сжатия, нормальных к площадке максимальных сдвиговых деформаций в зоне контакта колеса с рельсом:

$$\frac{\Delta \gamma}{2} = \frac{\Delta \gamma_{\max}}{2} + \alpha \Delta \varepsilon_{\perp} =$$
$$= \beta_1 \frac{\sigma'_f - 2\sigma_{\perp mean}}{E} (2N_p)^b = \beta_2 \varepsilon'_f (2N_p)^c, \qquad (2)$$

где $\Delta \gamma_{\text{max}}/2$ — амплитуда максимальных сдвиговых деформаций, достигаемых на некоторой площадке в зоне контакта; $\Delta \varepsilon_{\perp}$ — размах нормальных деформаций на этой площадке; $\sigma_{\perp \text{mean}}$ — среднее за цикл нормальное напряжение на этой площадке; α , β_1 , β_2 — коэффициенты, равные $\alpha = 0,3$; $\beta_1 = (1 + \nu) + (1 - \nu)\alpha$; $\beta_2 = 1,5 + 0,5\alpha$; ν , E — коэффициент Пуассона и модуль Юнга рельсовой стали; σ'_f , ε'_f — коэффициенты уста-



Рис. 4. Деформационные кривые усталости **Fig. 4.** Deformation fatigue curves

лостной прочности (осевой) и усталостной пластичности (осевой); b, c — показатели степени усталостной прочности и пластичности; $N_{\rm p}$ число циклов нагружения (прокатывания колеса по рельсу) до наступления зарождения дефекта.

На рис. 4 в логарифмических координатах схематически представлены деформационные кривые усталости в соответствии с зависимостью (1). Эмпирические параметры σ'_f , ε'_f , b, c в уравнении (2) являются основой для построения кривых усталости в координатах $\lg \varepsilon_a - \lg N_p$, которые, как показывают данные [16], могут быть найдены с использованием характеристик механических свойств металлов и сплавов.

При оценке влияния на долговечность фактора осевой нагрузки свойства материала считали однородными и, как рекомендовано в [16], приняли: $\sigma'_f = 1.5\sigma_{\rm B}$; $\varepsilon'_f = 0.59$; b = -0.087; c = -0.58.

Анализ повреждаемости головки рельса для оценки усталостной прочности рельса проводили на основе расчетных компонентов тензора напряжений, алгоритма Брауна – Миллера и многоосной пластической коррекции (по Нейберу) циклической диаграммы деформирования. Расчеты проводили при вероятности неразрушения 95 %.

Расчет выполняли в предположении, что накопление усталостных повреждений материала головки рельса происходит в результате многократно повторяющихся нагружений (и соответствующих им напряжений и деформаций) в зоне механического контакта катящегося колеса по рельсу. Извилистость движения колеса по рельсу вносит в расчет дополнительные сложности. расчета Особенность контактно-усталостной прочности заключается в том, что компоненты тензора напряжений на поверхности рельса находятся в многоосном напряженном состоянии при непропорциональном нагружении, что учитывается в алгоритме Брауна – Миллера [14]. Кроме того, возникает необходимость в зоне контакта катящегося по рельсу колеса сгущать сетку



Рис. 5. Конечно-элементная модель взаимодействия «колесо – рельс» для расчета напряженно-деформированного состояния в зоне контакта

Fig. 5. The finite-element model of the wheel – rail interaction used in calculations of the stress-strain state in the contact area



Рис. 6. Распределение эквивалентных по Мизесу напряжений $\sigma_{\text{экв}}$ в контакте «колесо – рельс»: *а* и *б* — виды сечений в поперечном и продольном направлениях рельса

Fig. 6. The distribution of equivalent von Mises stresses σ_{eq} in the wheel – rail contact: a — section view in the transverse direction of the rail; b — section view in the longitudinal direction of the rail

конечно-элементной модели, применяемой для расчета НДС.

Расчет НДС в зоне контакта катящегося колеса и рельса выполняли с использованием подробных трехмерных конечно-элементных моделей в программном комплексе MSC.Marc (рис. 5).

В расчете конечно-элементная модель вагонного колеса диаметром 957 мм прокатывалась по конечно-элементной модели отрезка рельса P65 длиной 500 мм при разных значениях вертикальной нагрузки на колесо в диапазоне 50 – 200 кН. При этом колесо находилось в среднем попереч-

Таблица 1. Механические характеристики сталей колеса и рельса

 Table 1. The mechanical characteristics of wheel and rail steels

Характеристики	Колесо	Рельс
Модуль Юнга Е, ГПа	210	210
Коэффициент Пуассона v	0,3	0,3
Временное сопротивление $\sigma_{_{\rm B}}$, МПа	1100	1290
Предел текучести о _т , МПа	800	850



Рис. 7. Распределение касательных напряжений в контакте «колесо – рельс»: *а* и *б* — сечения в поперечном и продольном направлениях рельса

ном положении по отношению к рельсу при номинальном значении ширины колеи 1520 мм и подуклонке рельса 1/20. Узлы в концевых сечениях конечно-элементной модели рельса закреплялись по всем направлениям.

Между контактирующими поверхностями колеса и рельса использовалась модель сухого трения с коэффициентом µ = 0,3. Механические свойства сталей, из которых изготовлены колесо и рельс, представлены в табл. 1.

Результаты расчета НДС от статической нагрузки на колесо 120 кН в контакте «колесо – рельс» при неподвижном положении колеса показаны на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что максимальные эквивалентные по Мизесу напряжения в материале рельса расположены под поверхностью головки рельса на глубине примерно 5 мм. С дальнейшим увеличением глубины эти напряжения быстро уменьшаются. На рис. 7 представлены распределения касательных напряжений в зоне контакта колеса с рельсом. Установлено, что значительные касательные напряжения возникают лишь в пределах небольшой зоны вблизи контакта, в других частях модели они незначительны.

Из изложенного следует, что при расчете НДС в рельсе от катящегося колеса достаточно смоделировать небольшую его прокатку, поскольку на удалении от места контакта напряжения становятся пренебрежимо малы. Длина прокатки была принята равной 80 мм.

Изменение компонент тензора напряжений в точке поверхности катания рельса, лежащей на пути прокатки колеса при нагрузке на него 120 кН, показано на рис. 8. Здесь по оси абсцисс отложено условное время счета (время движения колеса по рельсу), а по оси ординат — значения компонент тензора напряжений.

Из рис. 8 видно, что максимальные нормальное σ_{vv} и касательное τ_{vz} напряжения на поверх-

Fig. 7. The distribution of tangential stresses in the wheel – rail contact: cross section in the transverse (a) and longitudinal (b) direction of the rail



Рис. 8. Изменение компонент тензора напряжений в точке поверхности катания рельса при прокатывании колеса: σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} — нормальные напряжения тензора вдоль осей X, Y, Z; τ_{xy} , τ_{yz} , τ_{xz} — касательные напряжения на площадках

Fig. 8. Changes of stress tensor components at the point on the rail running surface as a wheel rolls: σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} — tensor normal stresses along the *X*, *Y*, *Z* axes; τ_{xy} , τ_{yz} , τ_{xz} — shear stresses in the areas

ности катания рельса не возникают одновременно, их максимумы сдвинуты во времени.

Компоненты тензора напряжений и деформаций, вычисленные для группы поверхностных и внутренних узлов конечно-элементной модели рельса, расположенных в зоне концентрации контактных напряжений при прокатке колеса под разной вертикальной нагрузкой, передавались в качестве входных данных в программный комплекс MSC.Fatigue, в котором рассчитывались повреждения в рельсе за один цикл прокатки колеса.

Для определения повреждающего действия нагрузки от прокатывания колеса по рельсу используется понятие относительной повреждаемости за цикл прокатки. Максимальные относительные повреждаемости в рельсе при разных



Рис. 9. Относительная повреждаемость за один цикл проката колеса над исследуемой зоной при разных нагрузках от колеса

Fig. 9. The relative damageability per one cycle of a wheel rolling above the area under study at different loads

значениях вертикальной нагрузки на колесо представлены на рис. 9.

Обсуждение результатов

На рис. 10 показаны повреждаемости рабочей поверхности рельса в зоне контакта за один цикл проката колеса при различной нагрузке на ось. Видно, что для данной схемы зоны с максимальной повреждаемостью сосредоточены в приповерхностной области головки рельса.

В процессе движения колеса в составе поезда касаются поверхности рельса в разных точках поперечного сечения. Для учета долей нахождения точек контакта колес по поперечному сечению рельса при расчете контактно-усталостной повреждаемости были определены весовые коэффициенты их распределения

$$\gamma = \frac{h_i \Delta t_i}{S_{\rm cp}},\tag{3}$$

где Δt_i — ширина *i*-го интервала; h_i — величина



Рис. 10. Повреждаемость зон поверхности катания рельса за один цикл проката колеса над исследуемой зоной при нагрузке на ось 120 (*a*) и 180 кН (б)

Fig. 10. The damage to rail running surface areas per one cycle of a wheel rolling above the area under study with axle loads: a - 120 kN; b - 180 kN



Рис. 11. Распределение твердости по поперечному сечению рельса на прямом участке пути

Fig. 11. The hardness distribution in the cross-section of rails on the tangent track

i-го параметра, пропорционального величине твердости;

$$S_{\rm cp} = \sum_{i=1}^n h_i \Delta t_i$$
 —

площадь фигуры, ограниченная сверху кривой изменения твердости в поперечном сечении головки рельса.

Исследования подтвердили, что распределения твердости рельсов по поперечному сечению имеют как качественные, так и количественные различия для участков грузового, пассажирского, смешанного движений, порожнякового хода. Установлено, что распределение поперечных положений колес колесной пары относительно поперечного профиля рельса хорошо коррелирует с распределением твердости поверхностных слоев рельса.

Характер распределения твердости на поверхности катания головки рельса, замеренной на прямом участке пути на 64 км (ПК2 I главного пути Непецино – Яганово Московской ж.д.) представлен на рис. 11. Показанное здесь распределение твердости, характеризующее повреждения на поверхности в виде выщербин в зонах, распо-

Таблица 2. Статистические характеристики экспериментальных распределений вертикальных сил

Table 2. Statistical characteristics of experimental distributions of vertical forces

V	Нагрузка на ось, кН					
ларактеристика	235	250	270			
Среднее значение	115,18	125,44	134,96			
Стандартная ошибка	1,21	1,44	0,91			
Медиана	$117,\!12$	126,24	135,70			
Мода	122,08	123,04	128,59			
Стандартное отклонение	9,98	11,85	$5,\!47$			
Дисперсия выборки	99,51	140,34	29,93			
Минимум	93,92	92,16	113,39			
Максимум	142,16	161,74	162, 25			



Рис. 12. Гистограммы распределения вертикальных сил от поездов, сформированных из вагонов с осевыми на-грузками 23,5, 25 и 27 тс

Fig. 12. Histograms of the distribution of vertical forces from the trains formed of wagons with axle loads of 23.5, 25, and 27 tonf

ложенных на расстояниях 20 – 15 мм от внутренней и наружной боковых граней головки рельсов, подтверждает факт корреляции интенсивных контактно-усталостных повреждений с максимальными значениями твердости.

Исследования распределения твердости по Бринеллю (*HB*) по поверхности катания головки рельсов в эксплуатации показали также, что на участках грузового движения при пропущенном тоннаже 180 млн т брутто максимальные значения твердости на поверхности головки рельсов достигали 406 – 410 *HB*. При пропущенном тоннаже 840 млн т брутто значения твердости в этих зонах повышались до 450 – 460 *HB*, наблюдались выщербины и отслоение металла.

При расчете контактно-усталостной прочности учитывалась вариативность вертикальных нагрузок путем использования реальных блоков нагружения [17]. Спектры нагрузок получали путем проведения испытаний по воздействию на путь поездов, сформированных из инновационных полувагонов 12-9853 на тележках 18-9855 и серийных вагонов на тележках 18-100 (на полигоне б.п. Южный – Калманка Западно-Сибирской ж.д.), из инновационных вагонов 12-9548-01 с тележками 18-6863 с осевыми нагрузками 27 тс (на перегоне Качканар – Смычка Свердловской ж.д.). Результаты статистической обработки ансамблей вертикальных сил от грузовых вагонов с осевыми нагрузками 23,5, 25 и 27 тс в условиях эксплуатации представлены в виде гистограммы на рис. 12, а статистические характеристики экспериментальных распределений вертикальных сил — в табл. 2.



Рис. 13. Расчетная зависимость изменения контактноусталостной долговечности рельсов от величины осевых нагрузок

Fig. 13. The calculated dependence of the rail contact fatigue life on the axle loads

По экспериментально полученным данным с использованием модели многоосной усталости выполнен расчет срока службы рельсов до появления контактно-усталостной трещины. Характер изменения срока службы рельса по контактно-усталостной прочности от величины осевых нагрузок показан на рис. 13 и 14.

Анализ расчетных данных показал, что с повышением осевых нагрузок с 23,5 до 25 тс следует ожидать снижения контактно-усталостной долговечности рельсов на 19 %, при дальнейшем повышении осевых нагрузок до 27 тс — на 32 %. Учитывая, что доля грузовых вагонов с осевыми нагрузками 25 тс не превышает 20 %, то на маршрутах их использования следует ожидать снижения контактно-усталостной долговечности рельсов на 3 – 4 % (табл. 3).

Выводы

Проблемы оценки ресурса рельсов на различных стадиях жизненного цикла, его расчета, экспериментального подтверждения, диагностики и мониторинга рельсов в эксплуатации являются актуальными и требуют чрезвычайно сложных наукоемких исследований.

Поскольку полученные результаты предполагают дальнейшие работы в этом направлении, необходимо определить возможные влияния ряда факторов на расчетный ресурс. Так, образующиеся на поверхности контактного взаимодей-



Рис. 14. Распределение повреждаемости (обратная величина циклов до зарождения трещины) в головке рельса по глубине в зависимости от нагрузки на колесо

Fig. 14. In depth distribution of the damageability (the inverse value of cycles before crack nucleation) in the rail head as a function of the wheel load

ствия дефекты быстро закатываются и далее не развиваются. Хуже подповерхностные дефекты — они способны развиваться в опасные раковины и трещины.

В заключение отметим основные выводы.

1. В вариантах движения с нагрузками на колесо до 18 тс дефекты локализуются на поверхности катания рельса, с нагрузками более 18 тс они начинают смещаться вглубь, под поверхность. Величина смещения подлежит уточнению.

2. На величину ресурса существенно влияют принятые распределения положения пятна контакта на головке рельса. Полученные в процессе компьютерного моделирования значения наработки рельсов до образования контактно-усталостных повреждений могут быть приняты как базовые. В условиях эксплуатации ресурс рельса может как снижаться, так и увеличиваться. Его снижение происходит за счет:

ударного взаимодействия колес с дефектами; дополнительных тангенциальных напряжений от сил тяги и торможения;

наличия внутренних напряжений от термообработки;

Таблица 3. Оценка пропущенного тоннажа для разных типов движения **Table 3.** The estimation of passed tonnage for different types of traffic

	Тип движения						
Параметр	Порожний	Груженый	Смешанный	Пассажирский			
Повреждаемость за цикл	3,23E-08	6,85E–08	5,44E–08	6,51E–08			
Число циклов до разрушения	30973596	14596110	18372583	15349483			
Доля пятна контакта	0,25	0,42	0,38	0,23			
Средняя нагрузка на колесо, тс	6,75	12,65	11,4	10,8			
Пропущенный тоннаж, млн т брутто	1672,6	879	1102	1442			

наличия внутренних напряжений от сезонного колебания температур;

загрязненности металла неметаллическими включениями.

На увеличение ресурса положительно могут влиять:

приработанность колес и рельсов (комфортность сопрягаемых профилей), уменьшающая контактные давления;

удаление поврежденных зон с поверхности контакта в ходе протекания износовых процессов (эффект трибофатики).

3. Для прогнозирования контактно-усталостной долговечности рельсов с учетом повышения осевых нагрузок разработана методика с использованием теории многоосной усталости, модели Брауна – Миллера при принятии усредненных характеристик показателей степени усталостной прочности и пластичности рельсовой стали и расчетных напряжений в зоне контакта «колесо – рельс» с учетом пластической коррекции (по Нейберу).

4. Полученные результаты расчета контактно-усталостной долговечности и данные эксплуатации одиночно изъятых рельсов показали, что они хорошо коррелируют в случае эксплуатации поездов, сформированных из вагонов с осевыми нагрузками 23,5 тс.

Сравнительный расчетный анализ ресурса рельсов подтверждает, что с повышением осевых нагрузок срок службы снижается. При доле 20 % грузовых поездов с осевыми нагрузками 25 тс в суточном пакете следует ожидать уменьшения контактно-усталостной долговечности рельсов на 3-4 %.

Авторы будут продолжать работы по совершенствованию методики прогнозирования контактно-усталостной долговечности рельсов в части экспериментального определения усталостных и прочностных характеристик рельсовой стали в зависимости от степени упрочнения поверхности катания, распределения вертикальных сил с учетом структуры грузопотока, проходящего по участку.

ЛИТЕРАТУРА

- Шур Е. А., Борц А. И., Сухов А. В. и др. Образование контактно-усталостных дефектов в головке рельсов / Железнодорожный транспорт. 2015. № 12. С. 34 – 38.
- Лисицын А. И. Проблемы увеличения межремонтного ресурса рельсов с 700 до 1500 млн т брутто / Путь и путевое хозяйство. 2015. № 5. С. 13 – 15.
- 3. Льнсюк В. С. Сравнительные испытания долговечности рельсов / Путь и путевое хозяйство. 2005. № 2. С. 23 25.
- Богданов О. К., Ноздрачев Г. С. Анализ статистики ОДР с дефектом 21 / Путь и путевое хозяйство. 2017. № 2. С. 26 – 33.
- 5. **Порошин В. Л.** Оценка повреждаемости рельсов дефектами при повышении скоростей движения / Тр. ВНИИЖТ. 1979. Вып. 614. С. 54 65.

- Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. М.: Мир, 1989. — 510 с.
- 7. Ахметзянов М. Х. О механизме развития контактно-усталостных повреждений в рельсах / Вестник ВНИИЖТ. 2003. № 2. С. 41 45.
- 8. Goryacheva I. G., Zakharov S. M., Torskaya E. V. Rolling contact fatigue and wear of wheel/rail simulation / Proceedings of the second International conference on rail technology research development and maintenance. Paper 0123456789. — Stirlingshire: Civil-Comp Press, 2014. — 15 p.
- Trummer G., Six K., Woelfle A., et al. Comparison of rolling contact fatigue crack initiation models under heavy haul conditions / Proceedings of the International heavy haul conference IHHA-2017 (Cape Town, SA, 2017). Cape Town. 2017. P. 79 – 84.
- Захаров С. М., Торская Е. В. Подходы к моделированию возникновения поверхностных контактно-усталостных повреждений в рельсах / Вестник ВНИИЖТ. 2018. Т. 77. № 5. С. 259 – 268.
- Махутов Н. А., Резников Д. О., Коссов В. С., Оганьян Э. С., Волохов Г. М., Овечников М. Н., Протонопов А. Л. Методы определения ресурса нерезервируемых несущих элементов подвижного состава и пути / Бюллетень Объединенного ученого совета ОАО «РЖД». 2017. № 3. С. 19 – 39.
- 12. Сакало В. И., Сакало А. В. Выбор критерия для моделирования накопления контактно-усталостных повреждений в колесах железнодорожного подвижного состава / IV научнотехнический семинар «Компьютерное моделирование на железнодорожном транспорте: динамика, прочность, износ» (Брянск, 3 4 апреля 2018 г.). Брянск, 2018. С. 63 70.
- Махутов Н. А., Сосновский Л. А., Кебиков А. А. Метод оценки механического состояния материала рельсов после длительной эксплуатации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 8. С. 49 – 54.
- Brown M. W., Miller K. J. A theory for fatigue failure under multiaxial stress-strain conditions / Proceedings of the institute of mechanical engineers. 1973. Vol. 187. P. 745 – 755.
- Chung Lun Pun, Welsby D., Mutton P., Yan W. Rolling contact fatigue life predictions for rails and welds in heavy haul / Proceedings of the International heavy haul conference IHHA-2017 (Cape Town, SA. 2017). Cape Town. 2017. P. 56 – 62.
- Troshchenko V. T., Khamaza L. A. Deformation curves for fatigue steels and methods for determining its parameters. Message 1. Traditional methods / Strength issues. 2010. N 6. P. 26 – 44.
- 17. Коссов В. С., Волохов Г. М., Краснов О. Г., Овечников М. Н., Протопопов А. Л., Огуенко В. В. Влияние величины осевых нагрузок подвижного состава на контактно-усталостную долговечность рельсов / Вестник ВНИИЖТ. 2018. Т. 77. № 3. С. 149 – 156.

REFERENCES

- Shur E. A., Borts A. I., Sukhov A. V., et al. The formation of contact-fatigue defects in the rail head / Zheleznodor. Transport. 2015. N 12. P. 34 – 38 [in Russian].
- Lisitsyn A. I. Problems of increasing the overhaul period of rails from 700 to 1,500 million tons gross / Put' Putevoe Khoz. 2015. N 5. P. 13 – 15 [in Russian].
- 3. Lysyuk V. S. Comparative tests of durability of rails / Put' Putevoe Khoz. 2005. N 2. P. 23 – 25 [in Russian].
- Bogdanov O. K., Nozdrachev G. S. The statistical analysis of defective rails with defect 21 / Put' Putevoe Khoz. 2017. N 2. P. 26 – 33 [in Russian].
- Poroshin V. L. The assessment of the rail damageability due to defects in case of increasing speeds / Trudy VNIIZhT. 1979. Issue 614. P. 54 – 65 [in Russian].
- Johnson K. Contact mechanics. Moscow: Mir, 1989. 510 p. [Russian translation].

- Akhmetzyanov M. Kh. About the mechanism of developing contact fatigue damages in rails / Vestn. VNIIZhT. 2003. N 2. P. 41 – 45 [in Russian].
- 8. Goryacheva I. G., Zakharov S. M., Torskaya E. V. Rolling contact fatigue and wear of wheel/rail simulation / Proceedings of the second International conference on rail technology research development and maintenance. Paper 0123456789. — Stirlingshire: Civil-Comp Press, 2014. — 15 p.
- Trummer G., Six K., Woelfle A., et al. Comparison of rolling contact fatigue crack initiation models under heavy haul conditions / Proceedings of the International heavy haul conference IHHA-2017 (Cape Town, SA, 2017). Cape Town. 2017. P. 79 – 84.
- Zakharov S. M., Torskaya E. V. Approaches to simulate the occurrence of surface contact fatigue damages in rails / Vestn. VNIIZhT. 2018. Vol. 77. N 5. P. 259 – 268 [in Russian].
- Makhutov N. A., Reznikov D. O., Kossov V. S., Oganyan E. S., Volokhov G. M., Ovechnikov M. N., Protopopov A. L. Methods to determine the life time of non-redundant load-bearing elements of rolling stock and track / Byull. Ob"ed. Uch. Soveta OAO "RZhD". 2017. N 3. P. 19 39 [in Russian].
- 12. Sakalo V. I., Sakalo A. V. The choice of a criterion to simulate the accumulation of contact fatigue damages in wheels of railway rolling stock / IV scientific and technical workshop

"Computer-aided simulation in railway transport: dynamics, strength, wear" (Bryansk, April 3 – 4, 2018). Bryansk, 2018. P. 63 – 70 [in Russian].

- Makhutov N. A., Sosnovsky L. A., Kebikov A. A. The method to assess the mechanical state of the rail material after the continuous operation / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 8. P. 49 – 54 [in Russian].
- Brown M. W., Miller K. J. A theory for fatigue failure under multiaxial stress-strain conditions / Proceedings of the institute of mechanical engineers. 1973. Vol. 187. P. 745 – 755.
- Chung Lun Pun, Welsby D., Mutton P., Yan W. Rolling contact fatigue life predictions for rails and welds in heavy haul / Proceedings of the International heavy haul conference IHHA-2017 (Cape Town, SA. 2017). Cape Town. 2017. P. 56 – 62.
- Troshchenko V. T., Khamaza L. A. Deformation curves for fatigue steels and methods for determining its parameters. Message 1. Traditional methods / Strength issues. 2010. N 6. P. 26 – 44.
- Kossov V. S., Volokhov G. M., Krasnov O. G., Ovechnikov M. N., Protopopov A. L., Oguenko V. V. The influence of rolling stock axial loads on the contact fatigue life time of rails / Vestn. VNIIZhT. 2018. Vol. 77. N 3. P. 149 – 156 [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-56-60

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННО-ЗАКАЛЕННОЙ КОЛЕСНОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

© Амангельды Токешович Канаев¹, Жанат Мусановна Рамазанова², Серик Кажимович Бийжанов^{1*}

¹ Казахский агротехнический университет имени С. Сейфуллина, Казахстан, 010011, г. Нур-Султан, пр. Женис, 62; *e-mail: bijanov@mail.ru

² Национальный центр космических исследований и технологий, Казахстан, 010011, г. Нур-Султан, ул. Кажымукана, 11.

Статья поступила 4 марта 2019 г. Поступила после доработки 8 июля 2019 г. Принята к публикации 30 октября 2019 г.

Механические свойства и поведение материала в нанообъеме существенно отличаются от определенных традиционными макроскопическими испытаниями. Цель работы — исследование плазменно-закаленной колесной стали с использованием метода наноиндентирования. Метод реализовывали с использованием нанотвердомера NanoHardnessTecter. Создаваемое в нанотвердомере электрическое поле давило на индентор, алмазный наконечник которого погружался в приповерхностный слой исследуемого материала. С помощью программного обеспечения определяли характеристики этого слоя. Знание физико-механических характеристик материала (твердости, модуля Юнга, упругого восстановления и др.), влияющих на износостойкость поверхностных слоев, позволяет оценить и выбрать оптимальную технологию модификации поверхности путем плазменной закалки. Отмечено, что объективность определения характеристик зависит от параметров применяемого измерительного оборудования и соблюдения требований по глубине отпечатка в зависимости от толщины закаленного слоя. Исследования проводили на образцах, вырезанных из обода и гребня железнодорожного колеса, подвергнутого поверхностной плазменной закалке, на установке УПНН-170 (Россия). Установлено, что твердость (по Виккерсу HV и H) обода больше, а модуль Юнга, напротив, меньше, чем соответствующие характеристики гребня. Кроме того, износостойкость закаленной конструкционной стали повышается после наноструктурирующей фрикционной обработки.

Ключевые слова: наноиндентирование; твердость; модуль Юнга; упругое восстановление.

STUDY OF PLASMA-HARDENED WHEEL STEEL USING NANOINDENTATION

© Amangeldy T. Kanaev¹, Zhanat M. Ramazanova², Serik K. Biizhanov^{1*}

Seifullin agrotechnical university, 62 Zhenis prosp., Nur-Sultan, 010011, Kazakhstan; *e-mail: bijanov@mail.ru
 National Center for Space Research and Technology, 11 ul. Kazhymukana, Nur-Sultan, 010011, Kazakhstan.

Received March 4, 2019. Revised July 8, 2019. Accepted October 30, 2019.

The necessity and possibility of using nanoindentation in studying the physical and mechanical properties of plasma-hardened wheel steel are considered. The goal of the study is demonstration and substantiation of significant differences in the mechanical properties and behavior of the materials in nanoscale tests from those determined in traditional macroscopic tests. The method was implemented using a NanoHardnessTecter nanohardness tester. The electric field formed in the nanoscale hardness tester pressed on the indenter and the diamond tip of the indenter is immersed in the surface layer of the material under study. The characteristics of the surface layer are determined using the developed software. Knowledge of the physicomechanical characteristics of the material (hardness, Young's modulus, elastic recovery, etc.) which affect the wear resistance of the surface layers, allows one to evaluate and select the optimal surface modification technology using plasma hardening. The credibility of determination depends on the parameters of measuring equipment and compliance with the requirements to the depth of the imprint depending on the thickness of the hardened layer. The studies were carried out on the samples cut from the rim and crest of a railway wheel subjected to surface plasma hardening on a UPNN-170 installation (Russia). It is shown that the hardness (according to Vickers HV and H) of the rim is greater, and Young's modulus, on the contrary, is less than the corresponding characteristics of the crest. Moreover, the wear resistance of hardened structural steel increases after nanostructural friction treatment.

Keywords: nanoindentation; hardness; Young's modulus; elastic recovery.

Введение

Надежность и долговечность деталей машин и механизмов во многих случаях обеспечивают за счет повышения твердости поверхностного слоя. В реальных условиях эксплуатации износ зависит не только от твердости, но и от упругости и стойкости к деформациям поверхностного слоя [4, 5].

Его основные физико-механические характеристики (твердость, модуль упругости и др.) определяют с использованием инструментального индентирования (наноиндентирования) (ГОСТ Р 8.748–2011, ISO 14577-1:2015). Изменение характеристик возможно путем модификации поверхности (например, плазменной закалкой).

С развитием метода непрерывного измерительного наноиндентирования стала возможной количественная оценка характеристик (в частности, твердости по Виккерсу, модуля Юнга, напряжения течения) [6].

Отметим, что несмотря на возросший объем фактической информации, полученной методом физически наноиндентирования, обосновать микромеханизмы твердости до конца не удается. Например, не ясны причины масштабного размерного фактора, проявляющегося в увеличении твердости с уменьшением нагрузки и размеров отпечатка, особенно при глубинах *h* < 1 мкм. Объяснение причин размерного фактора дислокационным механизмом пластичности (путем введения необходимого количества дислокаций) не решает проблему [7-9]. Формально можно ввести необходимое количество дислокаций в исследуемый материал, однако их плотность при h < 100 нм становится невероятно большой (>10¹⁴ см⁻²). Кроме того, это противоречит результатам микроструктурных исследований, которые не обнаруживают такого количества дислокаций.

Очевидно, механические свойства и поведение материалов в нанообъемах сильно отличаются от получаемых при традиционных макроскопических испытаниях. Локализация нагрузки приводит к существенному упрочнению материала в зоне деформации. Возникающие при этом большие градиенты напряжений оказывают значительное влияние на механизмы пластического течения. Считается, что в пластичном материале его масса из-под индентора выдавливается в сторону свободной поверхности. На самом деле его масса переносится в объем, в результате чего материал в зоне локальной деформации уплотняется.

При уменьшении размеров пятна контакта значительную роль играют неравновесные то-

чечные дефекты в массопереносе. Структура материала под индентором в результате аморфизации, фазовых превращений, образования нанокристаллической структуры существенно меняется. Ввиду малых размеров деформированной области реализуются большие скорости относительной деформации даже при небольших абсолютных скоростях внедрения. В итоге нанотвердость материала может на порядки превышать предел текучести.

Цель работы — исследование физико-механических свойств плазменно-закаленной колесной стали методом наноиндентирования.

Материалы, методы, оборудование

Исследовали образцы колесной стали, подвергнутой поверхностной плазменной закалке, с использованием установки УПНН-170 (номинальная сила тока — 120 А, номинальное напряжение — не более 42 В, расход аргона — 5 л/мин, расход охлаждающей воды — 180 – 220 л/ч). Образцы размером 20 × 30 мм, вырезанные из обода (образец 1) и гребня (образец 2) железнодорожного колеса, шлифовали и полировали на станке LaboPol-5 (Дания). После электрохимической полировки высота неровностей поверхности не превышала 10 нм. Для каждой выбранной поверхности образца методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) получали изображение. Обработку и анализ СЗМ-изображений проводили с помощью программы Nova. При проведении испытания применяли зондовый датчик типа SPMProdeNSC 15/AIBS.

В качестве индентора при определении твердости по Виккерсу HV, равной среднему давлению на контактную поверхность индентор образец, использовали равностороннюю четырехгранную алмазную пирамиду. Измерение проводили в условиях непрерывного линейно нарастающего во времени нагружения (до 150 мН) при комнатной температуре. Нагружение и разгружение индентора, а также запись диаграммы *P*(*h*) (*P* — прикладываемая нагрузка, *h* — глубина внедрения индентора) осуществляли автоматически. Такой способ измерения твердости (непрерывным вдавливанием индентора) позволяет в одном цикле нагружения — разгружения определять глубину невосстановленного и восстановленного (пластического) отпечатков, модуль Юнга и работу пластической и упругой деформации в процессе индентирования.

На рис. 1 представлены изменения нагрузки P и глубины внедрения h индентора в цикле нагружение — разгружение и диаграмма зависимости P от h ($P_{\rm max}$ — максимальная нагрузка,



Рис. 1. Зависимости нагрузки P и глубины внедрения h индентора от времени t (a) и диаграмма зависимости P от h (δ)

Fig. 1. Dependence P(t) and h(t)(a) and P(h) diagram (b)



Рис. 2. Отпечатки индентора в приповерхностном слое материала

Fig. 2. Imprint indenter in the near-surface layer

прикладываемая к образцу; h_{max} — глубина проникновения индентора; h_f — остаточная глубина после разгружения; A_{pl} и A_e — работа пластической и упругой деформации; tg α — наклон линейного участка разгрузочной кривой).

Размер отпечатка индентора определяли по максимальной глубине погружения индентора, для чего использовали данные полуконтактной СЗМ. Скорость нагружения и разгружения индентора составляла 300 мН/мин. Результаты испытаний обрабатывали с помощью метода Оливера и Фарра [10].



Рис. 3. Принципиальная схема нанотвердомера Nano-HardnessTester

Fig. 3. Schematic diagram of the nanohardness gage "NanoHardnessTester"

Твердость определяли по формуле

$$H = P_{\text{max}} / A_c,$$

где A_c — площадь контакта после разгрузки. Твердость по Виккерсу

$$HV = P_{\text{max}} / (9,81A_c),$$

где 9,81 — коэффициент перевода в единицы СИ.

На рис. 2 приведены отпечатки индентора в приповерхностном слое материала. Проводили измерения не менее трех отпечатков, полученных при одинаковых условиях.

При наноиндентировании использовали нанотвердомер NanoHardnessTester фирмы CSEM (рис. 3). При пропускании импульса тока по катушкам нанотвердомера, находящимся в магнитном поле постоянного магнита, создавалось электрическое поле, которое давило на индентор с алмазным наконечником. Индентор опускался в точку поверхности образца с заданной заранее нагрузкой. После того как нагрузка достигала максимального значения, а направление тока катушек менялось на противоположное, индентор начинал разгружаться (нагрузка, действующая на него, постепенно сводилась к нулю) и затем возвращался в исходное положение. С помощью сапфирового кольца проверяли перпендикулярность расположения образца относительно индентора. Если это условие не выполнялось (образец находился под наклоном), то на одном из емкостных датчиков возникал сигнал, который блокировал процесс индентации. В этом случае исследуемый образец заново переустанавливали. Пружины удерживали индентор, а магнитный экран обеспечивал защиту прибора от электромагнитных наводок.

Обсуждение результатов

На рис. 4 для обода колеса приведены экспериментальные кривые нагружения и разгружения, отображающие процесс индентации (аналогичные кривые получали и для гребня колеса), в таблице — механические характеристики образцов.

Несовпадение кривых 1 и 2 говорит о наличии остаточной деформации после завершения процедуры индентирования (материал из-под индентора не полностью возвращался в свое прежнее положение). Об упругих свойствах стали можно судить по релаксации энергии, накопленной в процессе упругопластической деформации при внедрении индентора. Механические характеристики образцов свидетельствуют, что обод колеса имеет бо́льшие по сравнению с гребнем значения *HV* и *H* и меньший модуль Юнга *E*.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что локализация нагрузки приводит к упрочнению плазменно-закаленной колесной стали в зоне деформации (показатели твердости обода колеса выше, чем гребня). Возникающие при этом градиенты напряжений оказывают значительное влияние на механизмы пластического течения, а структура материала под индентором меняется в результате аморфизации, фазовых превращений и образования нанокристаллической структуры.



Рис. 4. Кривые нагружения (1) и разгрузки (2) для образца 1

Fig. 4. Loading (1) and unloading (2) curves for sample 1

ЛИТЕРАТУРА

- Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П. Установление предельных значений твердости, упругой деформации и соответствующего напряжения материалов методом автоматического индентирования / Материаловедение. 2008. № 8. С. 15 21.
- 2. Макаров А. В., Поздеева Н. А., Саврай Р. А. Повышение износостойкости закаленной конструкционной стали наноструктурирующей фрикционной обработкой / Трение и износ. 2012. Т. 33. № 6. С. 444 – 455.
- Гоголинский К. В., Львова Н. А., Усеинов А. С. Применение сканирующих зондовых микроскопов и нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. № 6. Т. 73. С. 28 – 36.
- Tsui T., Pharr G., Oliver W., Bhatin C., White R., Anders S., Anders A., Brown I. Nanoidentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks / Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 383. 1995. P. 447 – 452.

Расстояние		Испытание											
от поверх- ности вглубь металла, мкм	Пара- метр	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Cp.
					(Образеі	τ1						
20	HV	398,0	385,32	361,22	389,10	358,02	395 26	366,76	386,15	406,59	463,92	366,71	388,8
	H, МПа	4222,86	4082,4	3827,01	4122,39	3793,15	4187,66	3885,8	4191,21	4307,7	3855,66	3885,21	4032,8
	<i>Е</i> , ГПа	217,32	226,33	211,70	221,29	229,06	252,30	243,07	235,22	233,89	236,25	242,59	231,7
1700	HV	466,22	378,08	373,25	354,25	383,95	397,99	385,83	369,62	398,50	386,23	_	384,38
	H, МПа	4939,52	4005,66	3954,54	3753,25	4067,88	4216,62	4087,81	3916,01	4222,04	4092,04	_	4072,39
	E, ГПа	254,11	$245,\!44$	254,95	245,98	230,76	248,90	230,62	261,58	$253,\!07$	251,74	_	241,41
					(Образеі	τ 2						
40	HV	350,74	354,93	334,65	365,16	367,65	_						354,6
	H, МПа	3715,99	3760,39	3545,52	3568,82	3895,16	_						3697,2
	<i>Е</i> , ГПа	287,72	254,69	219,53	232,74	239,30	_						246,8
100	HV	392,01	356,29	387,87	370,25	375,79	366,42						
	H, МПа	4153,16	3774,81	4109,37	3922,27	3981,44	3882,17						
	E, ГПа	210,41	$210,\!65$	230,99	241,84	247,86	337,77						

Mexaнические характеристики образцов Mechanical characteristics of the samples

- Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coatings approach to optimized tribological behaviour / Wear. 2000. Vol. 246. N 1 – 2. P. 1 – 11.
- Чикова О. А., Шишкина Е. В., Петрова А. Н., Бродова И. Г. Измерение методом наноиндентирования твердости субмикрокристаллических промышленных алюминиевых сплавов, полученных динамическим прессованием / Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 5. С. 555 – 560.
- Головин Ю. И., Иволгин В. И., Коренков В. В., Коренкова Н. В., Рябко Р. И. Определение комплекса механических свойств материалов в нанообъёмах методами наноиндентирования / Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 122 135.
- Гольдштейн М. И., Литвинов В. С., Бронфин Б. М. Металлофизика высокопрочных сплавов. — М.: Металлургия, 1986. — 310 с.
- Соснин Н. А., Ермаков С. А., Тополянский П. А. Плазменные технологии. — СПб.: Политех. ун-т, 2013. — 403 с.
- Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / J. Mat. Res. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564 – 1583.
- Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в наношкале (обзор) / ФТТ. 2008. Т. 50. № 12. С. 1113 – 2142.
- Канаев А. Т., Орынбеков Д. Р., Канаев А. А., Тайманова Γ. К. Повышение износостойкости и контактно-усталостной прочности колесной стали плазменным упрочнением / Вестник ЕНУ. 2015. № 4(107). С. 197 – 205.
- Канаев А. Т., Алексеев С. В., Пальчун Б. Г. Модернизация структуры поверхностного слоя конструкционной стали плазменной струей / Вестник науки Казахского агротех. ун-та. 2015. № 3(86). С. 78 – 86.
- Рыбин В. В., Малышевский В. А., Хлусова Е. И. Технология создания конструкционных наноструктурированных сталей / Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 6(648). С. 3 7.
- Козлов Э. В., Попова Н. А., Конева Н. А. Фрагментированная структура, формирующаяся в ОЦК-сталях при деформации. / Известия РАН. Серия физическая. 2004. Т. 68. № 10. С. 1419 – 1427.
- Тушинский Л. И. Структурная теория конструктивной прочности материалов. — Новосибирск: НГТУ, 2004. — 400 с.
- Урцев В. Н., Горностырев Ю. Н., Корнилов В. Л., Шманов А. В. Наноинженерия в черной металлургии / Сталь. 2012. № 2. С. 130 131.

REFERENCES

- 1. Firstov S. A., Gorban V. F., Pechkovsky E. P. Establishment of limit values of hardness, elastic deformation and the corresponding stress of materials by the method of automatic indentation / Materialovedenie. 2008. N 8. P. 15 – 21 [in Russian].
- 2. Makarov A. V., Pozdeeva N. A., Savrai R. A. Improving the wear resistance of hardened structural steel by nanostructural

friction treatment / Trenie Iznos. 2012. Vol. 33. N 6. P. 444 – 455 [in Russian].

- Gogolinsky K. V., Lvova N. A., Useinov A. S. The use of scanning probe microscopes and nanosolid testers to study the mechanical properties of solid materials at the nanoscale / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 6. P. 28 – 36 [in Russian].
- 4. Tsui T., Pharr G., Oliver W., Bhatin C., White R., Anders S., Anders A., Brown I. Nanoidentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks / Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 383. 1995. P. 447 – 452.
- Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coatings approach to optimized tribological behaviour / Wear. 2000. Vol. 246. N 1 – 2. P. 1 – 11.
- Chikova O. A., Shishkina E. V., Petrova A. N., Brodova I. G. Measurement by hard nanoindentation of hardness of submicrocrystalline industrial aluminum alloys obtained by dynamic pressing / Fiz. Met. Metalloved. 2014. Vol. 115. N 5. P. 555 560 [in Russian].
- Golovin Yu. I., Ivolgin V. I., Korenkov V. V., Korenkova N. V., Ryabko R. I. Determination of the complex of mechanical properties of materials in nanovolumes by nanoindentation methods / Condens. Sredy Mezhfaz. Granitsy. 2001. Vol. 3. N 2. P. 122 135 [in Russian].
- Goldstein M. I., Litvinov V. S., Bronfin B. M. Metallophysics of High-Durable Alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 310 p. [in Russian].
- Sosnin N. A., Ermakov S. A., Topolyansky P. A. Plasma technology. — St. Petersburg: Polytekhn. Univ., 2013. — 403 p. [in Russian].
- Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / J. Mat. Res. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564 – 1583.
- Golovin Yu. I. Nanoindentation and mechanical properties of materials in a nanoscale (review) / Fiz. Tv. Tela. 2008. Vol. 50. N 12. P. 1113 – 2142 [in Russian].
- Kanaev A. T., Orynbekov D. R., Kanaev A. A., Taimanova G. K. Improving the wear resistance and contact fatigue strength of wheel steel by plasma hardening / Vestnik ENU. 2015. N 4(107). P. 179 – 205 [in Russian].
- Kanaev A. T., Alekseev S. V., Palchun B. G. Modernization of the structure of the surface layer of structural steel by a plasma jet / Vestn. Nauki Kazakh. Agrotekhn. Univ. 2015. N 3(86). P. 78 – 86 [in Russian].
- Rybin V. V., Malyshevsky V. A., Khlusova E. I. Technology for creating structural nanostructured steels / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2008. N 6(648). P. 3 – 7 [in Russian].
- Kozlov E. V., Popova N. A., Koneva N. A. Fragmented structure formed in bcc steels during deformation / Izv. RAN. Fiz. Ser. 2004. Vol. 68. N 10. P. 1419 – 1427 [in Russian].
- Tushinsky L. I. Structural theory of structural strength of materials. — Novosibirsk: NGTU, 2004. — 400 p. [in Russian].
- Urtsev V. N., Gornostyrev Yu. N., Kornilov V. L., Shmanov A. V. Nanoengineering in the steel industry / Stal'. 2012. N 2. P. 130 – 131 [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-61-65

МАШИНА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

© Михаил Владимирович Абрамчук*, Роман Владимирович Печенко, Кирилл Андреевич Нуждин, Виктор Михайлович Мусалимов

Национальный исследовательский университет ИТМО, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д. 49; *e-mail: abramchukmv@itmo.ru

Статья поступила 18 апреля 2019 г. Поступила после доработки 18 июля 2019 г. Принята к публикации 4 декабря 2019 г.

Описана машина трения возвратно-поступательного действия — «Трибал-Т» — для автоматизированного контроля качества трущихся поверхностей трибопар. Особенность ее состоит в осуществлении принудительного фрикционного взаимодействия трущихся поверхностей, закрепленных на приводной и сопряженной платформах. В условиях непрерывной регистрации взаимных перемещений нагруженных трибопар осуществляют непрерывную обработку сигналов датчиков перемещений с использованием классических подходов теории автоматического управления в целях идентификации трибологических характеристик. Машина обеспечивает последовательный визуальный контроль этих параметров в режиме реального времени. Активно использованы возможности компьютерных технологий на базе МАТLАВ. Приведен расчет трибологических характеристик материалов: динамического коэффициента трения, коэффициента демпфирования и меры шероховатости поверхности. Проведенные испытания позволили заключить, что машина трения возвратно-поступательного действия «Трибал-Т» эффективна для исследования в режиме реального времени трибологических характеристик материалов: динамического коэффициента трения, коэффициента демпфирования и меры шероховатости поверхности. Отмечена возможность ее использования для мониторинга состояния трибоузлов машин и механизмов.

Ключевые слова: машина трения; «Трибал»; стандарты; трибология; трибологические свойства; трибопара; коэффициент демпфирования.

A MACHINE FOR REAL-TIME ESTIMATION OF THE TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS

© Michail V. Abramchuk*, Roman V. Pechenko, Kirill A. Nuzhdin, Viktor M. Musalimov

ITMO University, 49 Kronverksky Pr., St. Petersburg, 197101, Russiya; *e-mail: abramchukmv@itmo.ru

Received April 18, 2019. Revised July 18, 2019. Accepted December 4, 209.

A reciprocating friction machine Tribal-T intended for automated quality control of the rubbing surfaces of tribopairs is described. The distinctive feature of the machine consists in implementation of the forced relative motion due to the frictional interaction of the rubbing surfaces fixed on the drive and conjugate platforms. Continuous processing of the signals from displacement sensors is carried out under conditions of continuous recording of mutual displacements of loaded tribopairs using classical approaches of the theory of automatic control to identify the tribological characteristics. The machine provides consistent visual real time monitoring of the parameters. The MATLAB based computer technologies are actively used in data processing. The calculated tribological characteristics of materials, i.e., the dynamic friction coefficient, damping coefficient and measure of the surface roughness, are presented. The tests revealed that a Tribal-T reciprocating friction machine is effective for real-time study of the aforementioned tribological characteristics of materials and can be used for monitoring of the condition of tribo-nodes of machines and mechanisms.

Keywords: friction machine; Tribal; standards; tribology; tribological properties; tribopair; damping coefficient.

Введение

Задача автоматизированного контроля качества трущихся поверхностей остается актуальной [1 – 6]. В данной работе представлена машина трения возвратно-поступательного действия «Трибал-Т», позволяющая регистрировать вза-



Рис. 1. Схема машины трения «Трибал»: 1 — основание; 2 — направляющие; 3 — держатели образцов; 4 — образцы; 5 — упругий подвес; 6 — катки; 7 — кривошипно-ползунный механизм; 8 — винтовой домкрат; 9 — червячная передача; 10 — стойка; 11 — электропривод; 12 — электродвигатель; 13 — щупы; 14 — датчики перемещения; 15 — динамометр; 16 — блок управления; 17 — модуль АЦП/ЦАП; 18 — компьютер

Fig. 1. Tribal schematic: 1 - base; 2 - guides; 3 - sample holders; 4 - samples; 5 - flexure suspension; 6 - rollers; 7 - crank-slider mechanism; 8 - screw Jack; 9 - worm gear; 10 - rack; 11 - electric drive; 12 - electric motor; 13 - probes; 14 - displacement sensors; 15 - dynamometer; 16 - control unit; 17 - ADC/DAC module; 18 - computer

имные перемещения нагруженных трибопар. Показана возможность непрерывной обработки сигналов датчиков перемещений с использованием классических подходов теории автоматического управления в целях идентификации трибологических характеристик — коэффициента демпфирования и меры шероховатости. Машина обеспечивает мониторинг этих параметров в режиме реального времени. Активно использованы возможности компьютерных технологий на базе MATLAB.

Машины трения возвратнопоступательного движения

Нормативная документация [7] регламентирует исследования на машинах трения. В 2015 г. в России разработан стандарт ГОСТ 33252–2015, аналогичный американскому ASTM D6425-17, устанавливающий метод определения коэффициента трения и способность смазочного материала предотвращать износ под воздействием высокочастотных линейных колебаний. Метод, описываемый в отечественном стандарте, идентичен методике, приведенной в немецком DIN 51834.

Согласно стандарту, коэффициент трения определяют следующим образом. Проводят испытания на машине SRV (Schwingung, Reibung, Verschleiss — вибрация, трение, износ) согласно ASTM D5706-16. Испытательная машина SRV состоит из привода колебательного движения, испытательной камеры и нагрузочного устройства с серводвигателем и тензодатчиком. Машиной управляют с помощью блока управления для привода колебательного движения (таймера, контроля нагрузки, частоты, амплитуды хода, усилителя данных для определения коэффициента трения, выключателя и контроллера для нагрева). Коэффициенты трения регистрируют в зависимости от времени с помощью самописца или компьютерной программы сбора данных.

Аналогичная машина трения — «Трибал» сконструирована студентами и аспирантами кафедры Мехатроники Университета ИТМО (Санкт-Петербург). Ее работа основана на применении компьютерных и мехатронных технологий [8]. Машина позволяет исследовать трибологические характеристики различных материалов в режиме реального времени. Она состоит из механизмов привода платформы возвратно-поступательного перемещения образцов, узла нагружения, держателей образцов и измерительной системы. Схема машины трения представлена на рис. 1.

Основными особенностями машины являются: возможность получения динамических характеристик трибологических пар; оценка качества поверхностей исследуемых материалов; мониторинг класса шероховатости. Позднее она была модернизирована — заменены датчики и приводы нагружения, использованы прецизионные направляющие с подшипниковой дорожкой из перекрестных роликов, что позволило повысить точность позиционирования, а также уменьшить влияние вибраций.

Общий вид модернизированной установки «Трибал-Т» представлен на рис. 2. К верхней и нижней платформам 1 крепятся три пары образцов в виде трех цилиндров, трущихся торцами. Плоский контакт обеспечивается за счет того, что верхняя платформа имеет люфт за счет роликовых направляющих 10. Это позволяет осуществлять самоустановку образцов и реализовывать плоский трехточечный контакт. Обе платформы при работе установки осуществляют возвратно-поступательное движение. С помощью привода нагружения 9 верхняя платформа прижимается к нижней до образования контакта между образцами. Затем привод 8 реализует циклическое возвратно-поступательное движение нижней платформы. За счет сил трения верхняя платформа принудительно циклически перемещается. Такое принудительное движение верхней платформы является важным отличием установки «Трибал-Т» от имеющихся аналогичных машин трения. Эти движения регистрируются датчиками линейных перемещений 2, а данные, поступающие на компьютер, являются входом и выходом идентификационной модели [9].



Рис. 2. Экспериментальный трибологический комплекс «Трибал-Т»: 1 — верхняя и нижняя платформы; 2 — датчики линейных перемещений; 3, 4 — датчики нормальной и тангенциальной нагрузки соответственно; 5 — направляющие линейных перемещений; 6 — блок управления приводом нагружения; 7 — контроль привода возвратно-поступательного движения; 8 — привод циклического возвратно-поступательного движения; 9 — привод нагружения; 10 — роликовые направляющие

Fig. 2. Experimental tribological complex Tribal-T: 1 — upper and lower platforms; 2 — linear displacement sensors; 3, 4 — sensors of normal and tangential load, respectively; 5 — linear motion guides; 6 — control unit for the load drive; 7 — control drive reciprocating motion; 8 — drive cyclic reciprocating motion; 9 — loading drive; 10 — roller guide

Технические характеристики установки «Трибал-Т»:

амплитуда движения нижней платформы — 1 – 5 мм;

частота движения нижней платформы — 1 – 5 Гц;

сила нагружения — 3 – 30 Н.

Расчет трибологических характеристик материалов

Сигналы с датчиков перемещений нижней и верхней платформ — это вход и выход «черного ящика» трибосистемы. Примеры сигналов приведены на рис. 3, где in — входной, out — выходной сигналы. Сигналы импортируются в среду MATLAB, где формируется дискретная модель в пространстве состояний, которое отображает поведение динамической системы. Все вычисления проводятся с использованием теории автоматического управления [10].

Матрица системы в пространстве состояния дает возможность непосредственно определять коэффициент демпфирования и частоту собственных колебаний:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\omega_0^2 & -2n \end{bmatrix}$$

где ω₀ — частота собственных колебаний; *n* — коэффициент демпфирования, определяющий меру шероховатости [9].



Рис. 3. Данные, полученные с помощью установки «Трибал-Т»

Fig. 3. Data obtained on a Tribal-T friction machine



Fig. 4. The Bode diagram

На следующем этапе исследования строили диаграмму Боде (логарифмическую амплитудночастотную и фазочастотную характеристики (рис. 4).

Динамический коэффициент трения вычисляли по формуле

$$k_d = A_{\text{выход}} / A_{\text{вход}} = 10^{A/20},$$

где $A = 20 \lg(A_{\text{выход}}/A_{\text{вход}})$ — установившееся значение магнитуды АЧХ.

Далее оценивали меру шероховатости фрикционных поверхностей с использованием явной зависимости $R = R(\omega_0)$.

	state sparte and so							
V	Трибопара							
Аарактеристики –	Алюминий – алюминий	Сталь – оптическое стекло	Алюминий – сталь					
Матрица системы в пространстве состояний	$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -0.57 & -1.44 \end{bmatrix}$	$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -0,19 & -0,47 \end{bmatrix}$	$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -0.51 & -1.37 \end{bmatrix}$					
Вектор коэффициентов управления	$\mathbf{B} = [-0,42;-0,26\}]$	$\mathbf{B} = [0,32;0,06]$	$\mathbf{B} = [-0,43;-0,24]$					
Вектор коэффициентов смещения		C = [1; 0]						
Вектор коэффициентов обратной связи		$\mathbf{D} = [0]$						
Модель в пространстве состояний		$\dot{x} = Ax + Bu; y = Cx + Du$						
Примечание. <i>х</i> — входная величина; <i>у</i> — выходная величина.								

Таблица 1. Расчетные характеристики моделей в пространстве состояний **Table 1.** Calculated characteristics of the state-space models

Таблица 2. Характеристики трибологического взаимодействия, полученные с помощью установки «Трибал-Т» **Table 2.** Characteristics of the tribological interaction obtained on a Tribal-T friction machine

Интервал измерений, мин	Частота собственных колебаний $\omega_0, 1/c$	Коэффициент демпфиро- вания <i>п</i>	Динамический коэффициент трения k_d
0	0,87	0,57	0,32
0 - 20	0,82	0,56	0,2
20 - 35	0,88	0,58	0,32

В табл. 1 представлены расчетные характеристики моделей в пространстве состояний. В последней ее строке — используемая модель. В рассматриваемом случае мы ограничились двумя уравнениями Коши. Поэтому в матрице (2 × 2) исследуемой динамической системы вторая строка — это физические параметры: *n* — коэффициент демпфирования и ω_0 — частота собственных колебаний модели. Частота ω_0 однозначно связана с мерой шероховатости [9]

$$R = \sqrt{\frac{\left(\frac{\pi}{2}\right)^{2} \left[\sqrt{\left(\frac{P}{EJ}\right)^{2} + \frac{4\omega_{0}^{2}a^{2}\rho^{2}}{EJ}} - \frac{P}{EJ}\right]}{2\omega_{0}^{2}a^{2}\frac{\rho^{2}}{EJ}}}$$

где *P* — нагрузка; *a* — ширина поперечного сечения (при условии, что сечение стержня представляет собой квадрат); р — плотность материала образца; *P/EJ* — приведенное давление (*E* — модуль упругости, *J* — момент инерции).

В табл. 2 приведены характеристики трибологических пар, рассчитанные в процессе проведения экспериментов с помощью установки «Трибал-Т».

Выводы

Разработан прибор возвратно-поступательного действия, способный в режиме реального времени оценивать качество взаимодействующих поверхностей различных материалов. Машина трения «Трибал-Т» позволяет в режиме реального времени исследовать трибологические характеристики материалов: динамический коэффициент трения, коэффициент демпфирования и меру шероховатости поверхности. Устройство показало эффективность при мониторинге состояния трибоузлов машин и механизмов. Возможности работы машины могут быть использованы для дальнейших исследований в других областях: микромеханике [11], динамике фрикционного взаимодействия в пленочных покрытиях и биотканях [12 – 16].

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Криони Н. К., Мингажев А. Д., Новиков А. В., Бекишев Р. Р. Эксплуатационные свойства щеточного торцевого уплотнения лопатки турбины газотурбинных установок / Трение и смазка в машинах и механизмах. 2014. № 5. С. 36 – 37.
- Korolev A. V., Korolev A. A. Friction Machine for Accelerated Wear Tests of Frictional Rolling Elements / Journal of Friction and Wear. 2017. Vol. 38. N 1. P. 77 81. DOI: 10.3103/S1068366617010068.
- Makhkamov K. H. Energy Analysis of Wear of Sliding Friction Units / Journal of Friction and Wear. 2017. Vol. 38. N 2. P. 168 – 172. DOI: 10.3103/S1068366617020143.
- Kozochkin M. P. Study of Frictional Contact during Grinding and Development of Phenomenological / Journal of Friction and Wear. 2017. Vol. 38. N 4. P. 333 – 337. DOI: 10.3103/ S1068366617040067.
- Markova L. V. Diagnostics of the Wear of Tribological Assemblies Using an Inductive Wear Debris Counter / Journal of Friction and Wear. 2018. Vol. 39. N 4. P. 265 273. DOI: 10.3103/S1068366618040104.
- Доценко А. И., Буяновский И. А. Основы триботехники: Учебник. — М.: НИЦ ИНФРА-М, 2014. — 336 с.
- 7. Новиков А. В., Криони Н. К., Мингажев А. Д., Бекишев Р. Р. Щеточное уплотнение для газодинамических установок / Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2014. № 4. С. 324 – 340.

- Пат. 2600080С1 РФ, МПК G01N 3/56 (2006. 01). Устройство для исследования триботехнических характеристик материалов / Исмаилов Г. М., Тюрин А. Е., Власов Ю. А.; патентообладатель Томский государственный архитектурно-строительный университет (ТГАСУ). — № 2015138515/28; заявл. 09.09.2015; опубл. 20.10.2016.
- Nuzhdin K., Musalimov V. M. The experimental determination of the bifurcation components of friction / Procedia Engineering IET. 2017. Vol. 199. P. 1478 – 1483. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.09.410.
- Печенко Р. В., Нуждин К. А., Абрамчук М. В., Мусалимов В. М. Точностные характеристики машин трения возвратно-поступательного действия / Известия вузов. Приборостроение. 2019. Т. 62. № 5. С. 442 – 448. DOI: 10.17586/0021-3454-2019-62-5-442-448.
- Korayem M. H., Hoshiar A. K., Badrlou, Yoon S. J. Modeling and simulation of critical force and time in 3D manipulations using rectangular, V-shaped and dagger-shaped cantilevers / European Journal of Mechanics. A/Solids. 2016. Vol. 59. P. 333 343. DOI: 10.1016/j.euromechsol.2016.04.008.
- Cabboi A., Putelat T., Woodhouse J. The frequency response of dynamic friction: enhanced rate-and-state models / Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2016. Vol. 92. P. 210 236. DOI: 10.1016/j.jmps.2016.03.025.
- Woodhouse J., Mckay A., Putelat T. Are there reliable constitutive laws for dynamic friction? / Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (Series A). 2015. Vol. 373. N 2051. P 20140401 – 20140402. DOI: 10.1098/ rsta.2014.0401.
- Weibing Teng, Xiangming Zhang, Valerie Merkle, Xiaoyi Wu. Deformation-induced mechanical anisotropy of gelatin films / Extreme Mechanics Letters. 2016. Vol. 7. P. 18 – 26. DOI: 10.1016/j.eml.2016.02.010.
- Putelat T., Dawes J. H. P. Steady and transient sliding under rate-and-state friction / Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2015. Vol. 78. P. 70 – 93. DOI: 10.1016/j.jmps.2015. 01.016.
- Sacks M. S., Sun W. Multiaxial Mechanical Behavior of Biological Materials / Annual Review of Biomedical Engineering. 2003. Vol. 5. P. 251 – 284. DOI: 10.1146/annurev.bioeng.5. 011303.120714.

REFERENCES

- Krioni N. K., Mingazhev A. D., Novikov A. V., Bekishev R. R. Operational properties of brush face seal of turbine blade of gas turbine installations / Trenie Smazka Mashin. Mekhanizm. 2014. N 5. P. 36 – 38 [in Russian].
- Korolev A. V., Korolev A. A. Friction Machine for Accelerated Wear Tests of Frictional Rolling Elements / Journal of Friction and Wear. 2017. Vol. 38. N 1. P. 77 – 81. DOI: 10.3103/ S1068366617010068.
- Makhkamov K. H. Energy Analysis of Wear of Sliding Friction Units / Journal of Friction and Wear. 2017. Vol. 38. N 2. P. 168 – 172. DOI: 10.3103/S1068366617020143.

- Kozochkin M. P. Study of Frictional Contact during Grinding and Development of Phenomenological / Journal of Friction and Wear. 2017. Vol. 38. N 4. P. 333 – 337. DOI: 10.3103/ S1068366617040067.
- Markova L. V. Diagnostics of the Wear of Tribological Assemblies Using an Inductive Wear Debris Counter / Journal of Friction and Wear. 2018. Vol. 39. N 4. P. 265 273. DOI: 10.3103/S1068366618040104.
- Dotsenko A. I., Buyanovskiy I. A. Fundamentals of tribotechnics. Textbook. — Moscow: Nits Infra-M, 2014. — 336 p. [in Russian].
- Novikov A. V., Krioni N. K., Mingazhev A. D., Bekishev R. R. Rush seals for gas-dynamic installations / Set. Izd. "Neftegaz. Delo". 2014. N 4. P. 324 – 340 [in Russian]
- RF Pat. RU2600080C1. MPK G01N 3/56 (2006.01). Device for investigating tribotechnical characteristics of materials / Ismailov G. M., Turin A. E., Vlasov Yu. A. Patent holder: Tomsk State University of Architecture and Building (TSUAB). — N 2015138515/28. appl. 09.09.2015; publ. 10.20.2016 [in Russian].
- Nuzhdin K., Musalimov V. M. The experimental determination of the bifurcation components of friction / Procedia Engineering IET. 2017. Vol. 199. P. 1478 – 1483. DOI: 10.1016/ j.proeng.2017.09.410.
- Pechenko R. V., Nuzhdin K. A., Abramchuk M. V., Musalimov V. M. Accuracy characteristics of friction machines of reciprocal action / Izvestiya vuzov. Priborostroenie. 2019. Vol. 62. N 5. P. 442 – 448. DOI: 10.17586/0021-3454-2019-62-5-442-448 [in Russian].
- Korayem M. H., Hoshiar A. K., Badrlou, Yoon S. J. Modeling and simulation of critical force and time in 3D manipulations using rectangular, V-shaped and dagger-shaped cantilevers / European Journal of Mechanics. A/Solids. 2016. Vol. 59. P. 333 – 343. DOI: 10.1016/j.euromechsol.2016.04.008.
- Cabboi A., Putelat T., Woodhouse J. The frequency response of dynamic friction: enhanced rate-and-state models / Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2016. Vol. 92. P. 210 – 236. DOI: 10.1016/j.jmps.2016.03.025.
- Woodhouse J., Mckay A., Putelat T. Are there reliable constitutive laws for dynamic friction? / Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (Series A). 2015. Vol. 373. N 2051. P. 20140401 20140402. DOI: 10.1098/rsta.2014.0401.
- Weibing Teng, Xiangming Zhang, Valerie Merkle, Xiaoyi Wu. Deformation-induced mechanical anisotropy of gelatin films / Extreme Mechanics Letters. 2016. Vol. 7. P. 18 – 26. DOI: 10.1016/j.eml.2016.02.010.
- Putelat T., Dawes J. H. P. Steady and transient sliding under rate-and-state friction / Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2015. Vol. 78. P. 70 – 93. DOI: 10.1016/j.jmps.2015. 01.016.
- Sacks M. S., Sun W. Multiaxial Mechanical Behavior of Biological Materials / Annual Review of Biomedical Engineering. 2003. Vol. 5. P. 251 – 284. DOI: 10.1146/annurev.bioeng.5. 011303.120714.

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-66-74

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАСЧЕТУ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВАЛИДАЦИИ СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНЫХ МЕТОДИК

© Галина Ивановна Бебешко^{1*}, Ирина Петровна Любецкая¹, Георгий Георгиевич Омельянюк^{1,2,3}, Александр Иванович Усов^{1,2,3}

- ¹ Российский центр судебной экспертизы при Минюсте Российской Федерации, Россия, 109028, Москва, Хохловский пер., д. 13, стр. 1; *e-mail: 109382@mail.ru
- ² Российский университет дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6;
- e-mail: g.omelyanyuk@sudexpert.ru
- ³ МГТУ им. Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1; e-mail: a.usov@sudexpert.ru

Статья поступила 17 декабря 2019 г. Поступила после доработки 15 января 2020 г. Принята к публикации 26 февраля 2020 г.

Одной из основных процедур стандартизации судебно-экспертной деятельности, используемых для контроля достоверности результатов проведенных исследований, является валидация судебно-экспертной методики (СЭМ). Эта процедура широко применяется в организациях, входящих в Европейскую сеть судебно-экспертных учреждений (ENFSI), в которую также вхолит Российский Федеральный центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации (РФЦСЭ). В метрологическом плане можно выделить два типа СЭМ: судебно-экспертные методики измерения (СЭМИ) и судебно-экспертные методики тестирования (СЭМТ). В более ранней нашей публикации показано, что методические подходы к валидации СЭМИ в основном разработаны, они находят практическое применение в лабораториях РФЦСЭ. В то же время процедура валидации СЭМТ вызывает много вопросов и широко обсуждается в научной литературе. Наибольшие сложности при валидации СЭМ связаны с выбором параметров валидации, разработкой валидационного эксперимента и выполнением статистических расчетов. В связи с этим в настоящей работе предложены методические подходы к статистической оценке параметров СЭМИ и СЭМТ для их практического применения судебными экспертами. В статье представлен ряд рекомендаций по процедуре валидации, перечислены параметры валидации, приведены конкретные схемы экспериментов, выполнение которых позволяет оценить показатели качества СЭМИ и СЭМТ. Для оценки пригодности СЭМИ использованы результаты многократного определения контролируемого показателя в контрольных образцах и стандартных добавках, приведены общепринятые формулы расчета статистических параметров. В качестве примера рассмотрена процедура валидации СЭМТ «Микроскопическое исследование текстильных волокон». Образцами для тестирования служили волокна из лабораторной коллекции, тестируемые признаки которых были известны. В статье также показано, что для характеристики надежности СЭМТ и компетентности экспертов эффективно использовать вероятностную оценку доли ложных результатов тестирования, а также расчет отношения правдоподобия.

Ключевые слова: валидация; судебно-экспертная методика измерения (СЭМИ); судебно-экспертная методика тестирования (СЭМТ); расчет параметров валидации судебно-экспертных методик; отношение правдоподобия.

METHODOLOGICAL APPROACHES TO CALCULATION OF THE MAIN VALIDATION PARAMETERS OF FORENSIC TECHNIQUES

- © Galina I. Bebeshko^{1*}, Irina P. Lyubetskaya¹, Georgy G. Omel'yanyuk^{1,2,3}, Aleksandr I. Usov^{1,2,3}
- ¹ Russian Federal Centre of Forensic Science of the Ministry of Justice of Russian Federation (RFCFS), 13-2 Khokhlovsky per., Moscow, 109028, Russia; *e-mail: 109382@mail.ru
- ² RUDN University, 6 Miklukho-Maklaya ul., Moscow, 117198, Russia; e-mail: g.omelyanyuk@sudexpert.ru
- ³ Bauman Moscow State Technical University, 5/1 2nd Baumanskaya ul., Moscow, 105005, Russia; e-mail: a.usov@sudexpert.ru

Received December 17, 2019. Revised January 15, 2020. Accepted February 26, 2020.

Validation of the forensic methods (FM) is one of the main procedures for the standardization of forensic activities used to verify the reliability of the obtained results of the studies. This procedure is widely adopted in the organizations of the European Network of Forensic Science Institutes (ENFSI), which also includes the Russian Federal Centre of Forensic Science of the Ministry of Justice of the Russian Federation (RFCFS). Two types of FM can be distinguished in metrological aspects: forensic method of measurements (FMM) and forensic methods of testing (FMT). We have shown earlier that unlike the developed methodological approaches to the FMM validation which gained practical application in the RFCFS laboratories, the FMT validation procedures give rise to many questions which are widely discussed in the scientific literature. The most significant difficulties in FM validation are attributed to selection of the validation parameters, development of the validation experiment and performance of statistical calculations. We propose methodological approaches to the statistical assessment of the FMM and FMT parameters to be used in practice of forensic experts. Moreover, we present a number of recommendations on the validation procedure, list of the validation parameters, and consider specific schemes of the experiments to be used for assessing of the quality indicators of FMM and FMT. The results of multiple determination of the controlled index in the referenced samples and standard additives are presented to assess the suitability of the FMM using common formulas for calculation of the statistical parameters. Case study of the FMT validation procedure "Microscopic Examination of Textile Fibers" is considered. The expediency of using probabilistic estimate of the share of false test results, as well as calculation of the likelihood ratio in assessing the reliability of forensic methods of testing and competence of the experts is demonstrated.

Keywords: validation; forensic method of measurement (FMM); forensic method of testing (FMT); calculation of the validation parameters of forensic methods; likelihood ratio.

Введение

В публикации С. А. Смирновой, Г. Г. Омельянюка, Г. И. Бебешко [1] был представлен алгоритм валидации судебно-экспертных методик, которые включают количественные методики измерений. Были рассмотрены действующие общие (правовые) положения, подробно описаны параметры валидации и способы их определения. Публикация не касалась методик качественного анализа.

На наш взгляд, в метрологическом плане судебно-экспертные методики можно разделить на два типа: судебно-экспертные методики измерения (СЭМИ) и судебно-экспертные методики тестирования (СЭМТ).

СЭМИ представляет собой совокупность операций по количественному анализу объектов судебной экспертизы в целях решения экспертных задач. В СЭМИ выполняют определения, связанные с количественными измерениями тех или иных свойств объектов экспертизы. Под СЭМТ понимается совокупность операций по тестированию объектов судебной экспертизы в целях решения экспертных задач. Контролируемый показатель дает бинарный отклик, например, «наличие/отсутствие вещества», «совпадение/несовпадение признака» и т.п. Эти судебно-экспертные методики, как правило, включают установление совокупности признаков и (или) качественные реакции исследуемых объектов судебной экспертизы на конкретные воздействия при тестировании. При решении классификационных, идентификационных или диагностических экспертных задач СЭМИ и СЭМТ могут использоваться как порознь, так и вместе.

Алгоритм валидации СЭМ включает следующие операции:

выбор параметров валидации (метрологических характеристик и показателей качества СЭМ);

разработку схемы эксперимента по изучению параметров валидации;

получение результатов эксперимента;

расчеты и оценки параметров валидации с применением методов математической статистики.

Результат выполнения алгоритма — формулирование выводов и принятие решения о соответствии/несоответствии методики назначению и цели, составление протокола валидации.

Практика проведения валидации в лабораториях РФЦСЭ выявила ряд проблем и вопросов. Наибольшие сложности, особенно для СЭМТ, возникают при выборе параметров валидации, разработке валидационного эксперимента и выполнении статистических расчетов. Настоящая статья на конкретных примерах раскрывает методические подходы к расчету основных параметров валидации — показателей качества СЭМИ и СЭМТ.

Процедура валидации СЭМИ

Параметры валидации. На основании обобщения ряда статей и нормативных документов [2–9] для СЭМИ в качестве параметров оценивают:

1) метрологические характеристики или свойства СЭМИ — специфичность; линейность; диапазон определяемых величин; предел обна-



Рис. 1. Схема эксперимента по валидации СЭМИ «Определение рН и удельной электропроводности в объектах почвенно-геологического происхождения для проведения судебно-экологической экспертизы» [10]

Fig. 1. Scheme of the validation experiment for FMM "Determinations of pH and specific electrical conductivity in the samples of soil-geological origin for the conduction of forensic environmental examination" [10]

ружения или предел определения; чувствительность;

 показатели качества — прецизионность, правильность, точность или неопределенность результата анализа.

Конкретный выбор параметров валидации зависит от типа методики, области ее применения и спецификации требований к проведению судебной экспертизы. В случае, когда в стандартизованную методику вносятся изменения, например, касающиеся области применения, условий проведения, замены средств измерений, материалов и реактивов, проводят валидацию в той части, в которую изменения были внесены. При этом вновь оценивают показатели качества СЭМИ.

Валидационный эксперимент всегда является компромиссом между ценой, риском и техническими возможностями. Он должен удовлетворять требованиям заказчика к точности и качеству анализа и учитывать риск получения ложных результатов.

Валидацию проводят с применением средств измерения, прошедших поверку, при строгом соблюдении требований, указанных в технической документации.

Необходимый объем экспериментальных исследований зависит от области применения экспертной методики, наличия доступной информации об исследуемом объекте, а также наличия в достаточном количестве соответствующих контрольных образцов (образцов для оценивания) с известными характеристиками. Главным требованием, предъявляемым к эксперименту, является получение представительной выборки измеряемых значений контролируемого показателя.



Рис. 2. Схема эксперимента по валидации СЭМИ «Определение бенз[а]пирена в объектах почвенно-геологического происхождения методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием для проведения судебных эколого-почвоведческих экспертиз» [11]

Fig. 2. Scheme of the validation experiment for FMM "Determination of benzo[a]pyrene in the samples of soil-geological origin using HPLC with fluorometric detection for the conduction of forensic environmental examination" [11]

Порядок проведения эксперимента по изучению параметров валидации СЭМИ в соответствии с разработанным заранее планом может быть разным. Для наглядности порядок проведения эксперимента изображают в виде схемы (рис. 1, 2).

На рис. 1 представлена схема эксперимента по валидации СЭМИ с использованием контрольных образцов [10].

Поскольку в соответствующих регламентирующих нормативных документах условия приготовления водной вытяжки из исследуемых образцов почв существенно различались, СЭМИ унифицировали: уточнили степень разведения пробы и время выдерживания вытяжки. В связи с отсутствием в лаборатории на текущий момент времени необходимых стандартных образцов предварительно были отобраны контрольные образцы почв из реальных объектов. Для этих образцов установили опорные значения рН и удельной электропроводности (УЭП).

В эксперименте участвовали пять операторов (L = 5), каждый со своим набором реактивов и оборудования. Они в разное время проводили по 6 (N = 6) параллельных определений исследуемых параметров в трех пробах (M = 3). Анализировали две вытяжки с разным разведением

через 5 мин, 1 ч и 24 ч после приготовления — всего 6 вариаций условий анализа.

При повторной валидации унифицированной методики через год было установлено, что средние значения pH и УЭП в контрольных образцах почв находились в пределах интервала неопределенности принятых опорных значений. Это подтвердило пригодность унифицированной СЭМИ для проведения судебно-экологических экспертиз.

На рис. 2 представлена схема эксперимента по валидации СЭМИ [11] с использованием стандартных добавок.

СЭМИ [11] представляет собой модификацию стандартизованной методики [12]. Модификация касалась этапа твердофазной экстракции, для которой был выбран другой сорбент.

В результате валидации были оценены основные характеристики модифицированной методики (специфичность, линейность, предел обнаружения, диапазон определяемых концентраций) и показатели качества (прецизионность, правильность методики и неопределенность).

Для оценки прецизионности три контрольных образца почв (M = 3) с разным содержанием бенз[а]пирена (БаП) были разделены между тремя независимыми операторами (L = 3), которые выполнили по 3 параллельных измерения (N = 3). Каждый оператор анализировал пробы в разные дни в течение трех месяцев, использовал свой набор реактивов, оборудования и химической посуды.

Для оценки правильности в контрольную пробу с наименьшим содержанием БаП последовательно вводили 3 добавки стандартного раствора БаП, анализируя пробу до и после введения каждой добавки. В такой последовательности каждый оператор повторял анализ трижды.

Установлено, что неопределенность результатов определения БаП в стандартных добавках не превышала нормативы среднеквадратического отклонения (СКО) воспроизводимости стандартизованной методики. Это подтвердило пригодность СЭМИ для проведения судебных экологопочвоведческих экспертиз.

Выполнение измерений и обработка результатов. С учетом конкретной схемы эксперимента процедура выполнения измерений включает:

подготовку к измерениям технических средств и, при необходимости, исследуемых образцов;

проведение экспертами измерений контролируемых показателей;

представление экспериментальных данных в виде сводных таблиц, содержащих результаты измерений;

расчеты параметров валидации СЭМИ.

Формулы, используемые в данной работе для расчетов, взяты из публикаций [13 – 15] и нормативно-технических документов [2 – 4].

Введем обозначения:

число исследуемых образцов для оценивания (OO) m = 1, ..., M;

число экспертов-операторов l = 1, ..., L;

число дней, если измерения в условиях повторяемости выполняют в разные дни, k = 1, ..., K;

число параллельных определений в условиях повторяемости *n* = 1, ..., *N*.

Последовательность статистических расчетов.

1. Вначале рассчитывают среднее арифметическое x_{ml} и выборочную дисперсию S_{ml}^2 результатов единичного измерения в *m*-м ОО в условиях повторяемости.

2. Для исключения из полученных результатов грубых ошибок, или *промахов*, рассчитывают статистики Граббса

$$GR_{ml,\max} = \frac{x_{ml,\max} - x_{ml}}{S_{ml}}$$
 и $GR_{ml,\min} = \frac{x_{ml} - x_{ml,\min}}{S_{ml}}$,

которые сравнивают с критическим значением $GR_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы ν , соответствующего числу серий результатов измерений (числу лабораторий или операторов). Значения $GR_{\text{табл}}$ приведены в приложении к РМГ 61–2010.

Если $GR_{ml,max} > GR_{табл}$ или/и $GR_{ml,min} > GR_{табл}$, то соответствующие результаты $x_{ml,max}$ или $x_{ml,min}$ из дальнейших расчетов исключают. Целесообразно исключать из расчетов не более двух результатов, в противном случае необходимо проанализировать полученные данные.

3. Для установления возможности объединения дисперсий S_{ml}^2 оценивают их однородность с использованием критерия Кохрена (G), если сравнивают между собой более двух дисперсий, или критерия Фишера (F) для двух дисперсий. При этом в первом случае сравнивают выборки с одинаковым числом измерений, во втором с разным.

Критерий Кохрена рассчитывают по формуле:

$$G_{m(\max)} = rac{(S_{m,l}^2)_{\max}}{\sum\limits_{l=1}^{L} S_{m,l}^2},$$

где m — номер пробы, l — номер оператора.

Значение $G_{m(\max)}$ сравнивают с табличным для числа степеней свободы v = N - 1, соответствующего максимальной дисперсии, и f, соответствующего числу суммируемых дисперсий и принятой доверительной вероятности. Если при выбранном уровне 95 %-ной вероятности $G_{m(\max)} >$ > $G_{\text{табл}}$, то соответствующее значение $(S_{ml}^2)_{\text{max}}$ исключают из дальнейших расчетов. Целесообразно исключать из расчетов не более двух дисперсий.

Неисключенные выборочные дисперсии считают однородными, и, следовательно, результаты измерений можно объединять в одну совокупность.

Критерий Фишера рассчитывают по формуле: $F = S_1^2 / S_2^2$, при этом $S_1^2 > S_2^2$. Если $F < < F_{\text{табл}}$, результаты измерений можно объединять в одну совокупность.

4. Далее по неисключенным значениям величин x_{ml} и S_{ml} рассчитывают общее среднее результатов измерений x_m и СКО разброса средних результатов (x_{ml}) относительно общего среднего значения — S_m^2 .

5. Рассчитывают СКО повторяемости результатов каждого эксперта (или СКО повторяемости методики) — $S_{r, m}$.

6. Используя значения величин S_m и $S_{r,m}$, рассчитывают СКО воспроизводимости методики — $S_{R,m}$.

7. Для оценки правильности методики рассчитывают значение смещения Θ как разность между общим средним значением x_m и аттестованным значением *m*-го ОО, а в случае использования добавок — разность между найденным средним значением в добавке и значением в стандартной добавке для *m*-го ОО.

8. Рассчитывают параметр неисключенной систематической погрешности или показатель правильности методики — $\Delta_{c, m}$.

9. Проверяют значимость смещения по критерию Стьюдента (t_m) . Если оценка смещения незначима на фоне случайного разброса, в этом случае принимают $\Theta = 0$. Когда смещение значимо, может быть принято решение о введении поправки в результаты определения при реализации методики.

10. Оценка точности результатов измерений заключается в расчете расширенной неопределенности. Бюджет, как правило, включает неопределенность случайного разброса результатов $u(x_m)$, которая совпадает с $S_{R,m}$, и неопределенность смещения $\Delta_{c,m}$. Неопределенности подготовки проб к измерению (взвешивание, разбавление) и построения градуировочного графика, как правило, незначимы.

Формулы для расчета показателей качества СЭМИ приведены в табл. 1.

Следует отметить, что с использованием компьютерной программы Excel расчеты по формулам, приведенным в табл. 1, не представляют трудностей.

Процедура валидации СЭМТ

Общие сведения. СЭМТ, основанные на бинарном отклике, широко применяются в экспертной практике судебной экспертизы и также требуют подтверждения пригодности и соответствия назначению.

Неопределенность в данном случае не может быть выражена так же, как в количественном анализе, т.е. как параметр, характеризующий дисперсию результатов, или в виде допустимого разброса прогнозируемого значения. Напротив, типичная форма неопределенности носит вероятностный характер и может быть выражена как вероятность принятия неверного решения или получения ложного результата.

Малую неопределенность СЭМТ или надежность тестирования чаще всего характеризуют низким уровнем ошибочных результатов, малой долей ложных (false) результатов в общем количестве тестирований.

Проблемы валидации, вопросы метрологии и терминологии качественных методик активно обсуждаются в отечественной и зарубежной печати [16 – 23]. Однако детализированные стандартизованные способы оценки надежности качественного тестирования пока не разработаны.

Параметры валидации. Для СЭМТ не оценивают линейность, рабочий диапазон и предел определения, а оценивают наиболее критические моменты: надежность (reliability) СЭМТ, компетентность эксперта и в отдельных случаях предел обнаружения (LoD). Когда целью анализа является определение наличия или отсутствия конкретного вещества, необходимо определить минимальную концентрацию, которая может быть обнаружена.

В настоящей работе, основываясь на указанных публикациях, надежность методики и компетентность экспертов также характеризовали долями ложноположительных и отрицательных результатов тестирования.

Валидационный эксперимент выполняют для подтверждения воспроизводимости результатов тестирования путем многократной реализации СЭМТ несколькими экспертами в разное время. При этом используют образцы тестирования (ОТ) с известными контролируемыми показателями. Для валидации СЭМТ, позволяющих решать классификационные задачи установления наличия/отсутствия компонента, например, конкретного токсиканта, образцами тестирования являются пробы двух видов: с содержанием данного токсиканта выше допустимого предела и холостые пробы, заведомо его не содержащие. Для СЭМТ, устанавливающих наличие/отсутствие конкретной совокупности признаков, в каче-

71

стве ОТ используют образцы, в которых тестируемые признаки регламентированы.

Сличение результатов тестирования ОТ, полученных судебными экспертами, с соответствующими известными показателями ОТ позволяет сделать вывод о правильном или ложном результате. При этом ошибки могут быть как в содержащих токсикант, так и в холостых пробах. Различают ложные/правильные положительные результаты, получаемые в пробах с токсикантом, и ложные/правильные отрицательные результаты, получаемые в холостых пробах.

На рис. 3 представлена схема эксперимента валидации СЭМТ «Микроскопическое исследование текстильных волокон» [24]. В эксперименте

оценивали набор внешних признаков 11 разнообразных контрольных образцов волокон. Участвовали четыре эксперта-оператора, которые в разное время провели микроскопическое исследование наличия/отсутствия во всех образцах 100 внешних признаков: 36 признаков — в наличии, 64 — отсутствуют.

В зафиксированных экспертами результатах тестирования правильный положительный результат (ПП) означал, что наличие признака было установлено правильно, а ложноположительный результат (ЛП) — ложное наличие признака. Правильный отрицательный результат (ПО) означал, что правильно установлено отсут-

Таблица 1. Наименования, обозначения и формулы для расчета статистических параметров designed in a set formulas for coloulation of the

Table 1. Items, designations, and formulas for calculation of the st	atistical parameters
Вычисляемый параметр	Формула для расчета
Прецизионность	методики
Среднее арифметическое результатов единичных определений в условиях повторяемости, x_{ml}	$x_{ml} = rac{1}{N}\sum_{n=1}^N x_{mln}$
Выборочная дисперсия результатов определения в m -м ОО в условиях повторяемости, S^2_{ml}	$S_{ml}^2 = rac{1}{N-1}\sum_{n=1}^N (x_{mln} - x_{ml})^2$
Число неотброшенных серий результатов, L'	L' — общее число серий результатов за вычетом числа отброшенных серий. Общее число серий результатов совпадает с числом операторов L или, если повторяемость оценивают в течение нескольких дней (K), равна LK
Общее среднее результатов определений, полученных в условиях воспроизводимости, x_m	$x_m = rac{1}{L'}\sum_{l=1}^{L'} x_{ml}$
Дисперсия разброса средних арифметических результатов (x_{ml}) относительно общего среднего значения $(x_m), S_m^2$	$S_m^2 = rac{1}{L'-1}\sum_{l=1}^{L'}(x_{ml}-x_m)^2$
Среднеквадратическое отклонение (СКО) повторяемости результатов определений каждого эксперта или СКО повторяемости методики, S _{r, m}	$oldsymbol{S}_{r,m}=\sqrt{rac{1}{L'}\sum_{l=1}^{L'}oldsymbol{S}_{ml}^2}$
СКО воспроизводимости методики, $S_{R,m}$	$S_{R,m}=\sqrt{S_m^2+igg(1-rac{1}{N}igg)S_{r,m}^2}$
Правильность м	етодики
Смещение, Θ_m	$\Theta_m = x_m - C_m$, где C_m — аттестованное значение в <i>m</i> -м стандартном образце или в стандартной добавке
Параметр значимости смещения, t_m	$t_m=rac{\mid\Theta\mid}{\sqrt{S_m^2/L'+\Delta_{0,m}^2/3}},$ где $\Delta_{0,m}$ — погрешность
	аттестованного значения для ОО
Показатель правильности методики* (границы, в которых систематическая погрешность методики	$\Delta_{c,m} = 1.96 \sqrt{\frac{S_m^2}{L'} + \frac{\Delta_{0,m}^2}{3}} = 1.96\sigma_{c,m} (\sigma_{c,m})$

Показатель правильности методики* (границы, в которых систематическая погрешность методики находится с принятой вероятностью), $\Delta_{c,m}$

Неопределенность результата определения*, ис. т

Результат определения*

Расширенная неопределенность результата определения*, U

 $u_{c,m} = \sqrt{s_{R,m}^2 + (\sigma_{c,m})^2}$ $U = 2u_{c,m}$ $x \pm U$

СКО неисключенной систематической погрешности методики для *m*-го ОО)

Примечание. Параметры со значком * вычисляют при доверительной вероятности 95 % и числе измерений N ≥ 6.

Неопределенность результата определения





Fig. 3. Scheme of the validation experiment for FMT «Microscopic study of textile fibers» [24]

ствие признака, а ложноотрицательный результат (ЛО) — ложное отсутствие признака.

Для записи результатов испытаний разрабатывают и размещают в локальной сети лаборатории таблицу в электронной форме. В таблицах с перечнем известных признаков ОТ и в таблицах результатов тестирования, полученных экспертами, наличие признака обозначается знаком «+», отсутствие — знаком «-».

В результате проведенного эксперимента было установлено, что вероятности ложных результатов по СЭМТ в целом не превышают 2,2 %, а вероятности ложных результатов у каждого из экспертов не превышают 3,1 %. Это позволило сделать вывод о высокой надежности методики и достаточной компетентности судебных экспертов.

Формулы для расчета показателей качества СЭМТ. Единообразные формулы для расчета показателей или долей ложных результатов представить затруднительно. Сложности связаны с особенностями проводимого тестирования: положительные и отрицательные результаты могут относиться как к одному и тому же определяемому признаку в разных пробах (исследуемая и холостая), так и к набору отсутствующих/присутствующих независимых признаков в одной и той же пробе. Кроме того, доли ложных положительных/отрицательных результатов могут рассчитываться по отношению к общему числу действительно положительных/отрицательных результатов или к общему числу полученных положительных/отрицательных результатов [16].

Показатели (или частота) соответствующих результатов тестирования по сути носят вероятностный характер. Для расчета вероятностей использовали формулы, приведенные в работах [16, 21].

Итоги валидационного эксперимента рекомендуется представлять в виде сводной таблицы, в частности, как в табл. 2 для рассматриваемой методики [11].

Рассчитаем показатель (вероятность) ложных результатов для случая наличия признаков как отношение числа ложноположительных результатов к общему числу *полученных* ложноположительных и правильных положительных результатов: $\Pi J \Pi = (3/132 + 3) \cdot 100 = 2,2 \%$.

Аналогично рассчитаем вероятность ложноотрицательных результатов для случая отсутствия признаков: ПЛО = $(3/262 + 3) \cdot 100 = 1,1 \%$.

Вероятность правильных результатов для случая наличия признаков ППП = $(132/132 + 3) \cdot 100 = 97,8\%$, для случая отсутствия признаков ППО = $(262/262 + 3) \cdot 100 = 98,9\%$.

В табл. 3 приведены оценки компетентности каждого из экспертов, рассчитанные по данным табл. 2.

Для оценки пригодности СЭМТ может быть использовано также отношение правдоподобия (likelihood ratio), которое обозначается как *LR*.

Таблица 2. Результаты эксперимента по валидации СЭМТ «Микроскопическое исследование текстильных волокон» (общее число признаков во всех образцах тестирования *N* = 100)

Table 2. Results of the validation experiment for "Microscopic examination of textile fibers" (the total number of signs in all test samples N = 100)

Prov population	Ч	Всего результатов							
Бид результата	А	Б	В	Г	(у всех экспертов)				
Положительные результаты (+) — наличие признаков									
ПП (правильный положительный)	34	32	33	33	132				
ЛП (ложноположительный)	0	1	1	1	3				
Отрицате	льные резуль	таты (-) — отс	утствие призн	аков					
ПО (правильный отрицательный)	66	66	65	65	262				
ЛО (ложноотрицательный)	0	1	1	1	3				
Всего	100	100	100	100	400				
Наименование вероятностей	Вероятности ложных результатов, % Эксперты								
---	---	-----	-----	-----					
	ПЛП (показатель ложноположительных результатов)	0	3,1	2,9					
ПЛО (показатель ложноотрицательных результатов)	0	1,5	1,5	1,5					

Таблица 3. Вероятности ложных результатов у каждого из экспертов **Table 3.** Probability of false results for each expert

С математической точки зрения LR является отношением вероятностей двух взаимодополняющих событий, которые образуют полную группу событий, вероятность которой равна 1. Чем больше значение LR, тем более вероятно событие в числителе по сравнению с вероятностью события в знаменателе. При значении LR = 1 события равновероятны.

В приведенном выше примере валидации СЭМТ наличие признаков (положительные результаты) обозначим как событие A, отсутствие признаков (отрицательные результаты) — как событие B, а совокупное наличие одних признаков и отсутствие других — как событие AB. Наибольший интерес представляет расчет $LR_{\rm AB}$ отношения правдоподобия для совокупности наличия одних признаков и отсутствия других.

Вероятность ложного результата события AB равна сумме вероятностей ПЛП и ПЛО (0,022 + + 0,011 = 0,033), так как результат события AB будет ложным тогда, когда хотя бы одно из событий (А или В) является ложным. Вероятность правильного результата события AB равна произведению вероятностей ППП и ППО (0,978 \cdot 0,989 = 0,967), так как события A и В независимы и происходят одновременно. Правильные и ложные результаты для совокупности наличия/отсутствия признаков являются взаимодополняющими событиями, поэтому справедливо выражение:

$\Pi\Pi\Pi \cdot \Pi\Pi O = 1 - (\Pi\Pi\Pi + \Pi\Pi O).$

Отношение правдоподобия для совокупности наличия и отсутствия признаков $LR_{\rm AB} = (1 - 0,033)/0,033 = 29,3.$

По найденному значению LR_{AB} можно сделать вывод, что вероятность правильного результата установления совокупности наличия и отсутствия признаков в 29,3 раза выше вероятности ложного результата, что указывает на надежность СЭМТ.

По значениям вероятностей правильных и ложных результатов тестирования, полученных всеми экспертами, а также по найденным значениям LR можно судить о надежности СЭМТ в целом, а по значениям вероятностей ложных ре-

зультатов у каждого из экспертов — о компетентности конкретного эксперта.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе предпринята попытка обозначить и продемонстрировать методические подходы к решению вопросов валидации судебно-экспертных методик, связанных с расчетами показателей качества СЭМИ и СЭМТ. Однако отметим, что в отношении СЭМИ достаточно тщательно и подробно разработаны приемы оценки параметров валидации, в то время как оценка параметров валидации СЭМТ требует дальнейших уточнений и исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнова С. А., Омельянюк Г. Г., Бебешко Г. И. Методические подходы к проведению валидации судебно-экспертных методик, включающих методики измерений (МИ) / Теория и практика судебной экспертизы. 2012. № 1(25). С. 50 – 62.
- ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1 – 6. — М.: Изд-во стандартов, 2002.
- РМГ-61–2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки — М.: Стандартинформ, 2013. — 59 с.
- Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК, QUAM:2012.P1RU. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / Пер. с англ. — СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2012. — 158 с.
- Смирнова С. А., Омельянюк Г. Г., Усов А. И., Бебешко Г. И. Специфика применения основных терминов и определений международного стандарта ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 к деятельности судебно-экспертных лабораторий / Теория и практика судебной экспертизы. 2012. № 2(26). С. 57 – 67.
- 6. Панева В. И. Оценка пригодности методик количественного анализа в лаборатории / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. С. 68 72.
- Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии. Пер. с англ. под ред. И. В. Болдырева — СПб.: Профессия, 2011. С. 107 – 235.
- Международный словарь по метрологии / Всерос. науч.-исслед. ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева, Белорус. гос. ин-т метрологии. — СПб.: НПО «Профессионал», 2010. — 82 с.
- 9. ISO Guide 99–2007. International vocabulary of metrology. Basic and general concepts and associated terms (VIM). http://www.iso.org/standard/45324.html.
- Бебешко Г. И., Омельянюк Г. Г., Никулина М. В., Валитова А. Р. Практика валидации методики определения рН и удельной электропроводности в объектах почвенно-геологического происхождения для производства судебно-экологической экспертизы при отсутствии стандартных образцов /

Теория и практика судебной экспертизы. 2017. Т. 12. № 2. С. 66 – 74.

- Смирнова С. А., Омельянюк Г. Г., Бебешко Г. И., Юдин Н. В. Опыт валидации методики измерений «Определение концентрации бенз(а)пирена в объектах почвенно-геологического происхождения методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием» для производства судебных эколого-почвоведческих экспертиз / Теория и практика судебной экспертизы. 2012. № 3(27). С. 79 – 91.
- МУК 4.1.1274–03. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора. — М.: Минздрав России.
- Doerffel K. Analytical science a discipline between chemistry and metrology / Fresenius J. Anal. Chem. 1998. Vol. 363. N 5. P. 393 – 394.
- 14. Доерфель К. Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. под ред. В. В. Налимова — М.: Мир, 1994. — 247 с.
- Gauthier T. D. Statistical methods / Introduction to environmental forensics. Ed. by B. L. Murphy and R. D. Morrison — London: Elsivier, 2004. Ch. 10. P. 391 – 428.
- EUACHEM/CITAC Guide. The Expression of Uncertainty in Qualitative Testing/ Committee Draft. September 2003. LGCN/ VAM/2003/048/.
- Pulido A., Ruisaìnchez I., Boqueì R., Rius F. X. Uncertainty of results in routine qualitative analysis / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 10. P. 647 – 654. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01104-X.
- Ellison S. L. R., Fearn T. Characterizing the performance of qualitative analytical methods: Statistics and terminology / Trends Anal. Chem. 2005. Vol. 24. N 6. P. 468 – 476. DOI: 10. 1016/j.trac.2005.03.007.
- Trullols E., Ruisachez I., Rius F. X., Huguet J. Validation of qualitative methods of analysis that use control samples / Trends Anal. Chem. 2004. Vol. 23. N 2. P. 137 – 145. DOI: 10. 1016/j.trac.2005.03.007.
- Пантелеймонов А. В., Никитина Н. А., Решетняк Е. А. и др. Методики качественного анализа с бинарным откликом: метрологические характеристики и вычислительные аспекты / Методы и объекты химического анализа. 2008. Т. 3. № 2. С. 128 – 146.
- Мильман Б. Л. Введение в химическую идентификацию. СПб.: BBM, 2008. — 179 с.
- Мильман Б. Л., Конопелько Л. А. Неопределенность результатов качественного химического анализа. Общие положения и бинарные тест-методы / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 12. С. 1244 – 1258.
- Mil'man B. L. Identification of chemical compounds / Trends Anal. Chem. 2005. Vol. 24. N 6. P. 493 – 508. DOI: 10.1016/j. trac.2005.03.013.
- 24. Смирнова С. А., Бебешко Г. И., Любецкая И. П. и др. Вероятностная оценка пригодности судебно-экспертной методики «Микроскопическое исследование текстильных волокон» / Теория и практика судебной экспертизы. 2019. Т. 14. № 2. С. 92 – 99. DOI: 10.30764/1819-2785-2019-14-2-92-99.

REFERENCES

- 1. Smirnova S. A., Omelianyuk G. G., Bebeshko G. I. Methodological approaches to the validation of forensic methods, including measurement methods (MI) / Teor. Prakt. Sud. Ékspert. 2012. N 1(25). P. 50 – 62 [in Russian].
- State Standard GOST R ISO 5725–2002. Accuracy (truness and precision) of measurement methods and results. Part 1 – 6. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
- RMG-61-2010. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 59 p. [in Russian].
- 4. EURACHEM/CITAC Guide CG 4. Quantifying uncertainty in analytical measurement, Third edition. QUAM:2012.P1.
- 5. Smirnova S. A., Omelianyuk G. G., Usov A. I., Bebeshko G. I. Special considerations in applining the key terms and

definitions of the international standard GOST ISO/IEC 17025–2009 in forensic science laboratories / Teor. Prakt. Sud. Ékspert. 2012. N 2(26). P. 57 – 67 [in Russian].

- Paneva V. I. Assessment of the suitability of quantitative analysis methods in the laboratory / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 8. P. 68 – 72 [in Russian].
- Prichard E., Barwik V. Quality assurance in analytical chemistry. — Wiley, 2007. — 316 p.
- International vocabulary of metrology. St. Peterburg: Professional, 2010. 82 p. [in Russian].
- 9. ISO Guide 99–2007. International vocabulary of metrology. Basic and general concepts and associated terms (VIM). http://www.iso.org/standard/45324.html.
- Bebeshko G. I., Omelianyuk G. G., Nikulina M. V., Valitova A. R. A practice of validation of method of determination of pH and specific electrical conductivity in the objects of soil-geological origin for production of forensic environmental examination in the absence of standard samples / Teor. Prakt. Sud. Ékspert. 2017. Vol. 12. N 2. P. 66 74 [in Russian].
- Smirnova S. A., Omelianyuk G. G., BebeshkoG. I., Yudin N. V. The experience of validation of measurement method "The determination of benzo(a)pyrene concentration in the objects of soil-geological origin by means of HPLC fluorimetry detecting method" for production of forensic environmental examination / Teor. Prakt. Sud. Ékspert. 2012. N 3(27). P. 79 – 91 [in Russian].
- 12. Metodical Regulations MUK 4.1.1274–03. Test methods. Chemical factors. Measurement of the mass fraction of benz(a)pyrene in soil, sediment and solid waste samples by HPLC using a fluorometric detector. — Moscow: Minzdrav Rossii [in Russian].
- Doerffel K. Analytical science a discipline between chemistry and metrology / Fresenius J. Anal. Chem. 1998. Vol. 363. N 5. P. 393 – 394.
- 14. **Doerffel K.** Statistics in analytical chemistry / Translated from German by V. V. Nalimov (ed.). Moscow: Mir, 1994. 247 p. [Russian translation].
- Gauthier T. D. Statistical methods / Introduction to environmental forensics. Ed. by B. L. Murphy and R. D. Morrison London: Elsivier, 2004. Ch. 10. P. 391 – 428.
- EUACHEM/CITAC Guide. The Expression of Uncertainty in Qualitative Testing/ Committee Draft. September 2003. LGCN/ VAM/2003/048/.
- Pulido A., Ruisaìnchez I., Boqueì R., Rius F. X. Uncertainty of results in routine qualitative analysis / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 10. P. 647 – 654. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01104-X.
- Ellison S. L. R., Fearn T. Characterizing the performance of qualitative analytical methods: Statistics and terminology / Trends Anal. Chem. 2005. Vol. 24. N 6. P. 468 – 476. DOI: 10. 1016/j.trac.2005.03.007.
- Trullols E., Ruisainchez I., Rius F. X., Huguet J. Validation of qualitative methods of analysis that use control samples / Trends Anal. Chem. 2004. Vol. 23. N 2. P. 137 – 145. DOI: 10. 1016/j.trac.2005.04.001.
- Panteleimonov A. V., Nikitina N. A., Reshetnyak E. A., et al. Binary response procedures of qualitative analysis: methodological characteristics and calculation aspects / Met. Ob''ekty Khim. Analiza. 2008. Vol. 3. N 2. P. 128 – 146 [in Russian].
- Mil'man B. L. Introduction to forensic identification. St. Peterburg: VVM, 2008. — 179 p. [in Russian].
- Mil'man B. L., Konopel'ko L. A. Uncertainty of qualitative chemical analysis: General methodology and binary test methods / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. N. 12. P. 1128 – 1141. DOI: 10.1023/B:SANC.0000049712.88066.e7.
- Mil'man B. L. Identification of chemical compounds / Trends Anal. Chem. 2005. Vol. 24. N 6. P. 493 – 508. DOI: 10.1016/j. trac.2005.03.013.
- Smirnova S. A., Bebeshko G. I., Lyubetskaya I. P., et al. Probability-Based Validation of the Forensic Method "Microscopic Analysis of Textile Fibers" / Teor. Prakt. Sud. Ékspert. 2019. Vol. 14. N 2. P. 92 – 99. DOI: 10.30764/1819-2785-2019-14-2-92-99 [in Russian].