

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. Липензия на издательскую

лицензия на издательску 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 20.05.2020 Формат 60 × 88 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага мелованная. Офсетная печать. Усл. печ. л. 9,5 Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина



Логотип "Заводская лаборатория. Диагностика материалов<sup>®</sup>" является зарегистрированной торговой маркой ООО «Издательство «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

Хомутова Е. Г., Левкевич Е. А. Определение микроконцентраций	
иридия кинетическим каталитическим методом	5

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Перлович Ю. А., Исаенкова М. Г., Крымская О. А., Ба- бич Я. А., Фесенко В. А. Исследование субструктурной неоднород-	
ности текстурованных материалов рентгеновским методом обобщен-	
ных прямых полюсных фигур	22
Новиков В. Ф., Муратов К. Р., Соколов Р. А., Устинов В. П. Определение коррозионной стойкости низколегированных сталей магнитным методом.	31
<b>Крылов В. П.</b> Исследование влияния электродинамических пара- метров композиционного материала на характеристики отраженной от диэлектрического слоя волны	37

# МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., Abusaif N., Volkov P. V., Zhgut D. A. Regularities and properties of instrumented indentation diagrams obtained by ball-shaped indenter	43
Петрова И. М., Филимонов М. А. Расчетно-экспериментальное ис-	
следование напряженного состояния шатуна оппозитного компрессо-	
ра для оценки вероятности безотказной работы	52
Петрушин Г. Д., Петрушина А. Г. Определение площади петли	
механического гистерезиса с использованием математических	
моделей	59

# математические методы исследования



# 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

# Nº 5 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

 $\begin{array}{c} \mbox{Signed in print 20.05.2020} \\ \mbox{Format 60} \times 88 \ ^1/_8. \\ \mbox{Paper coated.} \\ \mbox{Offset printing.} \\ \mbox{Conditional printed sheets 9.5} \end{array}$ 

The price is negotiable Proofreading by L. I. Sazhina

# Заводская лаборатория диагностика материалов

Logo "Заводская лаборатория. Диагностика материалов $^{\otimes}$ " 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

<b>Khomutova E. G., Levkevich E. A.</b> Determination of the iridium micro-concentrations using a kinetic catalytic method	5
Karandi I. V., Buyanovskaya A. G. The use of cerimetric method for phenolic hydroxyl determination in analytical practice	
Karimova T. A., Buchbinder G. L., Kachin S. V. Silicate analysis of	

# STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

# PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

<b>Perlovich Yu. A., Isaenkova M. G., Krymskaya O. A., Ba- bich Ya. A., Fesenko V. A.</b> Study of substructural heterogeneity of tex- tured materials by the X-ray method of generalized direct pole figures	22
Novikov V. F., Muratov K. R., Sokolov R. A., Ustinov V. P. Deter- mination of the corrosion resistance of low alloyed steels by magnetic method	31
<b>Krylov V. P.</b> The effect of electrodynamic parameters of a composite material on the characteristics of the wave reflected from a dielectric layer	37
MATERIAL C MECHANICS.	

## MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., Abusaif N., Volkov P. V., Zhgut D. A. Regularities and properties of instrumented indentation diagrams obtained by ball-shaped indenter	43
<b>Petrova I. M., Filimonov M. A.</b> Computational and experimental study of the stress state of the connecting rod of the opposition compressor to assess the probability of failure	52
Petrushin G. D., Petrushina A. G. Determination of the area of me- chanical hysteresis loop using mathematical models	59

# MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

**Grigoriev Yu. D.** *Q*-optimal experimental designs and close to them experimental designs for polynomial regression on the interval . . . .



# **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

Substances analysis

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-5-10

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ИРИДИЯ КИНЕТИЧЕСКИМ КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

# © Елена Григорьевна Хомутова\*, Екатерина Александровна Левкевич

МИРЭА — Российский технологический университет, Россия, 119454, Москва, проспект Вернадского, 78; e-mail: khomutova@mail.ru

Статья поступила 7 января 2020 г. Поступила после доработки 19 февраля 2020 г. Принята к публикации 25 марта 2020 г.

Впервые изучено каталитическое действие иридия на реакцию окисления водорастворимого порфирина — 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфина (ТСФП) — перйодатом натрия. Разработана методика определения микросодержаний иридия по его каталитическому действию на данную реакцию в проточно-инжекционной системе. Нижняя граница определяемых концентраций иридия составляет  $0.2 \cdot 10^{-5}$  мкг/мл (P = 0.95), что ниже, чем для описанных в литературе методик. Найдены оптимальные условия анализа: рН 3, концентрации реагентов в потоках заданной гидравлической схемы смешения - $0.5\cdot10^{-5}$  моль/л ТСФП и 0.15 моль/л  $\mathrm{NaIO}_4$ , комнатная температура проведения индикаторной реакции. При оптимальных условиях получили линейную градуировочную характеристику в интервале концентраций иридия  $(0,2-2,0) \cdot 10^{-5}$  мкг/мл. Исследовали влияние сопутствующих иридию в промышленных и природных материалах элементов: его определению не мешают мольные избытки платиновых и цветных металлов: 20-кратный — Rh (III); 15-кратный — Pt (IV) и Fe (II); 20-кратный — Ni (II). Правильность результатов подтверждена методом «введено – найдено» при анализе модельных растворов, содержащих иридий. S<sub>r</sub> результатов определения иридия в условиях повторяемости (n = 3; P = 0,95) не превышает 0,04. Сравнение полученных результатов с литературными данными показало, что основными преимуществами предлагаемой методики определения иридия являются проведение реакции при комнатной температуре с более простым аппаратурным оформлением и меньшее значение нижней границы определяемых содержаний иридия.

**Ключевые слова:** кинетические методы анализа; проточно-инжекционный анализ; платиновые металлы; иридий; водорастворимый порфирин.

## DETERMINATION OF THE IRIDIUM MICRO-CONCENTRATIONS USING A KINETIC CATALYTIC METHOD

### © Elena G. Khomutova\*, Ekaterina A. Levkevich

MIREA — Russian Technological University, 78, Vernadskogo prosp., Moscow, 119454, Russia; e-mail: khomutova@mail.ru

Received January 7, 2020. Revised February 19, 2020. Accepted March 25, 2020.

The catalytic effect of iridium on the oxidation of water-soluble porphyrin — 5,10,15,20-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphin (TSPP) with sodium periodate is studied for the first time. A method for determination of the iridium micro-content by the catalytic effect of iridium on the oxidation of water-soluble porphyrin 5,10,15,20-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphin with sodium periodate in a flow-injection system is developed. The lower limit of the determined iridium concentrations is  $0.2 \times 10^{-5} \text{ µg/ml}$  (P = 0.95), which is lower than that for the methods described in the literature. Optimal conditions for determination have been specified: pH 3; concentration of the reagents in the flows of a given hydraulic mixing scheme  $0.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  TSPP and 0.15 M NaIO<sub>4</sub>; room temperature for the indicator reaction. A linear calibration characteristic was obtained under chosen optimal conditions in the range of iridium concentrations (0.2 - 2.0)  $\times 10 - 5 \text{ µg/ml}$ . The effect of the elements accompanying iridium in industrial and natural materials was studied. Molar excesses of platinum and non-ferrous metals do not interfere with iridium determination: 20-fold Rh (III); 15-fold Pt (IV) and Fe (II); and 20-fold molar excess of Ni (II). Correctness of the results is confirmed by spike recovery tests on model iridium-containing solutions.  $S_r$  of the results of iridium determination under selected conditions at n = 3, P = 0.95 on model solutions is no more than 0.04. A comparison of the obtained results with literature data showed that the main advantages of the

proposed method for iridium determination are room temperature of the reaction, more simple hardware design and lower limit of the iridium determination.

**Keywords:** kinetic methods of analysis; flow-injection analysis; platinum metals; iridium; water-soluble porphyrine.

### Введение

Наибольшей значимостью среди многообразных сфер применения иридия обладает каталитическое действие металла и комплексов на его основе. Соединения иридия ускоряют как неорганические, так и органические реакции: гидрирование, галогенирование, ароматизация и т.д. [1]. Потребность в иридии ощутимо увеличилась с развитием нанотехнологий: например, наноиридиевые катализаторы и мембраны используют при изготовлении хемосенсоров для обнаружения ряда веществ [2], в очистке хвостовых газов, они способствуют развитию источников экологичной энергии [3].

Интерес представляет применение кинетических каталитических методов для определения микроконцентраций металлов платиновой группы в природных и технологических объектах. Наиболее важными характеристиками таких методов являются низкий предел обнаружения, простота аппаратуры, что делает их доступными даже для низкобюджетных лабораторий.

Известно три режима осуществления кинетических реакций: стационарный, непрерывный проточный (НПА) и проточно-инжекционный (ПИА). Автоматизация с использованием различных типов поточных методов имеет большой потенциал для развития новых методов анализа на основе кинетических каталитических методов или улучшения уже известных [4, 5]. Основным достоинством ПИА, привлекающим внимание химиков-аналитиков, является высокая производительность [6].

Ранее предложено определять микроконцентрации иридия в непрерывно-проточных системах по реакциям окисления ртути (I) церием (IV) [4] с нижней границей определяемых концентраций  $5,00 \cdot 10^{-4}$  мкг/мл и пределом обнаружения  $1 \cdot 10^{-4}$  мкг/мл. Недостатком этого способа является то, что реакцию катализируют только сульфатные растворы иридия, для получения которых требуется длительная обработка проб, а также недостаточно низкий предел обнаружения.

Определение иридия каталитическим методом по реакции взаимодействия сульфарсазена с перйодат-ионами с пределом обнаружения  $2 \cdot 10^{-5}$  мкг/мл в сложных объектах в проточноинжекционной системе описано в работах [7, 8].

Методика с 5,10,15,20-тетрафенил-21H,23Hпорфинтетрасульфокислотой [9] имеет низкий предел обнаружения — 0,02 мкг/мл, но положенная в основу определения реакция протекает при нагревании и основана на использовании сложной экспериментальной схемы, состоящей из проточно-инжекционного анализатора, УФвидимого спектрофотометра и микроволновой муфельной печи.

В работе [10] представлена методика определения иридия (IV) кинетическим спектрофлуориметрическим методом по реакции взаимодействия перйодата калия с *n*-нитробензоилгидразоном салицилового ангидрида в среде вода-этанол при температуре 55 °C. Это требует сложной системы поддержания повышенной температуры.

Возможно определение микроколичеств иридия (III) методом каталитически-адсорбционной инверсионной вольтамперометрии [11]. Метод основан на поверхностном накоплении комплекса иридий (III)-бромид цетилтриметиламмония на стеклографитовом электроде с последующим каталитическим восстановлением адсорбированного комплекса в присутствии бромата. Предел определения составляет порядка 2 – 3 мкг/мл. Недостатками данной методики являются отсутствие автоматизации и длительное проведение определения.

Авторы работы [12] изучили каталитическое действие иридия (IV) на похожую реакцию окисления медного комплекса порфирина (Си-ТСФП) перйодатом натрия в проточно-инжекционной системе, совмещенной с высокотемпературным (до 150 °C) гидротермальным реактором. Была разработана методика определения следовых количеств иридия (IV) с пределом обнаружения  $5,8 \cdot 10^{-9}$  моль/л ( $\sim 1,1 \cdot 10^{-3}$  мкг/мл) и изучено мешающее влияние других платиновых металлов (определению иридия с помощью разработанной методики не мешает осмий). Недостатком методики является необходимость точного поддержания температуры растворов и реакционной смеси на заданном уровне  $(100 \pm 1 \,^{\circ}C \,$ или  $150 \pm 1 \,^{\circ}C)$ , так как скорость реакции зависит от температуры, а значит, нужна специальная аппаратура.

Реакции с иридием при комнатной температуре исследовали в работах [14 – 16]. Авторы работы [14] изучали некаталитическое определение иридия (IV) по реакциям его взаимодействия с 3-гидроксо-2-метил-1-фенил-4-пиридоном и 3-гидроксо-2-метил-1-(4-толил)-4-пиридоном флуориметрическим методом. Данная методика поз-

воляет определять иридий в диапазоне концентраций 0,1 – 7,6 мкг/мл, при этом определению не мешают 300-кратный избыток родия (III) и 10-кратный избыток платины (IV).

В работах [15, 16] иридий (III) определяют спектрофотометрическим методом без нагревания. В методике [15] иридий определяют при pH 6,5 в диапазоне концентраций 1,0-7,0 мкг/л, а в работе [16] представлена реакция иридия с *о*-метилфенилтиомочевиной в кислой среде ( $S_r = 0.54$ ).

Предложено каталитическое определение иридия (IV) по реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты перйодатом калия:  $C_{\min} = 1.6 \cdot 10^{-2}$  мкг/мл [17].

В настоящей работе исследовали каталитическое действие иридия на реакцию окисления 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфина (ТСФП) перйодатом натрия в системе проточно-инжекционного анализа (ПИА), которое не было изучено ранее. Цель работы — разработка методики определения микроконцентраций иридия по его каталитическому действию на индикаторную реакцию окисления водорастворимого порфирина перйодатом натрия при комнатной температуре с низким пределом обнаружения.

Предлагаемая в настоящей статье методика определения иридия обладает рядом преимуществ по сравнению с методиками, представленными выше: проведение реакции при комнатной температуре, более простое аппаратурное оформление и достижение меньшего значения нижней границы определяемых содержаний иридия [13].

### Экспериментальная часть

Использовали перйодат натрия  $NaIO_4$  (хч), 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфин, гексахлороиридат (III) калия  $K_3[IrCl_6]$ , борную (хч), ортофосфорную (осч), соляную (хч) и уксусную (хч) кислоты, гидроксид натрия (хч) и дистиллированную воду.

Исходные  $10^{-3}$  М растворы иридия готовили растворением точной навески гексахлороиридата (III) калия в 2 М HCl. Полученный раствор использовали для приготовления рабочих растворов K<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>] путем разбавления буферным раствором до рабочей кислотности pH 3.

0,15 М раствор перйодата натрия готовили путем полного растворения точной навески NaIO<sub>4</sub> в дистиллированной воде. Исходный 10<sup>-4</sup> М раствор 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфина готовили растворением в дистиллированной воде точной навески ТСФП, рабочие растворы — разбавлением исходного буферным раствором. Универсальную буферную



**Рис. 1.** Кинетическая кривая для определения иридия по реакции окисления  $0.5 \cdot 10^{-5}$  М раствора ТСФП 0,15 М раствором NaIO<sub>4</sub> ( $c(K_3[IrCl_6]) = 10^{-4}$  моль/л, pH = 3)

**Fig. 1.** Kinetic curve for catalytic determination of iridium in the reaction of  $0.5 \times 10^{-5}$  M TSPP with 0.15 M NaIO<sub>4</sub> (10<sup>-4</sup> M K<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>], pH 3 buffer solution)



**Рис. 2.** Гидравлическая схема смешения потоков индикаторной реакции для определения иридия в проточноинжекционном анализаторе (1 — кран-переключатель; 2 — перистальтический насос; 3 — смеситель потоков; 4 — камера, в которой происходит окончательное смешение растворов; 5 — фотометрическая ячейка; потоки: A pH 3; B —  $10^{-4}$  M K<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>]; C —  $0.5 \cdot 10^{-5}$  M TCФП, D — 0,15 M NaIO<sub>4</sub>; E — слив)

**Fig. 2.** The hydraulic schematic for mixing flows of the indicator reaction for iridium determination in a flow-injection analyzer (1 — switch tap; 2 — peristaltic pump; 3 — flow mixer; 4 — mixing chamber; 5 — photometric cell; flows: A — pH 3; B —  $10^{-4}$  M K<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>], C —  $0.5 \times 10^{-5}$  M TSPP, D — 0.15 M NaIO<sub>4</sub>; E — dump)

смесь готовили из фосфорной, уксусной и борной кислот с доведением до метки дистиллированной водой и добавлением гидроксида натрия для получения необходимого значения pH.

При исследовании мешающего влияния сопутствующих компонентов использовали соединения:  $PtCl_4$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $K_3[RhCl_6]$ .

Реакцию проводили в проточно-инжекционном анализаторе «ПИАКОН-30» с фотометрическим детектором со светодиодом с длиной волны  $\lambda = 505$  нм.

Спектр поглощения раствора ТСФП регистрировали с использованием спектрофотометра Helios Alpha с пределом допускаемой абсолютной погрешности ±0,5 %. Точные навески взвешивали на аналитических весах AND GR-200 с точностью ±0,1 мг. Значение pH буферной смеси



**Рис. 3.** Зависимость аналитического сигнала иридия от рН при окислении 0,5  $\cdot$  10<sup>-5</sup> М раствора ТСФП 0,15 М раствором NaIO<sub>4</sub> ( $c(K_3[IrCl_6]) = 10^{-4}$  моль/л)

Fig. 3. The dependence of iridium analytical signal on pH value upon oxidation of  $0.5\times10^{-5}$  M TSPP by 0.15 M NaIO<sub>4</sub>  $(c(\rm K_3[IrCl_6])=10^{-4}~M)$ 

контролировали pH-метром Hanna серии pH-213 с точностью ±0,002.

### Обсуждение результатов

Исследуемую индикаторную реакцию проводили без сегментации, в движущемся потоке реагентов. В сформированную реакционную смесь попеременно инжектировали фоновый раствор (буферный) и раствор пробы. Каталитическая реакция начинается после того, как потоки объединяются и растворы пробы и реагентов смешиваются. Катализатор изменяет значение оптической плотности потока: на ее зависимости от времени появляются пики, высота пика является аналитическим сигналом (рис. 1), пропорциональным содержанию катализатора — иридия. Схема движения потоков в анализаторе представлена на рис. 2. «Глубина» протекания некаталитической и каталитической реакций зависит от времени доставки растворов от узла смешения реагентов до регистрирующего устройства и задается длиной пути потоков. Экспериментальным путем установили, что длина трубок и спиралей должна быть такой, чтобы время пребывания реакционной смеси в системе от начала смешения потоков реагентов индикаторной реакции до смесительной спирали составляло 1 мин, а от ввода катализатора до регистрации сигнала — 5 мин. Это обеспечивает достаточную «глубину» протекания индикаторной реакции до момента регистрации сигнала.

Для нахождения оптимальных условий проведения реакции, т.е. обеспечивающих получение стабильного аналитического сигнала, высокую чувствительность и экономное использование реактивов, выбирали рабочую длину волны и исследовали влияние pH фонового раствора и концентрации реагентов.

Максимум поглощения 4 · 10<sup>-5</sup> М раствора ТСФП при рН 3 по сравнению с дистиллированной водой наблюдали на длине волны 505 нм. Исходя из этого выбрали фотометрический датчик с диапазоном длин волн 460 – 520 нм.

Исследовали форму и высоту пика в зависимости от состава фонового раствора. При применении буферного раствора в качестве фона пики высокие и ровные, а при использовании дистиллированной воды становятся неровными, их амплитуда уменьшается. Изучили влияние значения рН буферного раствора, выбранного в качестве фона, на аналитический сигнал: из получен-



**Рис. 4.** Зависимости аналитического сигнала иридия от концентрации реагентов: a — ТСФП при  $c(NaIO_4) = 0,2$  моль/л);  $\delta$  — NaIO<sub>4</sub> при  $c(TC\Phi\Pi) = 0,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л (pH = 3;  $c(K_3[IrCl_6]) = 10^{-4}$  моль/л)

**Fig. 4.** The dependence of iridium analytical signal on the reagent concentration: a — TSPP at 0.2 M NaIO<sub>4</sub>; b — NaIO<sub>4</sub> at 0.5 × 10<sup>-5</sup> M TSPP (pH = 3, 10<sup>-4</sup> M K<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>])

9

Таблица 1. Допустимые избытки сопутствующих элементов при определении иридия

Элемент	Допустимый мольный избыток
Rh (III)	20
Pt (IV)	15
Fe (II)	15
Ni (II)	20
Cu (II)	25

**Table 1.** Permissible excesses of accompanying elementsupon iridium determination

ной зависимости определили оптимальное значение pH = 3 (рис. 3).

Для нахождения оптимальных концентраций реагентов исследовали их влияние на высоту пика (рис. 4, 5): получили значения 0,5 · 10<sup>-5</sup> и 0,15 моль/л для 5,10,15,20-тетракис(4-сульфона-тофенил)порфина и перйодата натрия соответственно.

При найденных оптимальных условиях получили линейную градуировочную характеристику в интервале концентраций иридия  $(0,2-2,0) \times 10^{-5}$  мкг/мл.

Исследовали влияние на определение иридия сопутствующих в промышленных и природных материалах элементов: допустимые мольные избытки платиновых и цветных металлов, не мешающие определению, приведены в табл. 1.

Правильность результатов определения иридия в модельных растворах подтвердили методом «введено – найдено» (табл. 2).

Значение нижней границы определяемых концентраций иридия по предлагаемой методике составило 0,2 · 10<sup>-5</sup> мкг/мл.

Относительное стандартное отклонение  $S_r$  результатов определения иридия в условиях повторяемости при анализе модельных растворов не превышает 0,04.

### Заключение

Таким образом, разработана методика определения микроконцентраций иридия кинетическим каталитическим методом в проточно-инжекционной системе по реакции окисления водорастворимого порфирина перйодатом натрия. Значение нижней границы определяемых концентраций иридия составило  $0,2 \cdot 10^{-5}$  мкг/мл (P = 0,95). Градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций иридия от  $0,2 \cdot 10^{-5}$  до  $2,0 \cdot 10^{-5}$  мкг/мл. Значение относительного стандартного отклонения результатов определения иридия в модельных растворах составило 0,04. **Таблица 2.** Результаты определения иридия (мкг/мл) методом «введено – найдено» (n = 3; P = 0,95)

**Table 2.** The results of iridium determination ( $\mu$ g/mL) by the method of spiked samples (n = 3; P = 0.95)

Введено иридия	Найдено иридия
$0,2\cdot 10^{-5}$	$(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
$0,5\cdot10^{-5}$	$(0,60 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$
$1,8\cdot10^{-5}$	$(1,90 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ali I., AlGhamdi K., Al-Wadaani F. T. Advances in iridium nano catalyst preparation, characterization and applications / J. Mol. Liq. 2019. Vol. 280. P. 274 – 284. DOI: 10.1016/j.molliq. 2019.02.050.
- Ma D., Wong S., Kang T., et al. Iridium(III)-based chemosensors for the detection of metal ions / Methods. 2019. Vol. 168. P. 3 – 17. DOI: 10.1016/j.ymeth.2019.02.013.
- 3. Cui M., Chen Y., Xie Q., et al. Synthesis, properties and applications of noble metal iridium Nanomaterials / Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 387. P. 450 – 462. DOI: 10.1016/j.ccr.2018. 12.008.
- Luque de Castro M. D. Flow Analysis. Flow Injection Analysis: Instrumentation / Encyclopedia of Analytical Science (3rd ed.). — Oxford: Academic Press, 2019. P. 204 – 212. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.00150-5.
- Henriquez C., Maya F., Phansi P., et al. Automatic flow kinetic-catalytic methods / Trends Anal. Chem. 2016. Vol. 85. P. 33 – 45. DOI: 10.1016/j.trac.2016.08.009.
- Золотов Ю. А. Проблемы аналитической химии. Т. 17. Проточный химический анализ. — М.: Наука, 2014. — 427 с.
- Хомутова Е. Г., Рысев А. П., Романовская Л. Е. и др. Исследование состояния и каталитической активности соединений иридия в реакции окисления ртути (I) церием (IV) / Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 10. С. 1023 – 1026.
- Хомутова Е. Г., Останина О. И. Определение иридия в сложных объектах каталитическим методом в проточной системе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 5. С. 3 – 6.
- Chen X., Xu H., Dong L., et al. Application of artificial neural networks in multivariable optimization of an on-line microwave FIA system for catalytic kinetic determination of iridium (III) / Anal. Bioanal. Chem. 2002. Vol. 373. P. 883 – 888. DOI: 10.1007/s00216-002-1369-9.
- Tang B., Han F., Zhang G. Kinetic-spectrofluorimetric determination of trace amounts of iridium / Talanta. 2002. Vol. 56. N 4. P. 603 – 611. DOI: 10.1016/S0039-9140(01)00630-0.
- Locatelli C. Catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of ultra-trace iridium(III). Application to freshand sea-water / Talanta. 2011. Vol. 85. P. 546 – 550. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.04.029.
- 12. Kawamura K., Ikoma K., Igarashi S., et al. Flow injection analysis combined with a hydrothermal flow reactor: Application to kinetic determination of trace amounts of iridium using a water-soluble porphyrin / Talanta. 2011. Vol. 84. P. 1318 – 1322. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.02.038.
- Пат. RU 2685414 C1, МПК G01 N 31/10. Каталитический метод определения иридия / Хомутова Е. Г., Левкевич Е. А., Румянцева В. Д. Заявл. 18.12.2018; опубл. 18.04.2019.
- Druskovic V, Vojkovic V, Miko S. Spectrofluorimetric determination of iridium (IV) traces using 4-pyridone derivatives / Talanta. 2004. Vol. 62. P. 489 – 495. DOI: 10.1016/j.talanta. 2003.08.031.
- Amin A. S., Zaafarany I. A. Spectrophotometric determination of iridium after complexation and membrane filtration / Anal. Chem. Res. 2015. Vol. 3. P. 77 – 81. DOI: 10.1016/j.ancr. 2014.10.001.

- Kuchekar S. R., Pulate S. D., Shelar Y. S., et al. Spectrophotometric study of interaction of O-methylphenyl thiourea with iridium (III) and development of a precise determination method from hydrochloric acid media / Indian J. Chem. Technol. 2014. Vol. 21. P. 120 – 126.
- Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Дифференциальное каталитическое определение иридия (IV) и родия (III) по реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты / Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 3. С. 305 – 308.

#### REFERENCES

- Ali I., AlGhamdi K., Al-Wadaani F. T. Advances in iridium nano catalyst preparation, characterization and applications / J. Mol. Liq. 2019. Vol. 280. P. 274 – 284. DOI: 10.1016/j.molliq. 2019.02.050.
- Ma D., Wong S., Kang T., et al. Iridium (III)-based chemosensors for the detection of metal ions / Methods. 2019. Vol. 168. P. 3 – 17. DOI: 10.1016/j.ymeth.2019.02.013.
- Cui M., Chen Y., Xie Q., et al. Synthesis, properties and applications of noble metal iridium Nanomaterials / Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 387. P. 450 – 462. DOI: 10.1016/j.ccr.2018. 12.008.
- Luque de Castro M. D. Flow Analysis. Flow Injection Analysis: Instrumentation / Encyclopedia of Analytical Science (3rd ed.). Oxford: Academic Press, 2019. P. 204 212. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.00150-5.
- Henriquez C., Maya F., Phansi P., et al. Automatic flow kinetic-catalytic methods / Trends Anal. Chem. 2016. Vol. 85. P. 33 – 45. DOI: 10.1016/j.trac.2016.08.009.
- Zolotov Yu. A. Problems of Analytical Chemistry. V. 17. Flow chemical analysis. — Moscow: Nauka, 2014. — 427 p. [in Russian].
- Khomutova E. G., Rysev A. P., Romanovskaya L. E., et al. State and catalytic activity of iridium compounds in the reaction of mercury(I) oxidation by cerium(IV) / Zh. Anal. Khim. 1995. Vol. 50. N 12. P. 1271 – 1274 [in Russian].
- 8. Khomutova E. G., Ostanina O. I. Determination of iridium in complex objects by the catalytic method in a flow system /

Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 5. P. 3 – 6 [in Russian].

- Chen X., Xu H., Dong L., et al. Application of artificial neural networks in multivariable optimization of an on-line microwave FIA system for catalytic kinetic determination of iridium (III) / Anal. Bioanal. Chem. 2002. Vol. 373. P. 883 – 888. DOI: 10.1007/s00216-002-1369-9.
- Tang B., Han F., Zhang G. Kinetic-spectrofluorimetric determination of trace amounts of iridium / Talanta. 2002. Vol. 56. N 4. P. 603 – 611. DOI: 10.1016/S0039-9140(01)00630-0.
- Locatelli C. Catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of ultra-trace iridium(III). Application to freshand sea-water / Talanta. 2011. Vol. 85. P. 546 – 550. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.04.029.
- Kawamura K., Ikoma K., Igarashi S., et al. Flow injection analysis combined with a hydrothermal flow reactor: Application to kinetic determination of trace amounts of iridium using a water-soluble porphyrin / Talanta. 2011. Vol. 84. P. 1318 – 1322. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.02.038.
- RF Pat. RU 2685414 C1. Cathalitic method for determination of iridium / Khomutova E. G., Levkevich E. A., Rumyantseva V. D. Publ. April 18, 2019.
- Druskovic V, Vojkovic V, Miko S. Spectrofluorimetric determination of iridium (IV) traces using 4-pyridone derivatives / Talanta. 2004. Vol. 62. P. 489 – 495. DOI: 10.1016/j.talanta. 2003.08.031.
- Amin A. S., Zaafarany I. A. Spectrophotometric determination of iridium after complexation and membrane filtration / Anal. Chem. Res. 2015. Vol. 3. P. 77 – 81. DOI: 10.1016/j.ancr. 2014.10.001.
- Kuchekar S. R., Pulate S. D., Shelar Y. S., et al. Spectrophotometric study of interaction of O-methylphenyl thiourea with iridium (III) and development of a precise determination method from hydrochloric acid media / Indian J. Chem. Technol. 2014. Vol. 21. P. 120 – 126.
- Kapustina E. V., Burmistrova N. A., Mushtakova S. P. Differential catalytic determination of iridium (IV) and rhodium (III) based on the oxidation of N-methyldiphenylamine-4-sulfonic acids / J. Anal. Chem. 2006. Vol. 61. N 3. P. 284 –4 288. DOI: 10.1134/S1061934806030166.

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-11-15

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНОГО ГИДРОКСИЛА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

# © Ирина Васильевна Каранди\*, Анастасия Георгиевна Буяновская

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28; \*e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Статья поступила 3 октября 2019 г. Поступила после доработки 13 декабря 2019 г. Принята к публикации 25 марта 2020 г.

Исследована возможность применения сульфата церия (IV) в качестве окислительного реагента для определения фенольной гидроксильной группы и приведены примеры его использования для анализа различных органических соединений. Сульфат церия количественно реагирует с фенольной гидроксильной группой с образованием хиноидных соединений. Предложены методики определения фенолов различного строения, включая перхлорированные и перфторированные фенолы, методом потенциометрического титрования раствором сульфата церия в сернокислой среде с редоксометрическим индикаторным электродом. Наличие в ароматическом кольце заместителей с восстановительными свойствами мешает определению. Цериметрическое потенциометрическое титрование использовано также для исследования строения полимеров на основе метилольных производных фенолфталеина. Подобные соединения являются сшивающими агентами и служат для получения термостатных конструкционных материалов с высокими прочностными свойствами. Показано, что метилольную гидроксильную группу, которая также количественно окисляется сульфатом церия, можно определять одновременно с фенольной гидроксильной группой. При проведении сравнения предложенного метода цериметрического титрования с широко известным методом ацетилирования получены идентичные результаты. Найденное количество гидроксильных групп в анализируемых образцах позволяло судить о структуре полимеров. На основе цериметрического титрования предложена также методика определения свободных ксиленолов в огнестойком турбинном масле. Методика является более экспрессной и менее трудоемкой, чем общепринятая методика по ТУ 3470.11335-07, основанная на бромировании ксиленолов бромид-броматной смесью.

Ключевые слова: потенциометрия; цериметрическое титрование; ксиленолы; турбинное масло.

# THE USE OF CERIMETRIC METHOD FOR PHENOLIC HYDROXYL DETERMINATION IN ANALYTICAL PRACTICE

### © Irina V. Karandi\*, Anastasia G. Buyanovskaya

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 28 Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia; \*e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Received October 3, 2019. Revised December 13, 2019. Accepted March 25, 2020.

The possibility of using cerium (IV) sulfate as an oxidizing reagent in analysis of various organic compounds is considered and exemplified specifically in determination of phenolic hydroxyl group. Cerium sulfate quantitatively reacts with a phenolic hydroxyl group to form quinoid compounds. Techniques for determination of phenols of different structures (including perchlorinated and perfluorinated phenols) using potentiometric titration with a solution of cerium sulfate in a sulfuric acid medium with a redoxometric indicator electrode are proposed. The presence of the substituents with reducing properties in the aromatic ring interferes with the determination. Cerimetric potentiometric titration was also used to study the structure of polymers based on methylol derivatives of phenolphthalein which are crosslinking agents and serve to obtain thermostatic structural materials with high strength properties. It is shown that the methylol hydroxyl group, which is also quantitatively oxidized by cerium sulfate, can be determined simultaneously with a phenolic hydroxyl group. The results obtained by the proposed method of cerimetric titration and well-known method of acetylation appeared identical. The determined number of hydroxyl groups in the analyzed samples is indicative of the polymer structure. Proceeding from the technique of cerimetric titration we propose a method for determination of free xylenols in fire-resistant turbine oil. The developed technique is more rapid and less labor-consuming compared to generally accepted technique TU 3470.11335–07 based on the bromination of xylenols with a bromide-bromate mixture.

Keywords: potentiometry; cerimetric titration; phenolic hydroxyl; xylenols; fire-resistant turbine oil.

### Введение

Сульфат церия (IV) широко используют в качестве окислительного реагента в аналитической химии. Фенолы окисляются ионами церия до хинонов с образованием сложных смесей:



В органическом анализе реагент применяют для определения щавелевой кислоты и оксалатов, органических оксикислот, многоосновных спиртов, гидрохинона, бензохинона, различных сахаров и других соединений [1]. Мы исследовали возможность применения Се (IV) в качестве реагента для определения фенольного гидроксила. Наиболее распространенный метод определения фенолов основан на ацетилировании гидроксильной группы уксусным ангидридом [1].

Возможно титрование фенолов в неводной среде основными титрантами. Кислотный характер соединений, содержащих фенольный гидроксил, зависит от строения вещества. В качестве растворителей применяют ДМФА, пиридин, этилендиамин, ацетон и др. [2]. Описаны разнообразные инструментальные методы определения малых количеств фенолов в различных объектах [3 – 9].

Существуют методы косвенного определения фенолов по их реакции с сульфатом церия с последующим потенциометрическим титрованием избытка реагента раствором Fe (II) [1].

**Таблица 1.** Результаты определения ОН-групп в органических соединениях методом потенциометрического титрования 0,1 М раствором Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (n = 3; P = 0,95)

**Table 1.** Results of OH-group determination in organic compounds using potentiometric titration with  $0.1 \text{ M Ce}(\text{SO}_4)_2$  (n = 3; P = 0.95)

05	II . OII .	Содержание ОН-групп, %		S
Образец	Число Оп-групп –	Вычислено	Найдено	$\mathcal{O}_r$
F F F F F	1	9,24	$9,01 \pm 0,34$	0,28
	1	6,38	$6,33 \pm 0,58$	0,36
H F F F	1	10,24	$10,20 \pm 0,44$	0,22
HO ONa OH	2	19,32	$19,10 \pm 0,52$	0,26
HO OH OH CH <sub>2</sub>	3	30,36	$30,29 \pm 0,58$	0,23
HO C C C C C O H	2	11,26	$11,31 \pm 0,43$	0,21

Цель нашей работы — изучить возможность определения фенолов прямым цериметрическим титрованием в кислой среде.

### Экспериментальная часть

Для определения фенольного гидроксила в стакан емкостью 50 мл помещали навеску анализируемого вещества (20 – 30 мг), добавляли 15 мл этанола, 5 мл 5 М раствора  $H_2SO_4$  и титровали потенциометрически 0,1 М раствором  $Ce(SO_4)_2$  с редоксометрическим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения с помощью pH-метра CG-805 SHOTT GERATE (чистоту анализируемых образцов контролировали методом элементного анализа).

Для определения ксиленолов в турбинном масле (в неводной среде) в стакане емкостью 100 мл навеску образца (10 – 12 г) растворяли в 30 мл этанола, добавляли 1,5 мл конц.  $H_2SO_4$  и титровали потенциометрически, как описано выше.

Содержание ксиленолов рассчитывали по формуле:

$$c_{\text{ксиленолов}} = \frac{VN \cdot 122 \cdot 100}{m}$$

где V — объем раствора  $Ce(SO_4)_2$ , израсходованный на титрование, мл; N — нормальность раствора  $Ce(SO_4)_2$ ; 122 — молекулярная масса ксиленола; m — навеска образца, мг.

#### Обсуждение результатов

Предложенная методика позволяет определять фенолы различного строения, включая перфторированные и перхлорированные фенолы, потенциометрическим титрованием раствором сульфата церия в сернокислой среде с редоксометрическим индикаторным электродом. Результаты анализа ряда соединений на содержание ОН-групп приведены в табл. 1.

Определению мешают соединения, обладающие восстановительными свойствами, такие как оксикислоты, многоатомные спирты, ароматические амины и др.

Цериметрическое титрование было применено нами для определения ОН-групп в метилольных производных имида фенолфталеина. Подобные соединения, синтезируемые в ИНЭОС, являются сшивающими агентами и служат для получения термостатных конструкционных материалов с высокими прочностными свойствами [10 – 16]. Мы изучили возможность анализа метилольных производных фенолфталеина, полученных при различном мольном соотношении имида, фенолфталеина и формальдегида. При этом показано, что метилольные гидроксильные группы так**Таблица 2.** Исследуемые образцы метилольных производных фенолфталеина

**Table 2.** Studied samples of methylol derivatives of phenol-phthalein

Предполагаемая формула	Най- денное число ОН- групп
HO HO HO	3
OH OH C NH C O	3*
OH OH C N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	3
OH OH CH <sub>2</sub> OH	3
$\begin{array}{c} OH \\ \hline \\ \hline \\ CH_2 \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ OH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \\ OH \end{array} $	4
$\begin{array}{c c} & OH & OH \\ \hline & & CH_2 \\ \hline & & \\ $	3

\* 1 эквивалент Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> расходуется на окисление NH-группы. же количественно реагируют с сульфатом церия и могут быть определены одновременно с фенольными гидроксилами. По содержанию найденных гидроксилов судили о строении синтезируемых соединений. Для подтверждения правильности результатов образец метилольного производного имида фенолфталеина



проанализировали как методом цериметрического титрования, так и методом ацетилирования.

Полученные двумя методами результаты (14,34 и 14,08 % ОН-групп соответственно) согласуются друг с другом и с вычисленным значением содержания ОН-групп (14,13 %).

В табл. 2 приведены результаты определения ОН-групп в некоторых соединениях предложенным методом.

На основе цериметрического титрования с редоксометрическим индикаторным электродом мы разработали также методику определения свободных ксиленолов в огнестойком турбинном масле. Ксиленолы (диметилфенолы), которые в зависимости от расположения метильных групп могут находиться в виде *мета*- (1,3,4), *орто*-(1,2,4) и *пара*-производных (1,4,2), являются нежелательной примесью при его синтезе (массовая доля ксиленолов не должна превышать 0,15~%).

Огнестойкое турбинное масло на основе триоксиленилфосфата используют вместо опасных в пожарном отношении горючих нефтяных турбинных масел. Согласно ТУ 3470.11335-07 свободные ксиленолы в турбинных маслах определяют бромированием бромид-броматной смесью с образованием трибромксиленолов. Избыток брома определяют йодометрически путем добавления КІ и титрования выделившегося йода раствором тиосульфата. Методика достаточно трудоемка, предполагает экстракцию свободных ксиленолов из горячего щелочного раствора масла и длительное выдерживание реакционной смеси в процессе бромирования.

Мы предложили простую и экспрессную методику определения ксиленолов в турбинном масле, основанную на потенциометрическом титровании спиртового раствора образца сульфатом церия. Во избежание осаждения масла титрование проводили в безводной среде после добавления в раствор концентрированной серной кислоты. Результаты предложенной методики совпадали с результатами определения ксиленолов по ТУ методом бромирования в широком диапазоне концентраций (табл. 3).

При сравнении критерия Фишера  $F_{_{ЭКСП}} = 3,2$ и  $F_{_{КРИТ}} = 9,3$  видно, что результаты анализа свободны от систематической ошибки, дисперсии однородны и методы анализа равноточны.

### Заключение

Таким образом, предложена простая и экспрессная методика потенциометрического титрования фенольных гидроксильных групп в органических соединениях и полимерах на основе метилольных производных фенолфталеина раствором сульфата церия. Методика также использована для определения свободных ксиленолов в турбинном масле.

### ЛИТЕРАТУРА

- Эшворт М. Р. Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. — М.: Химия. 1968. С. 353 – 358.
- 2. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971. 255 с.
- Темердашев З. А., Фролова Н. А., Колычев И. А. Определение фенольных соединений в лекарственных растениях методом обращенной фазовой ВЭЖХ / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 417 – 424. DOI: 10.1134/ S1061934811040150.

**Таблица 3.** Результаты определения свободных ксиленолов методами бромирования и цериметрического титрования **Table 3.** The results of free xylenol determination using methods of bromination and cerimetric titration

III. ha ɗa an		<u><u><u></u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u>			
шифр ооразца	Бромирование	$S_1^2(f_1=3,f_2=3)$	Титрование $Ce(SO_4)_2$	$S_2^2(f_1=3,f_2=3)$	$S_1/S_2$
MO	0,04	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,09	$1,8 \cdot 10^{-3}$	1,0
OT-1	0,08	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,08	$5,0 \cdot 10^{-3}$	1,4
2M-3	0,11	$0,2\cdot 10^{-3}$	0,11	$0,8 \cdot 10^{-3}$	4,0
OT-3	0,30	$12,8 \cdot 10^{-3}$	0,25	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,6
OT-2	0,40	$20,0 \cdot 10^{-3}$	0,38	$45,0 \cdot 10^{-3}$	2,3
2-2	0,46	$7,2\cdot 10^{-3}$	0,43	$1,8 \cdot 10^{-3}$	4,0
OT-0	0,60	$80\cdot10^{-3}$	0,58	$12,8 \cdot 10^{-3}$	6,3

15

- Милевская В. В., Темердашев З. А., Бутыльская Т. С., Киселева Н. В. Определение фенольных соединений в лекарственных растениях семейства яснотковых / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 3. С. 273 – 279. DOI: 10.1134/ S1061934817030091.
- Зиятдинова Г. К., Низамова А. М., Будников Г. К. Гальваностатическая кулонометрия в анализе природных полифенолов и ее применение в фармации / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1202 – 1206. DOI: 10.1134/ S1061934810110146.
- Андреев Ю. А., Черновьянц М. С. Газохроматографическое определение полихлорфенолов с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 10. С. 1046 – 1052. DOI: 10.1134/ S1061934810100060.
- Бриленок Н. С., Бахарева М. В., Вершинин В. И. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой кислоты / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 6. С. 446 – 454. DOI: 10.1134/ S1061934818060047.
- Зенкевич И. Г., Пушкарева Т. И. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов окисления алкилфенолов хлоридом железа (III) / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 9. С. 691 – 702. DOI: 10.1134/S1061934819050113.
- Амосов А. С., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С. Одновременное определение антрахинона и бисфенола А в целлюлозно-бумажной продукции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии тандемной масс-спектрометрии / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 11. С. 810 816. DOI: 10.1134/S1061934819110029.
- Мачуленко Л. Н., Нечаев А. И., Донецкая С. А. и др. Синтез и свойства новолаков на основе тройных смесей, содержащих фенол, фенолфталеин и фталимидсодержащие бисфенолы, и сшитых сополимеров на их основе / Пластические массы. 2016. № 3 – 4. С. 28 – 31.
- Мачуленко Л. Н., Нечаев А. И., Донецкая С. А. и др. Синтез и свойства фенолформальдегидных фталимидинсодержащих новолаков / Пластические массы. 2014. № 3 – 4. С. 15 – 18.
- Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Клеменкова З. С., Бузин М. И. Синтез и свойства новолаков на основе смесей фенола, фенолфталеина и 2-(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидина и сшитых сополимеров на их основе / Пластические массы. 2017. № 11 – 12. С. 19 – 22.
- Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Клеменкова З. С., Бузин М. И. Синтез и свойства новолаков на основе смесей фенола и фталидсодержащего дифенола и сшитых сополимеров на их основе / Пластические массы. 2018. № 9 – 10. С. 17 – 19.
- 14. Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Клеменкова З. С., Бузин М. И. Синтез и свойства флуоресцеинсодержащих новолаков и сшитых сополимеров на их основе / Пластические массы. 2019. № 1 – 2. С. 22 – 23.
- Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Клеменкова З. С., Бузин М. И. Синтез и свойства аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новолаков / Пластические массы. 2019. № 3 – 4. С. 17 – 18.
- Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Бузин М. И. Синтез полимеров на основе новолаков СФ-010 и СФ-014, отвержденных диметилольным производным п-крезола / Пластические массы. 2019. № 5 – 6. С. 14 – 15.

### REFERENCES

Ashworth M. R. F. / Titrimetric organic analysis. Part II: Indirect methods. — New York: Willy, 1965. — 1023 p.

- 2. Quenes I. Titration in non-aquaous media. Budapest: Academiai Kiado. 1967. — 461 p.
- Temerdashev Z. A., Frolova N. A., Kolychev I. A. Determination of phenolic compounds in medical herbs by reversedphase HPLC / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 4. P. 407 – 414. DOI: 10.1134/S1061934811040150.
- Milevskaya V. V., Temerdashev Z. A., Butyl'skaya T. S., Kiseleva N. V. Determination of phenolic compounds in medicinal plants from the Lamiaceae family / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 3. P. 342 – 348. DOI: 10.1134/S1061934817030091.
- Ziyatdinova G. K., Nizamova A. M., Budnikov G. K. Galvanostatic coulometry in the analysis of natural polyphenols and its use in pharmacy / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 11. P. 1176 – 1180. DOI: 10.1134/S1061934810110146.
- Andreev Yu. A., Chernov'yants M. S. Gas chromatographic determination of polychlorophenols after derivatization with monochloroacetic anhydride / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 10. P. 1021 – 1028. DOI: 10.1134/S1061934810100060.
- Brilenok N. S., Bakhareva M. V., Vershinin V. I. UV-Spectrometric Determination of Total Phenols Using Diazotised Sulfanilic Acid / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 6. P. 551 – 559. DOI: 10.1134/S1061934818060047.
- Zenkevich I. G., Puchkareva T. I. Identification of the products of alkylphenol oxidstion by iron (III) chloride using HPLCmass spectrometry / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 9. P. 894 – 905. DOI: 10.1134/S1061934819050113.
- Amosov A. S., Ulyanovskii N. V., Kosyakov D. S. Simultaneous determination of anthraquinone and bisphenol A in pulp and paper products by high performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 11. P. 1089 – 1095. DOI: 10.1134/S1061934819110029.
- Machulenko L. N., Nechaev A. I., Donetskaya S. A., et al. Synthesis and properties of novolacs on the basis of mixtures containing phenols, phenolphthalein, and phtalimid bisphenols and crosslinked copolymers / Plast. Massy. 2016. N 3 – 4. P. 28 – 31 [in Russian]. DOI: 10.35164/0554-2901-2016-3-4-28-31.
- Machulenko L. N., Nechaev A. I., Donetskaya S. A., et al. Synthesis and properties of phenolphormaldehyds novolacs containing phtalimidines / Plast. Massy. 2014. N 3-4. P. 15 – 18 [in Russian].
- 12. Machulenko L. N., Donetskaya S. A., Klemenkova Z. S., Buzin U. I. Synthesis and properties of novolacs on the basis of mixture of phenols, phenolphthalein and 2-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3,3-bis(4'-hydroxyphenyl)phtalimidine and crosslinked copolymers / Plast. Massy. 2017. N 11 12. P. 19 22 [in Russian].
- Machulenko L. N., Donetskaya S. A., Klemenkova Z. S., Buzin U. I. Synthesis and properties of novolacs on the basis of mixture of phenol and phtalimide containing diphenol and crosslinked copolymers / Plast. Massy. 2018. N 9 – 10. P. 17 – 19 [in Russian]. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-9-10-17-19.
- Machulenko L. N., Donetskaya S. A., Klemenkova Z. S., Buzin U. I. Synthesis and properties of fluoresceincontaining novolacs and crosslinked copolymers / Plast. Massy. 2019. N 1 – 2. P. 22 – 23 [in Russian].
- Machulenko L. N., Donetskaya S. A., Klemenkova Z. S., Busin U. I. Synthesis and properties of allyl ethers of phenolphthalein-containing novolacs / Plast. Massy. 2019. N 3 – 4 [in Russian]. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-17-18.
- Machulenko L. N., Donetskaya S. A., Busin U. I. The synthesis of polymers on the basis of novolacs SF-100 and SF-014 cured by dimethylol-p-kresol / Plast. Massy. 2019. N 5 6. P. 14 – 15 [in Russian]. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-14-15.

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-16-21

# СИЛИКАТНЫЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ГРАДУИРОВКОЙ ПО ОТНОШЕНИЯМ КОНЦЕНТРАЦИЙ

# © Татьяна Анатольевна Каримова<sup>1</sup>, Георгий Львович Бухбиндер<sup>2\*</sup>, Сергей Васильевич Качин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, Красноярск, Свободный пр-т, 79; e-mail: malaeva.tatyana@bk.ru
 <sup>2</sup> Представительство Intertech Trading Corporation, Россия, 660049, Красноярск, ул. Ленина, 52;

\*e-mail: glb@intertech-corp.ru

Статья поступила 30 декабря 2019 г. Поступила после доработки 10 марта 2020 г. Принята к публикации 25 марта 2020 г.

Способ градуировки по отношениям концентраций обеспечивает лучшие метрологические характеристики по сравнению с другими вариантами градуировки при использовании метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для анализа геологических проб и технических материалов на их основе. Основными причинами такого улучшения являются исключение погрешностей калибровки мерной посуды и взятия навесок анализируемых материалов из суммарной погрешности анализа; высокая интенсивность линий элемента основы; более высокая точность измерения отношения интенсивностей по сравнению с измерением абсолютных интенсивностей. При анализе карбонатных горных пород, технических материалов, шлаков, содержащих менее 20 % SiO<sub>2</sub> и более 20 % CaO, при градуировке по отношениям концентраций в качестве основы лучше подходит оксид кальция. Предложена формула для расчета содержаний определяемых компонентов в карбонатных материалах при использовании градуировки по отношениям концентраций. Разработана методика определения СаО (в диапазоне содержаний 20 – 100 %), SiO<sub>2</sub> (2,0 – 35 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1 – 30 %), MgO (0,1 – 20 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5-40%), Na<sub>2</sub>O (0,1-15%), K<sub>2</sub>O (0,1-5%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,001-2%), MnO (0,01-2%), TiO<sub>2</sub> (0,01 – 2,0%) в различных карбонатных материалах методом АЭС-ИСП с использованием описанного способа градуировки и кислотного разложения проб в автоклавах, нагреваемых в системе HotBlock 200. Правильность разработанной методики подтверждена анализом стандартных образцов горных пород. Разработанная методика была использована во время межлабораторного анализа стандартного образца шлака Ш17 производства ЗАО «ИСО» (Екатеринбург).

**Ключевые слова:** карбонатные породы; шлаки; градуировка по отношениям концентраций; силикатный анализ; АЭС-ИСП.

## SILICATE ANALYSIS OF CARBONATED ROCKS USING ICP-AES WITH CALIBRATION BY THE CONCENTRATION RATIO

### © Tatyana A. Karimova<sup>1</sup>, George L. Buchbinder<sup>2\*</sup>, Sergey V. Kachin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Siberian Federal University, 79 Svobodny prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia; e-mail: malaeva.tatyana@bk.ru
 <sup>2</sup> Intertech Trading Corporation in Siberia, 52 Lenina ul., Krasnoyarsk, 660049, Russia; \*e-mail: glb@intertech-corp.ru

Received December 30, 2019. Revised March 10, 2020. Accepted March 25, 2020.

Calibration by the concentration ratio provides better metrological characteristics compared to other calibration modes when using the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) for analysis of geological samples and technical materials on their base. The main reasons for the observed improvement are: i) elimination of the calibration error of measuring vessels and the error of weighing samples of the analyzed materials from the total error of the analysis; ii) high intensity of the lines of base element; and iii) higher accuracy of measuring the ratio of intensities compared to that of measuring the absolute intensities. Calcium oxide is better suited as a base when using calibration by the concentration ratio in analysis of carbonate rocks, technical materials, slags containing less than 20% SiO<sub>2</sub> and more than 20% CaO. An equation is derived to calculate the content of components determined in carbonate materials when using calibration by the concentration ratio. A method of ICP-AES with calibration by the concentration ratio is developed for determination of CaO (in the range of contents 20 – 100%), SiO<sub>2</sub>

17

 $(2.0-35\%),~Al_2O_3~(0.1-30\%),~MgO~(0.1-20\%),~Fe_2O_3~(0.5-40\%),~Na_2O~(0.1-15\%),~K_2O~(0.1-5\%),~P_2O_5~(0.001-2\%),~MnO~(0.01-2\%),~TiO_2~(0.01-2.0\%)$  in various carbonate materials. Acid decomposition of the samples in closed vessels heated in a HotBlock 200 system is proposed. Correctness of the procedure is confirmed in analysis of standard samples of rocks. The developed procedure was used during the interlaboratory analysis of the standard sample of slag SH17 produced by ZAO ISO (Yekaterinburg, Russia).

Keywords: carbonate rock; slags; calibration by the concentration ratio; silicate analysis; ICP-AES.

### Введение

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) занимает ведущую позицию среди современных методов анализа геологических материалов [1 – 4]. Важными достоинствами этого метода являются возможность одновременного экспрессного определения почти 70 элементов в широком интервале концентраций при использовании малой массы пробы с приемлемой точностью, которая все же уступает классическим методам анализа [5 – 7].

Самым эффективным средством учета матричных влияний и улучшения точности анализа является внутренний стандарт. Как отмечали М. Томпсон и Д. Н. Уолш в одной из ранних монографий, посвященных АЭС-ИСП [1]: «Нет сомнений в том, что дальнейшие исследования будут сосредоточены на улучшении точности рутинного ИСП анализа, причем важная роль будет отведена внутреннему стандарту». Использование внутреннего стандарта на стадии пробоподготовки позволяет исключить из общей погрешности анализа погрешность доведения раствора до конечного объема, погрешность взятия аликвот и погрешность измерений спектрометра. Одновременный спектрометр измеряет отношение интенсивностей аналитов точнее, чем абсолютные значения интенсивностей [8].

Перспективным направлением повышения точности результатов анализа геологических материалов методом АЭС-ИСП является градуировка по отношениям концентраций. Это особый вариант использования внутреннего стандарта, когда в его качестве выступает основа пробы. В отличие от обычного использования внутреннего стандарта, содержание которого в анализируемых пробах и градуировочных растворах является постоянным, содержание внутреннего стандарта в способе градуировки по отношениям концентраций может меняться. При использовании данного способа градуировки метрологические характеристики результатов анализа улучшаются в силу следующих факторов:

 из общей погрешности анализа исключаются погрешности взятия навесок и доведения анализируемых растворов до конечного объема, отсутствуют дозирование аликвотной части раствора внутреннего стандарта и связанная с этим погрешность; 2) интенсивность линий внутреннего стандарта — элемента основы — имеет высокие значения, линии не подвержены спектральным наложениям от других элементов; концентрация элемента основы (500 – 2000 мкг/см<sup>3</sup>) значительно превосходит концентрации элементов внутреннего стандарта (1 – 25 мкг/см<sup>3</sup>), которые обычно вводят в анализируемые растворы;

 точность измерения отношения интенсивностей линий выше, чем абсолютных значений интенсивности, аналогично тому, что двухлучевые спектрометры демонстрируют более высокую точность измерений по сравнению с однолучевыми.

Для достижения максимальной точности при выполнении анализа геологических образцов с градуировкой по отношениям концентраций важно правильно выбрать элемент основы, который будет выполнять роль внутреннего стандарта. В табл. 1 представлены результаты анализа горных пород и руд, содержащих от 3,23 до 91,24 % оксида кремния, с использованием SiO<sub>2</sub> в качестве внутреннего стандарта. Полученные нами результаты определения основных компонентов в стандартных образцах (СО) удовлетворительно согласуются с паспортными значениями при содержаниях SiO<sub>2</sub> более 20 %. Для СО СИ-2 и карбонатита получены неудовлетворительные значения содержания SiO<sub>2</sub> и CaO.

Для анализа образцов, содержащих менее 20 % SiO<sub>2</sub>, в качестве основного компонента следует рассмотреть возможность использования оксида кальция. В этом случае уравнение для расчета содержаний определяемых компонентов можно представить следующим образом:

$$\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{CaO}}} + \frac{C_{\text{MgO}}}{C_{\text{CaO}}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{CaO}}} = \frac{100\% - \Pi.\Pi.\Pi.}{C_{\text{CaO}}} - 1.$$
(1)

Цель настоящей работы — реализация способа градуировки по отношениям концентраций применительно к силикатному анализу карбонатных пород с использованием CaO в качестве основы.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали спектрометр iCAP 7400 Duo производства Thermo Fisher Scientific (США) с одновременным измерением интенсив-

	wt.
6 Macc	ard 0/
рта, %	stand
ганда	erna
iero c'	as int
тренн	CiC:
зе вну	with
ачести	P_AFS
$O_2 \ge Ki$	noIC
ии Si(	1311 24
30BaH	and or
споль	orks :
и идп	ls of 1
а руд	ateris
ı додо	ากคอ าท
П ХІЧЕ	refere
O ropi	tified
3a IC(	יים סח
нали	is of t
rarы 8	nalvs
зульт	tsofa
<b>1.</b> Pe	Resul
тица	61
Ta6	Tabl

I able 1. Resul	LS OI AUAIVSIS OI	the certified rel	erence material	s of rocks and of	res using IOF-A.	20 WILL AND 23	internal standar	a, %wu.		
Стандартные					Комп	онент				
образцы	$\mathrm{SiO}_2$	$\mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3}$	CaO	${\rm Fe_2O_3}$	$\rm K_2O$	MgO	MnO	$Na_2O$	$P_2O_5$	$TiO_2$
сдпс-2	$91,07 \pm 0,96$	$3,42 \pm 0,41$	$0,29 \pm 0,04$	$1,25 \pm 0,19$	$1,25 \pm 0,19$	$0,10 \pm 0,03$	$0,008 \pm 0,003$	$0,50 \pm 0,09$	$0,040 \pm 0,009$	$0,29 \pm 0,05$
(n = 5)	$91,24 \pm 0,23$	$3,36 \pm 0,11$	$0,27\pm0,03$	$0,99 \pm 0,05$	$1,23 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,05$	$0,011 \pm 0,001$	$0,51\pm0,03$	$0,036 \pm 0,006$	$0,29 \pm 0,01$
$\overline{\text{C}\Gamma\text{-}3\;(n=11)}$	$74,30 \pm 0,78$	$10,89 \pm 0,56$	$0,30 \pm 0,07$	$4,76 \pm 0,50$	$4,66 \pm 0,56$	$0,09 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,02$	$4,42 \pm 0,53$	$0,022 \pm 0,005$	$0,28 \pm 0,05$
	$74,76 \pm 0,15$	$10,64 \pm 0,07$	$0,32 \pm 0,03$	$4,50\pm0,07$	$4,64 \pm 0,06$	$0,10 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,005$	$4,24\pm0,05$	$0,024 \pm 0,003$	$0,26 \pm 0,01$
$\overrightarrow{\mathrm{CK}} \overrightarrow{\mathrm{H}} - 1 \ (n = 9)$	$60,14 \pm 0,63$	$16,71 \pm 0,86$	$4,99 \pm 0,49$	$5,62 \pm 0,35$	$2,92 \pm 0,35$	$3,10 \pm 0,30$	$0,092 \pm 0,02$	$3,66 \pm 0,44$	$0,17 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,12$
	$60,45 \pm 0,25$	$16,56 \pm 0,31$	$4,84\pm0,20$	$5,55\pm0,12$	$2,98 \pm 0,11$	$3,05 \pm 0,12$	$0,086 \pm 0,005$	$3,57\pm0,15$	$0,17 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,05$
$\overline{\text{CT-2A}\ (n=15)}$	$47,45 \pm 0,71$	$14,43 \pm 0,75$	$10,48 \pm 0,50$	$14,72 \pm 0,45$	$0,44 \pm 0,10$	$7,41 \pm 0,50$	$0,22 \pm 0,03$	$2,37 \pm 0,28$	$0,17 \pm 0,02$	$1,59 \pm 0,17$
	$47,99 \pm 0,19$	$14,63 \pm 0,17$	$10,42 \pm 0,14$	$14,62\pm0,14$	$0,46 \pm 0,02$	$7,51 \pm 0,17$	$0,21\pm0,01$	$2,32 \pm 0,09$	$0,17 \pm 0,01$	$1,59 \pm 0,05$
$\overline{\text{C}\Gamma\text{X-1}}(n=5)$	$46,29 \pm 0,69$	$9,64 \pm 0,80$	$7,98 \pm 0,59$	$6,02 \pm 0,38$	$2,30 \pm 0,28$	$6,27 \pm 0,42$	$0,33 \pm 0,04$	$0,47 \pm 0,08$	$0,13 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,07$
	$47,00 \pm 0,20$	$9,48 \pm 0,14$	$7,76 \pm 0,10$	$5,92 \pm 0,04$	$2,26 \pm 0,07$	$6,06 \pm 0,11$	$0,30 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,02$	$0,13\pm0,01$	$0,50\pm0,02$
$CHC-1 \ (n = 5)$	$40,20 \pm 0,60$	$28,32 \pm 1,17$	$7,25 \pm 0,53$	$3,31 \pm 0,35$	$3,10 \pm 0,37$	$1,02 \pm 0,14$	$0,045 \pm 0,014$	$12,30 \pm 0,62$	$0,50 \pm 0,06$	$0,24 \pm 0,04$
	$40,18 \pm 0,07$	$28,50 \pm 0,10$	$7,13\pm0,06$	$3,25 \pm 0,06$		$1,01 \pm 0,02$		$12,20 \pm 0,20$	$0,51\pm0,01$	$0,24\pm0,01$
OCO 48-85	$34,14 \pm 0,64$	$5,36 \pm 0,44$	$31,14 \pm 0,82$	$23,06 \pm 0,47$	$0,13 \pm 0,04$	$0,75 \pm 0,14$	$0,36 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,03$
$(\mathbf{q} = \mathbf{u})$	$33,77 \pm 0,17$	$5,47\pm0,14$	$29,75 \pm 0,40$	$22,74 \pm 0,20$	$0,13\pm0,02$	$0,60 \pm 0,08$	$0,36 \pm 0,02$	$0,10\pm0,2$	$0,11 \pm 0,01$	$0,147 \pm 0,002$
КДА $(n = 5)$	$27,19 \pm 0,75$	$1,98 \pm 0,33$	$12,44 \pm 0,59$	$7,78 \pm 0,49$	$0,24 \pm 0,06$	$27,59 \pm 1,01$	$0,11 \pm 0,02$	≥0,10	$0,29 \pm 0,03$	$1,35 \pm 0,14$
	$27,00 \pm 0,26$	$1,97 \pm 0,11$	$12,55 \pm 0,25$	$7,94 \pm 0,16$	$0,25 \pm 0,02$	$27,23 \pm 0,23$	$0,114 \pm 0,01$	$0,042 \pm 0,007$	$0,31\pm0,01$	$1,41 \pm 0,04$
CLXM-3	$25,59 \pm 0,71$	$4,99 \pm 0,60$	$17,82 \pm 0,84$	$10,47 \pm 0,32$	$1,13 \pm 0,17$	$11,47 \pm 0,58$	$0,49 \pm 0,06$	$0,60 \pm 0,11$	$1,79 \pm 0,11$	$0,25 \pm 0,04$
(n = 6)	$25,07 \pm 0,29$	$5,03 \pm 0,10$	$17,76 \pm 0,22$	$10,59 \pm 0,20$	$1,13 \pm 0,04$	$11,70 \pm 0,14$	$0,50 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,04$	$1,82\pm0,05$	$0,27\pm0,01$
00K0-204	$25,28 \pm 0,70$	$5,08 \pm 0,42$	$17,77 \pm 0,84$	$10,62 \pm 0,33$	$1,12\pm0,17$	$11,66 \pm 0,59$	$0,49 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,11$	$1,76 \pm 0,11$	$0,25 \pm 0,04$
(n = 6)	$25,00 \pm 0,20$	$4,98 \pm 0,09$	$17,83 \pm 0,22$	$10,56 \pm 0,09$	$1,13\pm0,03$	$11,70 \pm 0,10$	$0,48 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,03$	$1,82\pm0,04$	$0,26\pm0,01$
KMB $(n = 5)$	$21,66 \pm 0,60$	$2,83 \pm 0,34$	$22,87 \pm 0,70$	$5,40 \pm 0,34$	$0.53 \pm 0.10$	$20,28 \pm 0,75$	$0,082 \pm 0,020$	< 0,10	$0,55 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,08$
	$22,41 \pm 0,24$	$2,61 \pm 0,06$	$22,76 \pm 0,30$	$5,46\pm0,13$	$0,51\pm0,02$	$19,37 \pm 0,29$	$0,076 \pm 0,004$	$0,050 \pm 0,008$	$0.57\pm0.02$	$0,59 \pm 0,02$
CH-3 $(n = 5)$	$21,07 \pm 0,58$	$5,32 \pm 0,44$	$21,50 \pm 0,66$	$3,03 \pm 0,32$	$2,78 \pm 0,33$	$12,78 \pm 0,64$	$0,31 \pm 0,04$	$1,41 \pm 0,21$	$0,065 \pm 0,012$	$0,28 \pm 0,05$
	$19,81 \pm 0,09$	$5,55 \pm 0,11$	$21,46 \pm 0,27$	$3,19\pm0,15$	$2,74 \pm 0,04$	$12,85 \pm 0,22$	$0,29 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,05$	$0,063 \pm 0,020$	$0,29\pm0,02$
CM-2 $(n = 5)$	$13,97 \pm 1,36$	$1,84 \pm 0,30$	$37,29 \pm 0,98$	$2,29 \pm 0,24$	$0.50\pm0.12$	$5,72 \pm 0,39$	$0,29 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,08$	$0,022 \pm 0,005$	$0,081 \pm 0,021$
	$12,35 \pm 0,09$	$1,84 \pm 0,07$	$38,50 \pm 0,40$	$2,48 \pm 0,08$	$0,49 \pm 0,01$	$6,04 \pm 0,16$	$0,28 \pm 0,02$	$0,48\pm0,05$	$0,027 \pm 0,003$	$0,090 \pm 0,01$
Карбонатит	$4,80 \pm 0,47$	$0,30 \pm 0,09$	$47,04 \pm 1,23$	$4,67 \pm 0,49$	$0,27\pm0,06$	$2,80 \pm 0,27$	$0,30 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,04$	$3,69 \pm 0,19$	$0,18\pm0,04$
$(\mathbf{c} = \mathbf{u})$	$3,23 \pm 0,07$	$0,27\pm0,02$	$48,23 \pm 0,35$	$4,95\pm0,18$	$0,25\pm0,02$	$3,00 \pm 0,13$	$0,29 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,02$	$3,89 \pm 0,10$	$0,19\pm0,02$

Table 2. Analytical waveleng	Die 2. Analytical wavelengths of the elements			
Линия внутреннего стандарта, нм, обзор плазмы	Аналитические линии элементов, нм			
Ca II 184,006, аксиальный обзор	Co II 228,616, Cr II 205,560, Mo II 202,030, Ni II 231,604, P I 213,618, S I 182,034, Pb II 220,353, Zn II 206,200			
Ca II 315,887, радиальный обзор	Al I 237,312, Ba II 455,403, Be II 313,107, Ca II 317,933, Si I 212,412, Fe II 271,441, Fe II 275,574, La II 333,749, Mg II 279,079, Mn II 257,610, Sr II 421,552, Ti II 337,280, V II 292,402, Y II 371,030, Zr II 339,198			
Ca I 430,253, радиальный обзор	Al I 394,401, Cu I 324,754, K I 766,490, Li I 670,784, Na I 589,592, Na I 818,326, Mg I 285,213			

Таблица 2.	Выбранные аналитические линии элементов
Table 2 An	lytical wavelengths of the elements

ностей аналитических линий элементов, двойным наблюдением плазмы и программным обеспечением iTEVA, которое включает опцию градуировки по отношениям концентраций.

Условия измерений и параметры источника ИСП спектрометра в режиме двойного наблюдения плазмы приведены ниже:

Число параллельных измерений				
Время промывки до анализа, с				
Время интегрирования детектора, с:				
в коротковолновом диапазоне,				
1-я щель, аксиальный обзор				
в длинноволновом диапазоне,				
2-я щель, радиальный обзор 10				
Paспылитель OpalMist				
Распылительный поток, л/мин 0,55				
Вспомогательный поток газа, л/мин 0,5				
Мощность, подводимая к плазме, Вт 1150				
Скорость вращения перистальтического				
насоса, мин <sup>-1</sup>				

При выборе длин волн аналитических линий принимали во внимание характер возбуждения линий («жесткие» — атомные с длиной волны менее 270 нм и ионные/«мягкие» — атомные линии с длиной волны более 270 нм), их интенсивность и отсутствие или наличие спектральных наложений. Выбранные линии, распределение их по группам и отнесение к линиям внутреннего стандарта приведены в табл. 2.

Для большинства матричных элементов использовали по две линии и их переключение в целях расширения динамического диапазона методики (табл. 3).

Разложение образцов осуществляли в системе подготовки проб HotBlock 200 (Environmental Express, CША), оснащенной тефлоновыми пробирками-автоклавами вместимостью не менее 55 см<sup>3</sup>, обеспечивающими герметичность при температурах до 200 °C.

Для градуировки использовали карбонат кальция (осч) и ГСО горных пород и руд: СГД-2А, СИ-1, СИ-2 и СИ-3 производства ГЕОХИ СО РАН (г. Иркутск); СО-20 производства ОАО «ЗСИЦ» (г. Новокузнецк); ОСО 48–85 производства ЗАО «Центргеоаналит» (г. Караганда). Эти Таблица 3. Диапазоны определяемых содержаней макрокомпонентов в карбонатных геологических образцах

Table 3.	Concentration ranges of determined	l macrocompo-
nents in	carbonate geological samples	

Компонент	Аналитическая	Диапазон определяемых	
	линия, нм	содержаний компонента, %	2
$Al_2O_3$	394,401	0,1 - 16	
	237,312	15 - 30	
$Fe_2O_3$	275,574	0,5 - 12	
	271,441	10 - 40	
MgO	285,213	0,1 - 3	
	279,079	1 - 20	
CaO	184,006	20 - 100	
	315,887		
	430,253		
$Na_2O$	589,592	0, 1 - 5	
	818,326	4 - 15	
$P_2O_5$	213,618*	0,001 - 0,075	
	213,618**	0,07 - 2	
$K_2O$	766,490	0, 1 - 5	
MnO	257,610	0,01 - 2	
$TiO_2$	337,280	0,01 - 2	
$SiO_2$	212,412	2 - 35	
S	182,034	0,05 - 2	
* Аксиальнь плазмы.	 ій обзор плаз	мы. ** Радиальный обз	op

стандартные образцы в достаточно полной мере отражают диапазоны содержаний определяемых компонентов в разнообразных карбонатных материалах и позволяют построить градуировочные характеристики в диапазонах содержаний, указанных в табл. 3.

Для приготовления контрольного раствора для градуировки по отношениям концентраций навеску карбоната кальция массой 0,056 г помещали в полипропиленовую пробирку вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляли 3 см<sup>3</sup> воды, 8 см<sup>3</sup> HCl и растворяли при комнатной температуре. Затем добавляли 0,3 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, 0,3 см<sup>3</sup> HF и 4 см<sup>3</sup> 4 %-ного раствора H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, доводили объем раствора до метки водой и перемешивали.

Навески ГСО для градуировки, а также рабочие пробы массой 0,1 г переводили в раствор в две стадии в автоклавах. На первой стадии использовали смесь HCl (8 см<sup>3</sup>), HNO<sub>3</sub> (0,3 см<sup>3</sup>) и HF (0,3 см<sup>3</sup>). На второй стадии использовали 4 см<sup>3</sup> 4 %-ного раствора H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Автоклавы нагревали в системе HotBlock 200 при температуре 180 °C в течение 60 мин на первой стадии и 15 мин — на второй. Полученные растворы переносили в полипропиленовые пробирки, доводили объем растворов до 50 см<sup>3</sup> водой и перемешивали. Растворы были прозрачными без осадка, что свидетельствует о полном растворении проб.

Полнота вскрытия образцов, высокое качество аттестации ГСО, линейный характер зависимости относительных интенсивностей аналитических линий от отношения концентраций определяемого и матричного (CaO) компонентов подтверждаются значениями коэффициентов корреляции градуировочных графиков более 0,9997.

### Обсуждение результатов

Мы разработали схему применения градуировки по отношениям концентраций для анализа геологических пород с карбонатной матрицей.

Правильность определения CaO,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ , MgO,  $P_2O_5$ , SiO<sub>2</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub> была подтверждена анализом стандартных образцов горных пород ГСО 8042–94 и ГСО 4390–88.

**Таблица 4.** Результаты анализа ГСО горных пород, % масс. **Table 4.** Results of analysis of the certified reference materials of rocks %wt

Τ/	ГСО 8042–94 (кимберлит)		ГСО 4390-88 (карбонатит)	
компонент	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \Delta$	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \Delta$
$Al_2O_3$	$2,61 \pm 0,06$	$2,90 \pm 0,15$	$0,27 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,03$
CaO	$22,76 \pm 0,30$	$22,86 \pm 0,30$	$48,23 \pm 0,35$	$48,50 \pm 0,53$
$\rm Fe_2O_3$	$5,46 \pm 0,13$	$5,46 \pm 0,18$	$4,95 \pm 0,18$	$4,97 \pm 0,18$
$K_2O$	$0,51 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,03$
MgO	$19,37 \pm 0,29$	$19,76 \pm 0,42$	$3,00 \pm 0,13$	$2,85 \pm 0,12$
MnO	$0,076 \pm 0,004$	$0,077 \pm 0,008$	$0,29 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$
$Na_2O$	$0,050 \pm 0,008$	<0,10	$0,25 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,02$
$P_2O_5$	$0,\!57 \pm 0,\!02$	$0,55 \pm 0,02$	$3,89 \pm 0,10$	$3,80 \pm 0,08$
$SiO_2$	$22,41 \pm 0,24$	$22,06 \pm 0,22$	$3,23 \pm 0,07$	$3,18 \pm 0,04$
$\Gamma iO_2$	$0,59 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$

**Таблица 5.** Результаты анализа образца металлургического шлака Ш17 во время МЛА, % масс. **Table 5.** Results of the analysis of metallurgical slag Sh17 during interlaboratory round robin test, %wt.

	, D D	8	,
Компонент	Опорное значение*	Расширенная неопределенность* опорного значения U <sub>0,95</sub>	Результат определения**
Оксид кремния	18,9	0,1	$18,16 \pm 0,82$
Оксид хрома (III)	—	_	$1,\!42 \pm 0,\!07$
Оксид кальция	35,9	0,1	$35,84 \pm 0,54$
Оксид магния	17,9	0,1	$17,99 \pm 0,45$
Оксид алюминия	7,15	0,04	$7,\!17 \pm 0,\!20$
Оксид марганца (II)	5,06	0,04	$4,82 \pm 0,18$
Железо общее	9,43	0,05	$9,43 \pm 0,29$
Оксид титана (IV)	1,14	0,02	$1,20 \pm 0,07$
Оксид ванадия (V)	0,35	0,01	$0,35 \pm 0,04$
Сера	0,080	0,002	$0,080 \pm 0,008$
Фосфор	0,283	0,006	$0,258 \pm 0,035$

\* Опорное значение массовой доли компонента и расширенная неопределенность опорного значения (данные ЗАО «ИСО») по состоянию на 23.09.2019 г.; метрологические характеристики, которые будут указаны в паспорте СО, могут незначительно отличаться от представленных в таблице.

\*\* Результаты определения компонентов в образце Ш17 по разработанной методике, 12.04.2019 г.

В табл. 4 приведены значения аттестованных характеристик стандартных образцов и полученные результаты.

Разработанная схема анализа была использована во время межлабораторной аттестации стандартного образца шлака Ш17 производства ЗАО «ИСО» (г. Екатеринбург), результаты анализа приведены в табл. 5.

При анализе шлаков формула (1) оказалась неприменима в части записи железа в виде оксида (III), так как в образцах такого типа содержится значительная доля железа, восстановленного до FeO и Fe. Поэтому для шлаков использовали формулу, где все железо, независимо от формы нахождения, было записано как FeO:

$$\frac{C_{\rm Al_2O_3}}{C_{\rm CaO}} + \frac{C_{\rm FeO}}{C_{\rm CaO}} + \dots + \frac{C_{\rm ZrO_2}}{C_{\rm CaO}} = \frac{100\% - \pi. \pi. \pi.}{C_{\rm CaO}} - 1.$$
(2)

### Заключение

Таким образом, разработанная схема градуировки по отношениям концентраций в сочетании с разложением проб в системе HotBlock 200 обеспечивает высокую точность определения компонентов, сопоставимую с аттестованными методиками [5 – 7], отличается экспрессностью, меньшим расходом кислот, отсутствием необходимости использования платиновой посуды.

Метод опробован при анализе карбонатных горных пород, технических материалов на основе известняка и образца шлака.

### ЛИТЕРАТУРА

- Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Недра, 1988. — 288 с.
- Bings N. H., Bogaerts A., Broekart J. A. C. Atomic Spectroscopy: A Review / Anal. Chem. 2010. Vol. 82. N 12. P. 4653 – 4681. DOI: 10.1021/ac1010469.
- Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Г. Н. Аношина. — Новосибирск: Гео, 2016. — 622 с.
- Аношин Г. Н., Заякина С. Б. Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ в геологии и геохимии. — Новосибирск: НГУ, 2011. — 200 с.
- НСАМ № 487-ХС. Определение натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в горных породах, объектах окружающей среды атомноэмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Введ. 20.11.2002. — М.: ВИМС, 2002. — 25 с.

- НСАМ № 522-АЭС. Определение массовой доли оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в марганцевых рудах атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Введ. 05.06.2012. М.: ВИМС, 2012. 28 с.
- НСАМ № 138-Х. Химические методы. Методика количественного химического анализа. Ускоренные методы определения породообразующих элементов в горных породах и рудах. Введ. 27.12.2010. М.: ВИМС, 2010. 57 с.
- 8. Бухбиндер Г. Л. Определение макроколичеств элементов на спектрометрах серий iCAP 6000 и ICAP 7000 с использованием градуировки в относительных концентрациях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 16 20.
- Каримова Т. А., Бухбиндер Г. Л. Анализ геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с градуировкой в относительных концентрациях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 24 – 29. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29.

### REFERENCES

- Thompson M., Walsh J. N. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. — Glasgow – London: Blackie, 1983. — 268 p.
- Bings N. H., Bogaerts A., Broekart J. A. C. Atomic Spectroscopy: A Review / Anal. Chem. 2010. Vol. 82. N 12. P. 4653 – 4681. DOI: 10.1021/ac1010469.
- 3. Chemical Analysis in Geology and Geochemistry / Anoshin G. N. (Ed.) Novosibirsk: Geo, 2016. 622 p. [in Russian].
- Anoshin G. N., Zayakina S. B. Recent atomic emission spectrochemical analysis in Geology and Geochemistry. — Novosibirsk: NSU, 2011. — 200 p. [in Russian].
- NSAM N 487-KhS. Technique of quantitative chemical analysis. ICP-AES determination of Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Phosphorus, Potassium, Calcium, Titanium, Manganese and Iron in Rocks and Environmental Samples. — Intro. 20.12.2002. — Moscow: VIMS, 2002. — 25 p. [in Russian].
- NSAM N 522-AES. Technique of quantitative chemical analysis. ICP-AES determination of Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Phosphorus, Potassium, Calcium, Titanium, Manganese and Iron Oxides in Manganese Rocks. — Intro. 05.06.2012. — Moscow: VIMS, 2012. — 28 p. [in Russian].
- NSAM N 138-Kh. Technique of quantitative chemical analysis. Chemical Analysis. Method of quantitative chemical analysis. Accelerated methods for determination of main elements in rocks and ores. — Intro. 27.12.2010. — Moscow: VIMS, 2010. — 57 p. [in Russian].
- Buchbinder G. L. Determination of macroelements at iCAP 6000 series and iCAP 7000 series spectrometers using concentration ratio calibration / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 12. P. 16 – 20 [in Russian].
- Karimova T. A., Buchbinder G. L. Analysis of geological materials by ICP-AES with calibration in concentration ratio / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 6. P. 24 – 29. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29 [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/10.26896/1028-6861-2020-86-5-22-30

# ИССЛЕДОВАНИЕ СУБСТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ТЕКСТУРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОВСКИМ МЕТОДОМ ОБОБЩЕННЫХ ПРЯМЫХ ПОЛЮСНЫХ ФИГУР

# © Юрий Анатольевич Перлович, Маргарита Геннадьевна Исаенкова\*, Ольга Александровна Крымская, Ян Александрович Бабич, Владимир Александрович Фесенко

Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Россия, 115409, Москва, Каширское ш. 31; \*e-mail: isamarg@mail.ru

> Статья поступила 23 октября 2019 г. Поступила после доработки 23 марта 2020 г. Принята к публикации 25 марта 2020 г.

Любой материал можно рассматривать как композит, состоящий из зерен разных ориентаций, характеризующихся различными свойствами в зависимости от предыстории их переориентации в процессе термомеханической обработки. Как известно, рентгеновские методы исследования избирательны, поскольку в формировании отраженного излучения участвуют только зерна определенных ориентаций. В то же время для описания материала необходимы данные о субструктуре зерен всех ориентаций. Для этого можно использовать метод описания субструктурного состояния зерен в исследуемом объеме изделия по анализу профиля рентгеновских линий. Предлагаемый рентгеновский дифрактометрический метод обобщенных прямых полюсных фигур (ОППФ) показал свою эффективность при систематическом рентгеновском исследовании субструктурной неоднородности текстурованных металлических материалов. Метод включает совмещение текстурной съемки с регистрацией профиля рентгеновских линий. Измеряемые параметры профиля рентгеновской линии — ее истинная угловая полуширина β и угловое положение пика 20 — определяются искаженностью (фрагментацией) отражающих зерен и межплоскостными расстояниями в их кристаллической решетке. ОППФ-метод позволяет сопоставить субструктурные особенности зерен образца с различными кристаллографическими ориентациями. Приведен алгоритм расчета истинной физической полуширины рентгеновской линии с использованием необходимых компьютерных программ. Для металлических материалов с кристаллическими ГПУ-, ГЦК- и ОЦК-решетками представлены ОППФ β и ОППФ 2θ, а также характерные диаграммы их взаимной корреляции с текстурными прямыми полюсными фигурами. Использование метода ОППФ дает возможность выявить закономерности формирования субструктурной неоднородности при пластической деформации металлов.

Ключевые слова: кристаллографическая текстура; ориентация зерен; обобщенная полюсная фигура; полуширина рентгеновской линии; угловое положение линии.

# STUDY OF SUBSTRUCTURAL HETEROGENEITY OF TEXTURED MATERIALS BY THE X-RAY METHOD OF GENERALIZED DIRECT POLE FIGURES

© Yuriy A. Perlovich, Margarita G. Isaenkova\*, Olga A. Krymskaya, Yan A. Babich, Vladimir A. Fesenko

National Research Nuclear University (MEPhI), 31, Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia; \*e-mail: isamarg@mail.ru

Received October 23, 2019. Revised March 23, 2020. Accepted March 25, 2020.

Any material can be considered a composite consisting of grains of different orientations which possess different properties depending on the history of their reorientation upon thermomechanical processing. A well-known selective character of X-ray methods is attributed to the fact that only grains of certain orientations participate in the formation of reflected radiation. A comprehensive description of the material including information about the substructure of grains of all orientations necessitates developing of the method providing description of the substructural state of grains located in the volume under study by analyzing the profile of x-ray lines. The proposed x-ray diffractometric method of Generalized Direct Pole Figures (GPF) which suggests combination of texture imaging and recording the profile of x-ray lines appeared to be rather efficient in a systematic x-ray study of the substructural heterogeneity of textured metallic materials. The measured parameters of the X-ray line profile — the true angular half-width  $\beta$  and angular peak position  $2\theta$  — are determined by the distortion (fragmentation) of the reflecting grains and interplanar spacings in their crystal lattice, respectively. The method provides a possibility to compare the substructure features of grains with different crystallographic orientations. An algorithm for calculation of the true physical half-width of the x-ray line using the necessary computer programs is presented. GPF  $\beta$  and GPF 2 $\theta$  are presented for metal materials with hcp, fcc, and bcc crystalline lattices, as well as characteristic diagrams of their mutual correlation with texture PF. The use of the developed GPF method makes it possible to identify patterns of the formation of substructural heterogeneity during plastic deformation of metals.

**Keywords:** crystallographic texture; grain orientation; generalized pole figure; half-width of X-ray line; angular position of line.

### Введение

Металлические поликристаллы, претерпевшие значительную пластическую деформацию, приобретают кристаллографическую текстуру и характеризуются субструктурной неоднородностью, состоящей в том, что в зернах с разными кристаллографическими ориентациями развиваются различные субструктуры (разные внутренние системы дефектов). Такие неоднородности оказываются естественным следствием действия механизмов пластической деформации, при которой сдвиговое напряжение в плоскостях скольжения зависит от угла между нормалями к этим плоскостям и направлением приложенной нагрузки. Различие сдвиговых напряжений в разных зернах обуславливает варьирование в них взаимосвязанных процессов перемещения дислокаций, поворота кристаллической решетки и образования конечных комплексов дефектов [1 - 3].

Эксперименты по прокатке монокристаллов в разных исходных ориентациях свидетельствуют о различии формирующихся в них субструктур [4]. Наконец, существование текстур рекристаллизации, отличающихся от текстуры прокатки того же материала, говорит о том, что зерна прокатанного листа в результате деформации приобретают разные энергии остаточных искажений кристаллической решетки. Поэтому вероятности зарождения и роста новых рекристаллизованных зерен в областях локализации остаточных искажений решетки также различны [5, 6].

Построенные полюсные фигуры (П $\Phi$ ) деформации решетки наглядно характеризуют неоднородность поля упругих микронапряжений в исследуемом образце, но почти ничего не говорят о его субструктурной неоднородности и о распределении микронапряжений в зернах с разными ориентациями [7 – 10]. Поэтому не случайно, что до недавнего времени какой-либо определенной систематической корреляции между обычными текстурными ПФ и ПФ деформации решетки не отмечали [11].

С развитием дифрактометрической техники благодаря применению позиционно-чувствительных детекторов стало возможным непосредственное измерение профиля рентгеновской линии в процессе съемки прямой текстурной ППФ [12, 13]. Однако гарантировать успешность построения обобщенной прямой полюсной фигуры (ОППФ) было невозможно, поскольку не учитывалось искажение профиля рентгеновской линии вследствие дефокусировки при текстурной съемке [14 – 19].

Цель работы — разработка метода построения ОППФ для исследования субструктурной неоднородности текстурированных металлических материалов.

### Метод ОППФ

Стандартная рентгеновская дифрактометрическая методика, повсеместно используемая для оценки структурного состояния деформированных и/или отожженных металлических поликристаллов по профилю рентгеновской линии [23], не учитывает существования в них текстуры и связанной с ней субструктурной неоднородности. Вместе с тем регистрируемый профиль рентгеновской линии характеризует состояние кристаллической решетки только в тех зернах исследуемого образца, в которых нормали к отражающим кристаллографическим плоскостям совпадают с биссектрисой угла между падающим и регистри-



**Рис. 1.** Геометрия дифрактометрической записи профиля рентгеновской линии при стандартном (*a*) и модифицированном (дефокусированное положение образца) (*б*) вариантах съемки; ΠΠΦ(0001), α-Zr (*в*)

**Fig. 1.** Geometry of diffractometric registration of X-ray line profile: a — standard; b — modified mode (defocused sample position); c — PF(0001), a-Zr

руемым лучами [24, 25]. Методика записи профиля рентгеновской линии [26] предусматривает такую геометрию съемки, при которой с биссектрисой указанного угла совпадает нормаль к поверхности образца. Но тогда в случае съемки прокатанного листа регистрируемый профиль рентгеновской линии (*hkl*) характеризует состояние решетки вдоль нормалей  $\langle hkl \rangle$  в тех зернах, у которых плоскости {*hkl*} параллельны поверхности образца. Таким образом, получаемые в результате данные относятся только к зернам с определенной кристаллографической ориентацией. Поэтому субструктура металлических материалов с развитой текстурой деформации не может быть адекватно описана на основе стандартной рентгеновской методики, которая требует модификации, учитывающей субструктурную неоднородность материала.

В частности, если в листе Zr, имеющем ГПУрешетку (рис. 1), зерна одной из текстурных компонент имеют плоскость прокатки (0001), то профиль рентгеновской линии (0004) характеризует состояние решетки в зернах этой текстурной компоненты вдоль нормали к поверхности листа, с которой в данном случае совпадают оси (0001). Но если исследуют состояние кристаллической решетки вдоль оси (0001) в зернах, у которых плоскость (0001) отклонена на угол  $\psi$  от той же плоскости в зернах первой текстурной компоненты, то следует так повернуть (или наклонить) образец, чтобы ось (0001) совместилась с биссектрисой угла между падающим  $S_0$  и регистрируемым S лучами.

Модификация стандартной методики рентгеновской съемки сопряжена с нарушением условия фокусировки и требует введения поправки на дефокусировку, если угол наклона образца ψ достаточно велик. Профили рентгеновских линий (0004), записанные при стандартном и модифицированном вариантах съемки, характеризуют субструктурное состояние зерен, отмеченных буквами *A* и *B* на ПФ (0001) (см. рис. 1). Угловое расстояние между точками *A* и *B* равно  $\psi$  — углу отклонения образца от фокусирующего положения при переходе от стандартной к модифицированной геометрии записи рентгеновской линии.

Цель метода ОППФ — построение распределения характеристик субструктуры (называемых в зависимости от контекста остаточными деформационными эффектами, деформационным упрочнением, наклепом и др.) в зернах металлических материалов с развитой кристаллографической текстурой в зависимости от ориентации этих зерен. При этом под субструктурой зерна понимают его внутреннюю структуру, определяющую особенности рентгеновской дифракции.

Метод текстурных полюсных фигур (ПП $\Phi$ ) включает регистрацию рентгеновских дифракционных отражений от зерен исследуемого образца со всеми кристаллографическими ориентациями, входящими в его текстуру. Однако при съемке и построении ППФ используют только интенсивности I<sub>hkl</sub> регистрируемого рентгеновского отражения, пропорциональные (при учете эффекта дефокусировки) доле зерен с соответствующей ориентацией в текстуре образца. Поэтому оценить субструктурное состояние этих зерен на основе ППФ невозможно. Исследовать субструктуру зерен с той или иной ориентацией можно, если при рентгеновской съемке текстуры при каждом положении образца на гониометре дифрактометра (ψ, ф) регистрировать профиль рентгеновской линии и определять его угловую полуширину  $\beta_{hkl}$  и угловое положение  $2\theta_{hkl}$ .

Принцип предлагаемого метода изучения распределения деформационных эффектов в текстурованных металлических поликристаллах состоит в построении ПФ, на которой (в отличие от обычной ППФ) каждой паре угловых координат (ψ, φ) соответствует не регистрируемая интенсивность I рентгеновской линии (hkl), а величина истинной полуширины β этой рентгеновской линии и ее угловое положение 20. Полученные таким образом обобщенные полюсные фигуры обозначим ОППФ  $\beta_{hkl}$  и ОППФ  $2\theta_{hkl}$ . По сути, обычную ППФ можно рассматривать как ОППФ *I<sub>hkl</sub>*, когда в результате нормировки интенсивности рентгеновского рассеяния заменяют величинами полюсной плотности Р. (На представленных далее диаграммах взаимной корреляции ОПП $\Phi$   $\beta_{hkl}$  и ОПП $\Phi$   $2\theta_{hkl}$  с ПП $\Phi$  {hkl} по оси абсцисс отложены именно величины полюсной плотности  $P_{hkl}$ .)

ОППФ могут быть построены не только для непосредственно измеряемых дифракционных параметров, но и для расчетных параметров субструктуры исследуемого образца. К их числу относятся: искаженность кристаллической решетки отражающих зерен  $\Delta d/d$  (d — межплоскостное расстояние в решетке); размер блоков когерентного рассеяния D; плотность дислокаций  $\rho$  и др.

Угловая полуширина линии  $\beta_{hkl}$  служит мерой искаженности кристаллической решетки  $\Delta d/d_{hkl}$  вдоль нормали к отражающим плоскостям  $\{hkl\}$  и зависит от содержания в ней дислокаций и размера блоков когерентного рассеяния *D*<sub>*hkl</sub> — элементарных фрагментов совершенной*</sub> решетки [24, 25]. Кроме того,  $\beta_{hkl}$  зависит также от содержания в отражающих зернах дефектов упаковки. Что касается углового положения рентгеновской линии  $2\theta_{hkl}$ , то оно через соотношение Вульфа – Брэгга [23] связано с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$  для отражающих кристаллографических плоскостей {*hkl*}. Полагая, что химический состав исследуемого поликристалла в первом приближении однороден, колебания межплоскостного расстояния при переходе от зерен одной ориентации к зернам другой ориентации следует рассматривать как результат упругой деформации кристаллической решетки, в том числе вследствие ее насыщения дефектами при пластической деформации поликристалла. Определение углового положения линии  $2\theta_{hkl}$  в зернах всех ориентаций, представленных на текстурной ПФ, позволяет выявить распределение микродеформации в анализируемом образце.

Отметим, что при каждом положении исследуемого образца измеряемые  $I_{hkl}$ ,  $\beta_{hkl}$  и  $2\theta_{hkl}$  характеризуют суммарный профиль дифракционной линии всей совокупности зерен с одной и той же кристаллографической ориентацией, локализованных в пределах облучаемого участка. Хотя существуют и широко используются методы разделения вкладов различных факторов в уширение рентгеновской линии, для описания распределения остаточных деформационных эффектов целесообразнее применять непосредственно измеряемую величину  $\beta_{hkl}$ , не пересчитывая ее в те или иные физические характеристики изучаемого объекта.

Для построения ОППФ использовали текстурный рентгеновский дифрактометр с позиционно-чувствительным детектором (для регистрации профиля рентгеновской линии в каждом из последовательных положений образца в процессе съемки его текстуры) и/или возможностью θ-сканирования (для дополнительного усиления регистрируемой интенсивности рентгеновского рассеяния за счет суммирования показаний различных каналов детектора).

С помощью программного обеспечения проводили: 1) обработку профиля регистрируемой рентгеновской линии с определением ее угловой полуширины и углового положения; 2) поиск оптимальной аппроксимирующей функции путем варьирования параметров профиля линии до достижения минимальной разницы между экспериментально измеренным профилем и моделируемым [18]; 3) вычисление истинных полуширин рентгеновских линий с учетом дефокусировки на основе результатов съемки эталонных образцов с совершенной структурой [19–20]; 4) построение ОППФ на стереографической проекции.

При дифрактометрической съемке текстуры нарушается геометрия фокусировки образца по Брэггу – Брентано [26 – 28]. Поверхность образца с увеличением угла его наклона  $\psi$  все больше отклоняется от фокусирующей окружности, что приводит к падению интенсивности регистрируемого отражения  $I_{hkl}$ . Чтобы это учесть, обычно проводят съемку бестекстурного эталона. Если при каждом положении образца в процессе съемки его ППФ {hkl} регистрировать также профиль рентгеновской линии (hkl), то этот профиль будет претерпевать уширение при увеличении угла наклона  $\psi$ .

Автоматизированный алгоритм съемки и построения ОППФ предусматривал [2, 15]: сглаживание профиля линии; определение уровня фона; разделение дублета линий Ка<sub>1</sub> и Ка<sub>2</sub>; построение системы поправок, включающей величины инструментального уширения линии в зависимости от ее угла Брэгга – Вульфа и угла наклона образца (причем, поправки находили в результате съемки отожженного эталона с поглощающей способностью, близкой к поглощающей способности исследуемого образца); выбор аппроксимирующей функции и последующую итерационную процедуру до достижения минимального различия между измеренной и вычисляемой интегральными интенсивностями линии; нахождение угловой полуширины измеренной линии; вычисление истинного физического уширения линии; построение ОППФ  $\beta_{hkl}$  и ОППФ  $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ .

Программное обеспечение для анализа субструктурной неоднородности материала по ОППФ разрабатывали в среде Visual Fortran. Программу GPF (Generalized Pole Figure) использовали для обработки рентгеновских данных в целях построения ОППФ, представляющих собой распределения полюсной плотности, полуширины рентгеновских отражений и микродеформаций на стереографической проекции. В качестве исходных данных выступали фрагменты дифракционных спектров с интенсивностями рентгеновских отражений определенного типа (*hkl*), последовательно записанные для различных положений образца по углу его наклона и поворота.

Сначала с помощью программы рассчитывали параметры аппроксимации рентгеновской линии по модели псевдо-Фойгта для всех положений образца. Получаемые результаты содержали углы наклона и поворота образца, положение максимума рентгеновской линии, ее максимальную интенсивность и полуширину. Затем осуществляли корректировку данных по дефокусировочным коэффициентам, полученным для эталона, расчет полюсной плотности, истинного физического уширения и микродеформаций [15, 19, 20 – 25].

# Расчет истинной полуширины рентгеновской линии

Сглаженный профиль дифракционной линии аппроксимировали функцией псевдо-Фойгта:

$$f_{\Pi\Phi}(x) = \eta f_{\Gamma}(x) + (1 - \eta) f_{K}(x), \ x = 2\theta - 2\theta_{\max}, \ (1)$$

где

$$f_{\Gamma}(x) = \exp[-4 \ln 2(x/B)^2],$$
  
$$f_{\rm K}(x) = 1/(1 + 4(x/B)^2) - (2)$$

функции Гаусса и Коши; *х* — угловое расстояние от вершины профиля линии 20<sub>max</sub> (20<sub>max</sub>, *B* — положение и ширина дифракционной линии на половине ее высоты).

Дублетную структуру  $K\alpha$ -линии учитывали при суперпозиции двух идентичных профилей псевдо-Фойгта  $f_{\alpha 1}(x)$  и  $f_{\alpha 2}(x - \Delta x)$ , первый из которых выше второго в два раза. Тогда конечный вид модельной аппроксимирующей функции следующий:

$$f_{\rm mog}(x) = A f_{a1}(x) + 0.5 A f_{a1}(x - \Delta x), \tag{3}$$

где коэффициент A соответствует максимальной интенсивности  $\alpha_1$ -линии;  $\Delta x$  — угловое расстояние между линиями  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ .

Модельная функция  $f_{\text{мод}}$  содержит свободные параметры  $A, 2\theta_{\text{max}}, B$  и  $\eta$ , которые определяются условием минимизации

$$\int [f_{\text{мод}}(x) - f_{\text{эксп}}(x)]^2 \,\mathrm{d}x = \min, \tag{4}$$

где  $f_{\operatorname{эксп}}(x)$  — экспериментальный профиль линии, удовлетворяющий условию минимизации в результате применения процедуры подгонки.

Поиск оптимальной аппроксимирующей функции  $f_{\text{мод}}$  реализовывали с помощью процедуры подгонки [2, 3, 15], включающей компьютерное варьирование максимальной интенсивности, полуширины, углового положения линии и η-параметра до достижения минимальной ошибки. Ошибка подгонки зависит от координат  $\psi$  и  $\phi$  на П $\Phi$  и описывается П $\Phi$  этой ошибки. В нашем случае она менялась от 2 – 3 % в текстурных максимумах до 30 % в текстурных минимумах. Физическая ширина профиля рентгеновской линии зависит от типа аппроксимирующих функций. Экспериментально определяемый профиль линии  $f_{\text{эксп}}(x)$  — свертка функций физического  $f_{\text{физ}}(x)$  и инструментального  $f_{\text{инстр}}(x)$  профилей линии:

$$f_{\rm эксп}(x) = \int f_{\rm dus}(x) f_{\rm uncrp}(x-y) dy.$$
 (5)

Соответственно, ширина *В* измеренного профиля  $f_{_{3\mathrm{KCI}}}(x)$  зависит от ширин  $\beta$  и *b* физического  $f_{_{\phi\mu3}}(x)$  и инструментального  $f_{_{инстр}}(x)$  профилей.

Величина  $\beta$  определяется искаженностью кристаллической решетки отражающих зерен и размером блоков когерентного рассеяния, b — такими факторами, как расходимость рентгеновского пучка, угол наклона образца, поглощение в нем рентгеновского излучения и неоднородность длины волны используемого излучения. В случаях аппроксимирующих функций Гаусса и Коши угловые полуширины профилей B, b и  $\beta$  связаны друг с другом простыми соотношениями:

$$β^2 = B^2 - b^2$$
 (Γaycc) и  $β = B - b$  (Коши). (6)

Если для аппроксимации используют функцию псевдо-Фойгта, то физическое уширение

$$\beta = \sqrt{\sqrt{B^2 - b^2}} (B - b). \tag{7}$$

Для расчета параметра η, задающего соотношение между функциями Гаусса и Коши, при нахождении истинного физического уширения линии β можно использовать линейную интерполяцию в следующей форме:

$$\beta = \eta \sqrt{B^2 - b^2} + (1 - \eta)(B - b).$$
(8)

Инструментальное уширение  $b(\psi)$ , где  $\psi$  — угол наклона образца, можно найти с помощью стандартного отожженного эталона, рентгеновские линии которого почти свободны от физического уширения. Правильный выбор эталонного образца — ключевой момент при построении истинной ОППФ  $\beta$ . Отметим, что при съемке стандартного образца необходимо сохранять достаточно высокую интегральную интенсивность рентгеновской линии вплоть до предельных углов наклона (в этом случае обеспечивается нужная точность определения инструментального уширения).

### Обсуждение результатов

На рис. 2 – 4 представлены ОППФ для прокатанных металлических материалов и диаграммы их взаимной корреляции (ДК) (ОППФ имеют угловой радиус 70°).



Рис. 2. ОППФ фольги Nb (холодная прокатка,  $\varepsilon = 50 \%$ ) и диаграммы их взаимной корреляции:  $a = \Pi\Pi\Phi\{001\}; \delta = O\Pi\Pi\Phi \beta_{002}; \delta = O\Pi\Pi\Phi 2\theta_{002}; z = ДК \Pi\Pi\Phi\{001\} = O\Pi\Pi\Phi \beta_{002}; \partial = ДК \Pi\Pi\Phi\{001\} = O\Pi\Pi\Phi 2\theta_{002}$ 

**Fig. 2.** GPF for Nb foil (cold rolling,  $\varepsilon = 50\%$ ) and diagrams of their mutual correlation (CD): *a* — PF{001}; *b* — GPF  $\beta_{002}$ ; *c* — GPF 2 $\theta_{002}$ ; *d* — CD PF{001} – GPF  $\beta_{002}$ ; *e* — CD PF{001} – GPF 2 $\theta_{002}$ 

Видно, что полученные распределения носят закономерный характер. В случае ОППФ  $\beta$  закономерность состоит в том, что ее максимумы совпадают с текстурными минимумами, а минимумы — с текстурными максимумами. Это подтверждают диаграммы взаимной корреляции между ППФ {*hkl*} и ОППФ  $\beta_{hkl}$ , на которых нанесены точки ППФ таким образом, что их абсциссы равны величинам полюсной плотности  $P(\Psi_i, \Phi_j)$  на ППФ {*hkl*}, а ординаты — истинной угловой полуширине рентгеновских линий  $\beta_{hkl}(\Psi_i, \Phi_j)$  в тех же точках стереографической проекции.

Для фольги Nb с кристаллической решеткой ОЦК и прокатанного сплава Zr – 1 % Nb с кристаллической решеткой ГПУ распределения точек на диаграммах корреляции формируют кривые, восходящие ветви которых располагаются в пределах текстурных минимумов, а нисходящие — в пределах текстурных максимумов. Следовательно, зерна, находящиеся в пределах текстурных максимумов, характеризуются минимальной угловой полушириной рентгеновских линий, т.е. минимальной искаженностью кристаллической решетки и раздробленностью ее фрагментов. По мере приближения к текстурным минимумам оба эти параметра субструктуры зерна усиливаются.



**Рис. 3.** ОППФ листа Сu (холодная прокатка,  $\varepsilon = 30 \%$ ) и диаграммы их корреляции:  $a - \Pi\Pi\Phi\{001\}; \delta - O\Pi\Pi\Phi$  $\beta_{002}; s - O\Pi\Pi\Phi 2\theta_{002}; z - ДК \Pi\Pi\Phi\{001\} - O\Pi\Pi\Phi \beta_{002};$  $\partial - ДК \Pi\Pi\Phi\{001\} - O\Pi\Pi\Phi 2\theta_{002}$ 

**Fig. 3.** GPF for Cu sheet (cold rolling,  $\varepsilon = 30\%$ ) and diagrams of their mutual correlation (CD):  $a - PF\{001\}$ ;  $b - GPF \beta_{002}$ ;  $c - GPF 2\theta_{002}$ ;  $d - CD PF\{001\} - GPF \beta_{002}$ ;  $e - CD PF\{001\} - GPF 2\theta_{002}$ 

Наименее регулярный характер распределения β<sub>002</sub> для листа меди обусловлен относительной легкостью протекания процессов возврата, сопряженных с совершенствованием ее кристаллической решетки (ГЦК) и снижением угловой полуширины рентгеновских отражений.

Угловая полуширина рентгеновской линии β, как и ее угловое положение 2θ, — непосредственно измеряемые дифракционные параметры. К их числу относятся и некоторые другие, которые могут быть определены без использования теоретических моделей, связывающих измеряемые дифракционные параметры с параметрами структуры или субструктуры исследуемого образца. Например, флуктуации регистрируемой интенсивности при поступательном движении образца вдоль тех или иных направлений позволяют оценить размер зерен определенных ориентаций, а особенности изменения текстуры в результате малой деформации — отличить двойникование от скольжения.

В то же время использование теоретических моделей на основе измеренных дифракционных параметров дает возможность рассчитать многие важные субструктурные параметры материала. Так, в соответствии с моделью Гриффитса [26] применительно к изделиям из сплавов на основе



Рис. 4. ОППФ сплава Zr – 1 % Nb (холодная поперечная прокатка,  $\varepsilon = 57$  %) и диаграммы их взаимной корреляции: *а* — ППФ(0001); *б* — ОППФ  $\beta_{0004}$ ; *в* — ОППФ  $2\theta_{0004}$ ; *г* — ДК ППФ{0001} – ОППФ  $\beta_{0004}$ ; *д* — ДК ППФ{001} – ОППФ  $2\theta_{0004}$ 

**Fig. 4.** GPF for Zr — 1% Nb alloy (cold transversal rolling,  $\varepsilon = 57\%$ ) and diagrams of their mutual correlation (CD): *a* — PF(0001); *b* — GPF  $\beta_{0004}$ ; *c* — GPF  $2\theta_{0004}$ ; *d* — CD PF{0001} – GPF  $\beta_{0004}$ ; *e* — CD PF{001} – GPF  $2\theta_{0004}$ 

Zr по угловым полуширинам рентгеновских линий можно оценить плотность дислокаций с различными векторами Бюргерса в отражающих зернах.

На рис. 5 представлена ОППФ р<sub>с</sub> в трубной заготовке из сплава Zr — 1 % Nb (а — фаза, р<sub>с</sub> плотность дислокаций с-типа с вектором Бюргерса вдоль [0001]). Области стереографической проекции, которым отвечает пониженная плотность с-дислокаций, совпадают с текстурными максимумами. Это объясняет характер изменения измеряемой полуширины рентгеновских линий β<sub>hkl</sub> и рассчитываемой плотности дислокаций р. в зависимости от полюсной плотности. В процессе пластической деформации зерна металла переориентируются, стремясь к устойчивым положениям, при которых в зерне действуют симметричные системы скольжения. Каждая из них вызывает взаимно компенсирующиеся повороты кристаллической решетки деформируемого зерна. Однако так деформация может развиваться только в зернах с относительно совершенной решеткой (с невысоким уровнем искаженности). В противном случае симметричное скольжение по нескольким плоскостям оказывается невозможным, и зерно при деформации не



**Рис. 5.** ОППФ сплава Zr – 1 % Nb (трубная заготовка  $\emptyset$ 20 мм,  $\varepsilon = 65$  %): *а* — ППФ(0001); *б* — ОППФ  $\rho_c$  (единицы плотности дислокаций —  $10^{14}$  м<sup>-2</sup>)

Fig. 5. GPF for Zr – 1% Nb alloy (tubular billet  $\emptyset$ 20 mm,  $\epsilon$  = 65%): *a* — PF(0001); *b* — GPF  $\rho_c$  (dislocation density units — 10<sup>14</sup> m<sup>-2</sup>)

достигнет устойчивой ориентации (или отклонится от нее при увеличении степени деформации).

Что касается ОППФ 20 для исследуемых прокатанных материалов, то закономерный характер распределений выражается в их симметрии относительно некоторого среднего уровня, соответствующего величине 20, для недеформированного материала, в котором отсутствует кристаллографическая текстура. Подобная симметрия означает, что в деформированном образце всегда присутствуют зерна, кристаллическая решетка которых или растянута ( $\Delta d > 0$ ), или сжата ( $\Delta d < 0$ ) относительно исходного уровня  $d_0$ , когда  $2\theta > 2\theta_0$  или  $2\theta < 2\theta_0$  соответственно. Причем в первом приближении каждому зерну, решетка которого растянута на  $+\Delta d$ , отвечает зерно, решетка которого сжата на  $-\Delta d$ . В этом случае в деформированном металле реализуется равновесие растягивающих и сжимающих упругих напряжений. Зонам упругого растяжения решетки отвечают зерна, которым отвечают точки, расположенные в нижней части ОППФ 20, тогда как зонам упругого сжатия решетки — зерна, которым отвечают точки в верхней части ΟΠΠΦ 2θ.

Предположение о том, что повышенная полуширина рентгеновской линии в пределах текстурного минимума может быть обусловлена большой ошибкой ее измерения при малой интенсивности этой линии, оказывается несостоятельным при учете распределения ошибки аппроксимации, которая составляет 2-3% в текстурных максимумах и 15-20% в текстурных минимумах. Поскольку полуширины рентгеновских линий в текстурных максимумах и минимумах отличаются в 3-5 раз, ошибки их аппроксимации не могут перекрыть их различия, отражающие истинную тенденцию.

Отметим, что приведенные ОППФ построены при использовании эталонного образца, полученного спеканием «таблетки» из прессованного молибденового порошка. Режим прессования исключал пластическую деформацию отдельных частиц, а режим спекания ограничивал развитие роста зерен. «Таблетка» включала эталоны двух типов: 1) бестекстурный (требующийся обычно для корректировки ППФ); 2) отожженный (характеризующийся пренебрежимо малой величиной физического уширения рентгеновских линий, требующийся для корректировки ОППФ β) [5, 6, 27 – 30].

### Заключение

Таким образом, предложенный рентгеновский дифрактометрический метод ОППФ, включающий рентгеновскую съемку текстуры и регистрацию профиля рентгеновской линии при каждом последовательном положении исследуемого образца в текстурной приставке, позволяет исследовать субструктурные неоднородности текстурованных металлических изделий. Получаемое распределение на стереографической проекции измеряемых параметров профиля одного и того же рентгеновского отражения от зерен с разными кристаллографическими ориентациями или вычисляемых по ним параметров субструктуры этих зерен можно с успехом использовать при расчетах истинной полуширины рентгеновской линии. Метод показал свою эффективность для выявления закономерностей распределения зерен, находящихся в разных структурных состояниях, по их ориентациям.

### ЛИТЕРАТУРА

- Перлович Ю. А., Исаенкова М. Г. Рентгеновские методы изучения структуры объемных металлических наноматериалов / В кн.: Физика, технологии и применение наносистем и наноматериалов. — М.: НИЯУ МИФИ, 2012. С. 146 – 174.
- Исаенкова М. Г., Перлович Ю. А. Закономерности развития кристаллографической текстуры и субструктурной неоднородности в циркониевых сплавах при деформации и термообработке. — М.: НИЯУ МИФИ, 2014. — 528 с.
- Перлович Ю. А., Исаенкова М. Г. Структурная неоднородность текстурованных металлических материалов. — М.: НИЯУ МИФИ, 2015. — 396 с.
- Перлович Ю. А., Исаенкова М. Г., Фесенко В. А. Структурные и текстурные особенности прокатанных монокристаллов TiNi / В кн.: Перспективные материалы и технологии. Т. 2. — Витебск: ВГТУ, 2015. С. 124 – 144.
- Perlovich Yu., Isaenkova M. Development of texture and substructure inhomogeneity by recrystallization of rolled Zr-based alloys / In: Recrystallization. — Rijeka, Croatia. 2012. P. 1 – 22.
- Perlovich Yu., Isaenkova M. Recrystallization of rolled α-Zr single crystals / In: Recrystallization in Materials Processing. — Rijeka, Croatia. 2015. P. 101 – 124.
- Евстюхин А. И., Перлович Ю. А. Рентгеновский метод избирательного исследования зерен прокатанного материала, имеющих заданные кристаллографические ориентации / В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. — М.: Атомиздат, 1973. С. 32 – 38.

- Евстюхин А. И., Русаков А. А., Перлович Ю. А., Зайцев Е. В. Температурная зависимость процессов возврата в различно ориентированных зернах листового молибдена / В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. — М.: Атомиздат, 1973. С. 38 – 43.
- Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Иващенко Р. К., Перлович Ю. А., Рачек А. П., Фрезе Н. И. Структура, текстура и механические свойства деформированных сплавов молибдена. Киев: Наукова думка, 1983.
- Hoffmann J., Maurer G., Neff H., Macherauch E. A PSD-diffractometer for the determination of texture and lattice deformation pole figures / In: Experimental technique of texture analysis. — Deutsche Gesellschaft fur Metallkunde, Informationsgesellschaft Verlag, 1986. P. 409 – 418.
- Maurer G., Neff H., Scholtes B., Macherauch E. Texturund Gittereigendefor-mationszustande kaltgewalzter unlegierter Stahle / Z. Metallkunde. 1987. Vol. 78. P. 1 – 7.
- Barral M., Sprauel J., Lebrun J., Maeder G. X-ray macrostress determination and microstrain evaluation on a textured material / In: Experimental techniques of texture analysis. — Deutsche Gesellschaft für Metallkunde. Informationsgesellschaft Verlag, 1986. P. 419 – 428.
- Barral M., Lebrun J., Sprauel J., Maeder G. X-ray macrostress determination on textured material: use of the ODF for calculating the X-ray compliances / Metallurgical Transactions A. 1987. Vol. 18. P. 1229 – 1238.
- Wcislak L., Bunge H. Texture analysis with a position sensitive detector. — Gottingen: Cuvilier Verlag, 1996. — 215 p.
- Perlovich Yu., Bunge H., Isaenkova M. Inhomogeneous distribution of residual deformation effects in textured BCC metals / Textures and Microstructures. 1997. Vol. 29. N 3 4. P. 241 266.
- Perlovich Yu., Bunge H., Isaenkova M., Fesenko V. Equilibrium of elastic microstresses in textured metal materials / Textures and Microstructures. 1999. Vol. 33. N 3 – 4. P. 303 – 319.
- Perlovich Yu., Bunge H., Isaenkova M. Structure inhomogeneity of rolled textured niobium / Z. Metallkunde / Materials Research and Advanced Techniques. 2000. Vol. 91. N 2. P. 149 – 159.
- Perlovich Yu., Isaenkova M. Distribution of *c* and *a*-dislocations in tubes of Zr alloys / Metallurgical and Materials Transactions A. 2002. Vol. 33A. N 3. P. 867 – 874.
- Perlovich Yu., Bunge H., Isaenkova M. The fullest description of the structure of textured metal materials with generalized pole figures: The example of rolled Zr alloys / Materials Science Forum. 2001. Vol. 378 381. P. 180 185.
- Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977.
- Warren E. B. X-ray Diffraction. Addison-Weslry Publishing Company Inc. MA, 1969. — 382 p.
- Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. — М.: Наука, 1967. — 338 с.
- Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. — М.: Физматгиз, 1963. — 191 с.
- Powder Diffraction. Theory and Practice / Ed. by Dinnebier R., Billinge S. — RSC Publishing, 2008. — 582 p.
- Pecharsky V., Zavalij P. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. — Springer, 2008. — 741 p.
- Griffiths M., Winegar J., Mecke J., Holt R. Determination of dislocation densities in hexagonal close-packed metals using X-ray diffraction and transmission electron microscopy / Advances in X-Ray Analysis. 1992. Vol. 35. P. 593 – 599.
- Isaenkova M., Perlovich Yu., Fesenko V., Krymskaya O., Krapivka N., Soe San Thu. Regularities of recrystallization in rolled Zr single crystals and polycrystals / The Physics of Metals and Metallography. 2014. Vol. 115. Is. 8. P. 756 – 764.
- Isaenkova M., Perlovich Yu., Fesenko V., Krymskaya O., Dobrokhotov P. Practical applications of the method of generalized pole figures / IOP Conf. Series: Materials Science and

Engineering. 2015. Vol. 82. P. 012075. DOI: 10.1088/1757-899X/82/1/012075.

- Krymskaya O., Isaenkova M., Perlovich Yu. Determination of grain size for different texture components by statistical fluctuations of intensity registered in the course of texture measurement / Solid State Phenomena. 2010. Vol. 160. P. 135 – 140.
- Isaenkova M., Perlovich Yu., Krymskaya O. Recrystallization of BCC metals: distribution of strain hardening and texture formation / Materials Science Forum. 2013. Vol. 753. P. 534 – 537.

### REFERENCES

- Perlovich Yu. A., Isaenkova M. G. X-ray methods for structure study of volumerical metal nanomaterials / In: Physics, technologies and application of nanosystems and nanomaterials. — Moscow: Izd. NIYaU MIFI, 2012. P. 146 – 174 [in Russian].
- Isaenkova M. G., Perlovich Yu. A. Regularities of development of crystallographic texture and substructure inhomogeneity in Zr alloys under deformation and heat treatment. Moscow: Izd. NIYaU MIFI, 2014. — 528 p. [in Russian].
- Perlovich Yu. A., Isaenkova M. G. Structure inhomogeneity of textured materials. — Moscow: Izd. NIYaU MIFI, 2015. — 396 p. [in Russian].
- Perlovich Yu. A., Isaenkova M. G., Fesenko V. A. Structure and texture features of rolled TiNi single crystals / In: Perspective materials and technologies. Vol. 2. — Vitebsk: Izd. VGTU, 2015. P. 124 – 144 [in Russian].
- Perlovich Yu., Isaenkova M. Development of texture and substructure inhomogeneity by recrystallization of rolled Zrbased alloys / In: Recrystallization. — Rijeka, Croatia. 2012. P. 1 – 22.
- Perlovich Yu., Isaenkova M. Recrystallization of rolled α-Zr single crystals / In: Recrystallization in Materials Processing. — Rijeka, Croatia. 2015. P. 101 – 124.
- Evstyukhin A. I., Perlovich Yu. A. X-ray method for selective study of grains in rolled material with given crystallographic orientations / In: Metallurgy and metal science of pure metals. — Moscow: Atomizdat, 1973. P. 32 – 38 [in Russian].
- Evstyukhin A. I., Rusakov A. A., Perlovich Yu. A., Zaitsev E. V. The temperature dependence of recovery processes in differently oriented grains of sheet Mo / In: Metallurgy and metal science of pure metals. — Moscow: Atomizdat, 1973. P. 38 – 43 [in Russian].
- Trefilov V. I., Milman Yu. V., Ivashchenko R. K., Perlovich Yu. A., Rachek A. P., Freze N. I. Structure, texture and mechanical properties of deformed Mo alloys. — Kiev: Naukova Dumka, 1983 [in Russian].
- Hoffmann J., Maurer G., Neff H., Macherauch E. A PSD-diffractometer for the determination of texture and lattice deformation pole figures / In: Experimental technique of texture analysis. — Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Informationsgesellschaft Verlag, 1986. P. 409 – 418.
- Maurer G., Neff H., Scholtes B., Macherauch E. Texturund Gittereigendefor-mationszustande kaltgewalzter unlegierter Stahle / Z. Metallkunde. 1987. Vol. 78. P 1 – 7.
- Barral M., Sprauel J., Lebrun J., Maeder G. X-ray macrostress determination and microstrain evaluation on a textured material / In: Experimental techniques of texture analysis. — Deutsche Gesellschaft für Metallkunde. Informationsgesellschaft Verlag, 1986. P. 419 – 428.

- Barral M., Lebrun J., Sprauel J., Maeder G. X-ray macrostress determination on textured material: use of the ODF for calculating the X-ray compliances / Metallurgical Transactions A. 1987. Vol. 18. P. 1229 – 1238.
- 14. Weislak L., Bunge H. Texture analysis with a position sensitive detector. — Gottingen: Cuvilier Verlag, 1996. — 215 p.
- Perlovich Yu., Bunge H., Isaenkova M. Inhomogeneous distribution of residual deformation effects in textured BCC metals / Textures and Microstructures. 1997. Vol. 29. N 3 – 4. P. 241 – 266.
- Perlovich Yu., Bunge H., Isaenkova M., Fesenko V. Equilibrium of elastic microstresses in textured metal materials / Textures and Microstructures. 1999. Vol. 33. N 3 – 4. P. 303 – 319.
- Perlovich Yu., Bunge H., Isaenkova M. Structure inhomogeneity of rolled textured niobium / Z. Metallkunde / Materials Research and Advanced Techniques. 2000. Vol. 91. N 2. P. 149 – 159.
- Perlovich Yu., Isaenkova M. Distribution of *c* and *a*-dislocations in tubes of Zr alloys / Metallurgical and Materials Transactions A. 2002. Vol. 33A. N 3. P. 867 – 874.
- Perlovich Yu., Bunge H., Isaenkova M. The fullest description of the structure of textured metal materials with generalized pole figures: The example of rolled Zr alloys / Materials Science Forum. 2001. Vol. 378 381. P. 180 185.
- Rusakov A. A. Rentgenography of metals. Moscow: Atomizdat, 1977 [in Russian].
- Warren E. B. X-ray Diffraction. Addison-Weslry Publishing Company Inc. MA, 1969. — 382 p.
- Krivoglaz M. A. Theory of scattering of X-rays and thermal neutrons by real crystals. — Moscow: Nauka, 1967. — 338 p. [in Russian].
- Kheiker D. M., Zevin L. S. X-ray diffractometry. Moscow: Fizmatgiz, 1963. — 191 p. [in Russian].
- Powder Diffraction. Theory and Practice / Ed. by Dinnebier R., Billinge S. — RSC Publishing, 2008. — 582 p.
- Pecharsky V., Zavalij P. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. — Springer, 2008. — 741 p.
- Griffiths M., Winegar J., Mecke J., Holt R. Determination of dislocation densities in hexagonal close-packed metals using X-ray diffraction and transmission electron microscopy / Advances in X-Ray Analysis. 1992. Vol. 35. P. 593 – 599.
- Isaenkova M., Perlovich Yu., Fesenko V., Krymskaya O., Krapivka N., Soe San Thu. Regularities of recrystallization in rolled Zr single crystals and polycrystals / The Physics of Metals and Metallography. 2014. Vol. 115. Is. 8. P. 756 – 764.
- Isaenkova M., Perlovich Yu., Fesenko V., Krymskaya O., Dobrokhotov P. Practical applications of the method of generalized pole figures / IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 82. P. 012075. DOI: 10.1088/1757-899X/ 82/1/012075.
- Krymskaya O., Isaenkova M., Perlovich Yu. Determination of grain size for different texture components by statistical fluctuations of intensity registered in the course of texture measurement / Solid State Phenomena. 2010. Vol. 160. P. 135 – 140.
- Isaenkova M., Perlovich Yu., Krymskaya O. Recrystallization of BCC metals: distribution of strain hardening and texture formation / Materials Science Forum. 2013. Vol. 753. P. 534 537.

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-31-36

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ МАГНИТНЫМ МЕТОДОМ

# © Виталий Фёдорович Новиков<sup>1</sup>, Камиль Рахимчанович Муратов<sup>1\*</sup>, Роман Александрович Соколов<sup>1</sup>, Валерий Петрович Устинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Тюменский индустриальный университет, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38; \*e-mail: muratows@mail.ru
 <sup>2</sup> Газпром добыча Ноябрьск, Губкинский ГПЗ, Россия, 629830, Ямало-Ненецкий АО, г. Губкинский, пос. Промышленная зона.

Статья поступила 1 ноября 2019 г. Поступила после доработки 20 марта 2020 г. Принята к публикации 25 марта 2020 г.

Влияние термообработки на скорость коррозии образцов высокоуглеродистых сталей (максимальная коррозионная убыль наблюдается при температуре отпуска 400 °C) основано на возникновении микрогальванических пар между фазовыми составляющими материала. Микрогальванические пары в процессе термообработки перераспределяются, что меняет условия протекания гальванических токов. В свою очередь структурно-фазовый состав обуславливает магнитные свойства сталей и определяет связь их магнитных характеристик с коррозионной активностью. Цель работы — разработка метода контроля скорости коррозии по изменению магнитных характеристик. Установлено, что существует тесная взаимосвязь между коэрцитивной силой и электрохимическим потенциалом (относительно хлорсеребряного электрода) — показателем коррозионной активности. На примере трубопровода из стали 09Г2С, вдоль которого изменение коэрцитивной силы достигало 25%, показано, что риск развития макрогальванических пар достаточно высок. Предложен экспресс-метод выявления коррозионно опасных зон изделий путем сканирования магнитных параметров материала. В качестве решения проблемы неоднозначности связи коррозионной активности и магнитных параметров использовали многопараметровый подход. Гармоническим разложением петель магнитного гистерезиса образцов стали 45Х получили ряд нечетных гармоник, некоторые из которых слабо коррелировали с коррозионной убылью. Вместе с тем комплексы из нескольких гармоник коррелировали с ней уже в значительно большей степени. Полученные результаты могут быть использованы при технической диагностике и прогнозировании коррозионной активности стальных конструкций до начала их эксплуатации.

**Ключевые слова:** коэрцитивная сила; релаксационная магнитная восприимчивость; скорость коррозии; прогнозирование; закалка; отпуск после закалки; гальваническая коррозионная пара; Фурье-преобразование; методы технической диагностики.

# DETERMINATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF LOW ALLOYED STEELS BY MAGNETIC METHOD

### © Vitaly F. Novikov<sup>1</sup>, Kamil R. Muratov<sup>1\*</sup>, Roman A. Sokolov<sup>1</sup>, Valery P. Ustinov<sup>2</sup>

Tyumen Industrial University, 38, Volodarskogo ul., Tyumen, 625000, Russia; \*e-mail: muratows@mail.ru
 Gazprom dobycha Noyabrsk LLC, pos. Promyshlennaya zona, Gubkinsky, Yamalo-Nenetsky AO, 629830, Russia.

Received November 1, 2019. Revised March 20, 2020. Accepted March 25, 2020.

An innovative method of measuring and control of the steel corrosion rate by changing magnetic characteristics is developed. The impact of heat treatment on the corrosion rate of the samples of high-carbon steels (maximum corrosion loss is observed at a tempering temperature of 400°C) is attributed to the appearance of micro-galvanic pairs (MGP) between the phase components of the material. MGP undergo redistribution under heat treatment thus changing conditions of the galvanic current flow. The structural phase composition, in turn, determines the magnetic properties of steel and correlation between the magnetic properties and corrosiveness. The goal of the study is demonstration of the possibility and expediency of using the magnetic parameters of steel for determination of the steel corrosion rate. A close correlation dependence is observed between the coercive force and the electrochemical potential (relative to the silver chloride electrode) which are direct indicators of the corrosiveness. Case study of a pipeline made of 09G2S steel along which change in the coercive force attained 25% revealed rather high risk of developing micro-galvanic pairs. A rapid method of scanning magnetic parameters is proposed to detect potentially corrosive zones. A multi-parameter approach can be used to solve the problem of the ambiguity of the relationship between the corrosiveness and magnetic parameters. Harmonic decomposition of magnetic hysteresis loops of 45Kh steel samples is used to obtain a number of odd harmonics. Some of them weakly correlate with the corrosion loss, whereas complexes of several harmonics correlate to a greater extent. The results can be used in technical diagnostics and prediction of the corrosion activity of steel structures before their operation. The results can be used in technical diagnostics and forecasting of the corrosiveness of steel structures prior to their operation.

**Keywords:** coercivity; relaxation magnetic susceptibility; corrosion rate; forecasting, hardening; tempering after hardening; galvanic corrosion pair; Fourier transform; methods of technical diagnostics.

### Введение

Процессы коррозионного разрушения протекают на поверхности металла крайне неравномерно. В практике эксплуатации стальных вертикальных резервуаров нередки случаи, когда через некоторое время (менее расчетного периода эксплуатации) резервуар оказывается полупустым, а вокруг места его установки наблюдается разлив нефтепродукта [1, 2]. Причиной подобной ситуации может быть сквозная коррозия, возникающая в стальных листах. Вместе с тем контроль металла позволяет уменьшить число подобных опасных случаев.

Основные методы контроля коррозионных свойств стали — гравиметрический, металлографический, методы определения электрохимического потенциала и др. [3, 4], как правило, требуют значительных временных затрат и характеризуются существенными погрешностями (например, метод определения электрохимического потенциала). Использование косвенных параметров, дающих возможность оперативного неразрушающего контроля склонности металла к коррозии в конкретной коррозионной среде, представляется более перспективным [5, 6].

Цель работы — контроль скорости коррозии стали с использованием магнитных характеристик материала (коэрцитивной силы, релаксационной магнитной восприимчивости и магнитной петли гистерезиса).

### Влияние структурного состояния стали на коррозионную активность и магнитные характеристики

Известно, что скорость коррозии закаленной высокоуглеродистой стали зависит от температуры отпуска, которая влияет на структуру материала [3]. Так, коррозионная потеря массы стального образца, отпущенного при 400 °С, в шесть раз больше, чем образцов, отпущенных при температурах ниже 200 и выше 600 °С. Причина — микрогальваническая коррозия, обусловленная различием электрохимических свойств фазовых составляющих стали, которые в свою очередь в процессе отпуска трансформируются [7, 8].

Структура закаленной углеродистой стали состоит из мартенсита и остаточного аустенита.

Отпуск при низких температурах ведет к превращению аустенита в мартенсит отпуска и затем к разрушению мартенсита с формированием карбидной фазы. При среднем отпуске (300 – 450 °C) полностью завершается процесс выделения углерода из пересыщенного твердого раствора и мартенсит превращается в феррит. Карбид Fe<sub>2</sub>C преобразуется в цементит Fe<sub>3</sub>C. При этом образуется двухфазная структура (троостит отпуска), состоящая из феррита, в котором равномерно распределены мельчайшие частицы цементита. Эта структура при наличии электролита ведет к появлению активных гальванических центров, ускоряющих процесс коррозионного разрушения.

При 2-часовой термообработке закаленной от 850 °С стали, содержащей 0,95 % углерода, максимум тонкодисперсного цементита достигается примерно при 400 °С (для стали с 0,7 % С — при 300 °C). После отпуска при этих температурах катодные включения цементита (относительно феррита) занимают большую часть поверхности феррита, поэтому их гальваническое действие максимально [3]. При высоком отпуске (500 – 650 °C) происходят растворение мелких частиц в матрице и диффузионный перенос вещества через матрицу к поверхности крупных частиц, вследствие чего они становятся еще крупнее. Формируется феррито-цементитная смесь более грубого, чем троостит, строения, называемая сорбитом отпуска. В результате уменьшается количество гальванических пар и скорость коррозии снижается.

Таким образом, факторы, связанные со структурно-фазовым составом материала, в совокупности с напряженно-деформированным состоянием определяют коррозионные свойства стали [3, 4, 7, 9 – 11]. Одновременно эти факторы обуславливают магнитные свойства материала [13 – 15]. Иными словами, между магнитными и коррозионными характеристиками сталей существует косвенная взаимосвязь.

#### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена зависимость потери массы  $\Delta m$  образцов стали У10, закаленных от 850 °C в масло и отпущенных при различных температурах от коэрцитивной силы  $H_c$  [3, 16].



Рис. 1. Зависимость потери массы <br/>  $\Delta m$ стали У10 от коэрцитивной силы $H_c$ 



Время пребывания образцов в 1 %-м водном растворе серной кислоты составляло 72 ч.

Тонкодисперсная структура стали влияет на ее релаксационные свойства, в частности, на релаксационную магнитную восприимчивость  $\chi_r$ [17]. На рис. 2 для стали У10 приведена зависимость коррозионной убыли массы  $\Delta m$  [3] от релаксационной магнитной восприимчивости  $\chi_r$ [3, 16].

Видно, что взаимосвязь (точки) между скоростью коррозии и релаксационной магнитной восприимчивостью достаточно тесная. Выпадающие из монотонной зависимости точки (крестики) относятся к образцам, отпущенным при температурах 600 и 660 °С (их легко распознать, например, по твердости *HRC*) [16].

Гальванические пары, возникающие между различными фазовыми и структурными составляющими стали, могут иметь и макромасштаб [18, 19]. Макрогальванопары обусловлены неоднородностью структурно-фазового состава металла, внутренними напряжениями и неоднородностью контактирующей агрессивной среды. Кроме того, отметим такой фактор, как разнозернистость микроструктуры [9], которая отражает дисперсию размера структурных компонентов материала.

Относительно хлорсеребряного электрода определяли электрохимический потенциал образцов стали 09Г2С с различными режимами термообработки (рис. 3). Образцы сначала шлифовали, затем стравливали наклепанный поверхностный слой. Видно, что с ростом  $H_c$  электрохимический потенциал E уменьшается практически линейно.

На рис. 4 приведены зависимости продольной и поперечной коэрцитивной силы от длины трубы из стали 09Г2С. По резким перепадам  $H_c$ 



**Рис. 2.** Зависимость между релаксационной магнитной восприимчивостью  $\chi_r$  и коррозионной убылью массы  $\Delta m$  (72 ч) для стали У10

**Fig. 2.** Dependence between the relaxation magnetic susceptibility  $\chi_r$  and corrosive loss of mass  $\Delta m$  (72 h) in steel U10



**Рис. 3.** Зависимость электрохимического потенциала E от коэрцитивной силы  $H_c$  для образцов стали 09Г2С

**Fig. 3.** Dependence of the electrochemical potential E on the coercive force  $H_c$  in 09G2S steel samples



**Рис. 4.** Зависимости продольной (2) и поперечной (1) коэрцитивной силы  $H_c$  от длины трубы L из стали 09Г2С

**Fig. 4.** Dependence of transverse (1) and longitudinal (2) coercive forces  $H_c$  on the pipe length *L* (steel 09G2S)

(в данном случае до 1,60 А/см) можно прогнозировать аномальную коррозию в результате возникновения макропар.

Определение коэрцитивной силы и релаксационной магнитной восприимчивости на протяженных изделиях стандартными приборами тре-



**Рис. 5.** Зависимость удельной коррозионной убыли  $\Delta m/S$  образцов стали 45X в растворах соляной (1) и серной (2) кислот от температуры отпуска  $T_{\text{отп}}$ 

**Fig. 5.** Dependence of the corrosion loss  $\Delta m/S$  of steel samples in the solutions of hydrochloric (1) and sulfuric (2) acids on tempering temperature  $T_{\text{temp}}$ 

бует неподвижного расположения преобразователя на поверхности, что затрудняет непрерывное сканирование. Такая проблема отсутствует при сканировании остаточной намагниченности поля рассеяния протяженной намагниченной полосы по поверхности изделия [20 – 22].

Для повышения достоверности магнитного коррозионного контроля необходимо использовать многопараметровый подход [23], как, например, при гармоническом анализе квазистатических петель гистерезиса [6].

На образцах стали 45Х, закаленных от 840 °C в масло и отпущенных при различных температурах, провели 96-часовые коррозионные испытания в 5 %-ных растворах соляной и (после шлифования) серной кислот [6]. Результаты приведены на рис. 5.

Ход кривых отражает коррозионные свойства материала при изменении его структурного состояния (падение в диапазоне 200 – 400 °С, всплеск при 500 °С, далее падение и подъем). Однако поскольку корреляция слабая, механизмы растворения в кислотных средах при разных

вариациях структурно-фазового состава материала различны.

До коррозионных испытаний с помощью структуроскопа DIUS-1.15М на исследуемых образцах получали петли магнитного гистерезиса, которые с помощью Фурье-преобразования представляли в виде гармоник  $A_1, A_3, A_5, A_7$  (в относительных единицах). Амплитуды некоторых гармоник удовлетворительно коррелировали с удельной коррозионной убылью  $\Delta m/S$  (S — площадь поверхности). Используя подход, включающий перебор различных комбинаций гармоник, получили улучшенную (по сравнению с гармониками  $A_3$  и  $A_5$ ) корреляционную связь комплексных параметров  $P_1 = (A_1A_3A_5A_7)^{1/4}$  и  $P_2 = (A_3^2 + A_5^2 + A_7^2)^{1/2}$  с  $\Delta m/S$  (рис. 6) [6]. Видно, что образцы с температурой термо-

Видно, что образцы с температурой термообработки 800 °С выпадают из общей закономерности. Это обусловлено фазовым переходом при температуре  $A_{c3} = 770$  °С и достижением равновесного феррито-перлитного состояния материала. Отметим, что подобное состояние легко выявить с помощью таких параметров, как твердость, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила и др. [16].

Контроль коррозионной активности с использованием магнитных характеристик можно свести к задачам технической диагностики. Так, если амплитуды гармоник  $A_1, A_3, A_5, A_7$  — оси координат в некотором пространстве признаков [24], то параметры  $P_1$  и  $P_2$  — функции преобразования пространства признаков в диагностическое пространство [24]. Положение в последнем отражает соответствующую коррозионную активность ( $\Delta m/S$ ) образца.

#### Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что возможно определение скорости коррозии магнитными методами по коэрцитивной силе, релаксационной магнитной восприимчивости и гармоникам разложения квазистатической магнитной петли гистерезиса. Применение



**Рис. 6.** Зависимости амплитуд гармоник  $A_3$  и  $A_5(a, \delta)$  и комплексных параметров  $P_1$  и  $P_2(a, \epsilon)$  от удельной коррозионной убыли массы  $\Delta m/S$  образцов стали 45Х в растворах соляной и серной кислот

**Fig. 6.** Dependence of the amplitudes of harmonics  $A_3$  and  $A_5(a, b)$  and complex parameters  $P_1(c)$  and  $P_2(d)$  on the specific corrosion loss of mass  $\Delta m/S$  of 45Kh steel samples in the solutions of hydrochloric and sulfuric acids

при анализе магнитных свойств стали многопараметрового подхода и традиционных методов технической диагностики позволяет прогнозировать скорость коррозии с достаточно высокой точностью.

### ЛИТЕРАТУРА

- Нестеров Д., Сидорчук М., Миллионщиков В., Беликова Т., Ястребова Н. Коррозия резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов / ТехНадзор. 2015. № 11(108). С. 540 – 541.
- Быстрова О. Н. Локальная коррозия углеродистой стали в резервуарах для очистки сточных нефтепромысловых вод / Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. № 4. С. 43 – 46.
- Улиг Г. Г., Реви Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ. — Л.: Химия, 1989.
- 4. Белеевский В. С., Куделин Ю. И. Коррозия: теория и практика. М.: Спутник+, 2011. 275 с.
- Новиков В. Ф., Устинов В. П., Муратов К. Р., Федоров Б. В., Попова С. А. О возможности магнитного метода контроля коррозионной стойкости стали / Коррозия: материалы, защита. 2018. № 8. С. 34 38.
- Novikov V. F., Sokolov R. A., Neradovskiy D. F., Muratov K. R. A technique for predicting steel corrosion resistance. / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 289. Issue 1. P. 12. DOI: 10.1088/1757-899X/ 289/1/012013.
- 7. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. — Л.: Химия, 1973. — 284 с.
- Гуляев А. П. Металловедение. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1986. — 544 с.
- Помазова А. В., Панова Т. В., Геринг Г. И. Влияние разнозернистости структуры на коррозионную стойкость наружной поверхности труб из углеродистой стали 20, применяемых в теплоэнергетике / Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. 2014. Т. 14. № 4. С. 37 – 44.
- Чувильдеев В. Н., Копылов В. И., Нохрин А. В., Бахметьев А. М., Сандлер Н. Г., Тряев П. В., Козлова Н. А., Табачкова Н. Ю., Михайлов А. С., Чегуров М. К., Смирнова Е. С. Влияние локального химического состава границ зерен на коррозионную стойкость титанового сплава / Письма в журнал технической физики. 2016. Т. 42. № 24. С. 24 – 32. DOI: 10.1134/S1063785016120178.
- 11. Гутман Э. М. Механохимия металлов и защита от коррозии. М.: Металлургия, 1981. 270 с.
- Мовчан Т. Г., Есипова Н. Е., Ерюкин П. В., Урьев Н. Б., Русанов А. И. Механохимические эффекты в процессах коррозии металлов / Журнал общей химии. 2005. Т. 75. № 11. С. 1761 – 1767. DOI: 10.1007/s11176-005-0491-8.
- Матюк В. Ф., Бурак В. А. Контроль качества отпуска закаленных изделий из конструкционных среднеуглеродистых сталей импульсным магнитным методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 9. С. 31 36.
- Михеев М. Н., Горкунов Э. С. Магнитные методы неразрушающего контроля структурного состояния и прочностных характеристик термически обработанных изделий (обзор) / Дефектоскопия. 1985. № 3. С. 3 – 21.
- 15. Лобанов М. Л., Сысолятина И. П., Чистяков В. К., Гобов Ю. Л., Горкунов Э. С., Задворкин С. М., Корзунин Г. С., Лаврентьев А. Г., Перов Д. В., Ринкевич А. Б., Сандовский В. А. О возможности неразрушающего контроля величины зерна на промежуточных этапах производства электротехнической стали / Дефектоскопия. 2003. Т. З9. № 8. С. 55 – 70. DOI: 10.1023/B:RUNT. 0000016388.74217.9а.
- Бида Г. В., Ничипурук А. П. Магнитные свойства термообработанных сталей. — Екатеринбург, 2005. — 218 с.

- Царькова Т. П. Магнитные свойства и методы контроля качества термически и деформационно упрочненных сталей: автореферат дисс. ... канд. техн. наук. — Екатеринбург, 1995.
- Киселев В. Г., Калютик А. А. Особенности влияния коррозионных элементов на локализацию процессов разрушения металла при прокладке трубопроводов в грунте / Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2015. № 1 2. С. 3 10.
- Полянская И. Л., Щукина В. Н. Исследование обезуглероживания макроскопических коррозионных повреждений / Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. 2017. Т. 1. № 3(31). С. 92 – 96.
- Пат. № 2627122 РФ, МПК G01R 33/14 (2006.01). Способ и устройство для определения релаксационной коэрцитивной силы и релаксационной намагниченности протяженных изделий из ферромагнитных материалов / Новиков В. Ф., Радченко А. В., Устинов В. П., Чуданов В. Е., Муратов К. Р.; заявитель и патентообладатель ООО НПФ «Радан». — № 2016137251; заявл. 16.09.2016; опубл. 03.08.2017. Бюл. № 22.
- Новиков В. Ф., Прилуцкий В. В. Свойства локальной намагниченности в виде полосы и возможности ее использования для неразрушающего контроля / Дефектоскопия. 2014. № 7. С. 24 – 30. DOI: 10.1134/S1061830914070080.
- Пат. № 2570704 РФ, МПК G01N 17/00. Способ и устройство для контроля избыточной коррозии стали / Евко В. П., Новиков В. Ф., Радченко А. В., Устинов В. П.; заявитель и патентообладатель ООО НПФ «Радан». — № 2015103100/28; заявл. 30.01.2015; опубл. 10.12.2015. Бюл. № 34.
- Бида Г. В., Ничипурук А. П. Многопараметровые методы в магнитной структуроскопии и неразрушающем контроле механических свойств сталей / Дефектоскопия. 2007. № 8. С. 3 – 24. DOI: 10.1134/S1061830907080013.
- 24. Биргер И. А. Техническая диагностика. М.: Машиностроение, 1978. — 240 с.

### REFERENCES

- Nesterov D., Sidorchuk M., Millionshchikov V., Belikova T., Yastrebova N. Corrosion of oil and oil products storage tanks / TekhNadzor. 2015. N 11(108). P. 540 – 541 [in Russian].
- Bystrova O. N. Local carbon steel corrosion in reservoirs for wastewater treatment / Vestn. Tekhnol. Univ. 2016. Vol. 19. N 4. P. 43 – 46 [in Russian].
- Uhlig H. H., Revie R. W. Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering. — Leningrad: Khimiya, 1989 [Russian translation].
- Beleevsky V. S., Kudelin Yu. I. Corrosion: theory and practice. — Moscow: Sputnik+, 2011. — 275 p. [in Russian].
- Novikov V. F., Ustinov V. P., Muratov K. R., Fedorov B. V., Popova S. A. About possibilities of magnetic method for control of steel resistance corrosion / Korroz. Mater. Zashch. 2018. N 8. P. 34 – 38 [in Russian].
- Novikov V. F., Sokolov R. A., Neradovskiy D. F., Muratov K. R. A technique for predicting steel corrosion resistance. / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 289. Issue 1. P. 12. DOI: 10.1088/1757-899X/ 289/1/012013.
- 7. Scorcelletti V. V. Theoretical bases of corrosion of metals. Leningrad: Khimiya, 1973 [Russian translation].
- Gulyaev A. P. Physical Metallurgy. Textbook for universities. — Moscow: Metallurgiya, 1986 [in Russian].
- Pomozova V. A., Panova T. V., Gering G. I. Influence of heterogranularity of structure on the corrosion resistance of the outer pipe surface of the carbon steel 20 used in a power system / Vestn. Yuzh.-Ural. Gos. Univ. Ser. Metallurg. 2014. Vol. 14. N 4. P. 37 – 44 [in Russian].
- Chuvil'deev V. N., Kopylov V. I., Nokhrin A. V., Bakhmet'ev A. M., Sandler N. G., Tryaev P. V., Kozlova N. A., Tabachkova N. Y., Mikhailov A. S., Chegurov M. K., Smirnova E. S. The effect of the local chemical composition of grain boundaries on the corrosion resistance of a titanium

alloy / Pis'ma Zh. Tekhn. Fiz. 2016. Vol. 42. N 24. P. 24 – 32. DOI: 10.1134/S1063785016120178.

- 11. Gutman E. M. Mechanochemistry of metals and corrosion protection. — Moscow: Metallurgiya, 1974 [in Russian].
- Movchan T. G., Esipova N. E., Eryukin P. V., Uriev N. B., Rusanov A. I. Mechanochemical effects in processes of corrosion of metals / Russian Journal of General Chemistry. 2005. Vol. 75. N 11. P. 1761 – 1767. DOI: 10.1007/s11176-005-0491-8.
- Matyuk V. F., Burak V. A. Quality Control of Temper Drawing of Hardened Articles Made of Construction Medium-Carbon Steel Using Pulsed Magnetic Method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 9. P. 31 – 36 [in Russian].
- Mikheev M. N., Gorkunov E. S. Magnetic methods of nondestructive testing of the structural state and strength characteristics of heat-treated products: Overview / Defektoskopiya. 1985. N 3. P. 3 – 21 [in Russian].
- Lobanov M. L., Sysolyatina I. P., Chistyakov V. K., Gobov Yu. L., Gorkunov E. S., Zadvorkin S. M., Korzunin G. S., Lavrent'ev A. G., Perov D. V., Rinkevich A. B., Sandovskii V. A. On possibility of nondestructive testing of the grain size in the intermediate stages of manufacturing electrical steel / Defektoskopiya. 2003. Vol. 39. N 8. P. 55 – 70. DOI: 10.1023/B:RUNT.0000016388.74217.9a.
- Bida G. V., Nichipuruk A. P. Magnetic properties of heattreated steels. — Yekaterinburg, 2005. — 218 p. [in Russian].
- Tsar'kova T. P. Magnetic properties and quality control methods of thermally and deformatively hardened steels: author's abstract of Candidate's thesis. — Yekaterinburg, 1995 [in Russian].
- 18. Kiselev V. G., Calutech A. A. Features of influence of corrosion elements on localization of processes of destruction of

metal at laying of pipelines in soil / Izv. Vuzov. Probl. Énerget. 2015. N 1 – 2. P. 3 – 10 [in Russian].

- Polyanskaya I. L., Shchukina V. N. Research of decarburization of macroscopic corrosion damages / Uch. Zap. Komsomol'sk.-na-Amure Gos. Tekhn. Univ. 2017. Vol. 1. N 3(31). P. 92 – 96 [in Russian].
- RF Pat. N 2627122, IPC G01R 33/14 (2006.01). Method and apparatus for determining the relaxation of the coercive force and the relaxation of the magnetization of long products made of ferromagnetic materials / Novikov V. F., Radchenko A. V., Ustinov V. P., Chudanov V. E., Muratov K. R.; applicant and owner OOO NPF "Radan". N 2016137251; appl. 16.09.2016; publ. 03.08.2017. Byull. N 22.
- Novikov V. F., Prilutskii V. V. The properties of stripe-shaped residual magnetization and the possibilities for its application for nondestructive testing / Russian Journal of Nondestructive Testing. 2014. Vol. 50. N 7. P. 396 – 401. DOI: 10.1134/ S1061830914070080.
- RF Pat. N 2570704, IPC G01N 17/00. Method and apparatus for control of excessive corrosion of steel / Evko V. P., Novikov V. F., Radchenko A. V., Ustinov V. P.; applicant and owner OOO NPF "Radan". — N 2015103100/28; appl. 30.01.2015; publ. 10.12.2015. Byull. N 34.
- Bida G. V., Nichipuruk A. P. Multiparameter methods in magnetic structuroscopy and nondestructive testing of mechanical properties of steels / Russian Journal of Nondestructive Testing. 2007. Vol. 43. N 8. P. 493 – 509. DOI: 10.1134/ S1061830907080013.
- Birger I. A. Technical diagnostics. Moscow: Mashinostroenie, 1978. — 240 p. [in Russian].
DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-37-42

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТРАЖЕННОЙ ОТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ВОЛНЫ

### © Виталий Петрович Крылов

ОНПП «Технология» имени А. Г. Ромашина, Россия, 249031, Калужская обл., г. Обнинск, Киевское ш. 15; e-mail: info@technologiya.ru

Статья поступила 7 августа 2019 г. Поступила после доработки 20 февраля 2020 г. Принята к публикации 25 февраля 2020 г.

Переменные электродинамические параметры искусственных композиционных материалов определяют с помощью методов, которые позволяют одновременно измерять в свободном пространстве диэлектрическую и магнитную проницаемости в широкой полосе. При этом актуальны такие задачи, как отражение электромагнитной волны от границы диэлектрического слоя и моделирование сдвига фазы отраженной волны от пластины диэлектрика. В работе представлены результаты исследования влияния электродинамических параметров материала на характеристики отраженной от диэлектрической пластины волны. Приведены аналитические выражения для фазы отраженной волны при падении плоской волны под углом к пластине материала с переменными электродинамическими параметрами. С использованием матричного метода получены уравнения для расчета сдвига фазы отраженной волны. Установлено, что для падающих волн с векторами электрического поля, лежащими в плоскости падения (ТМ-волны) и перпендикулярными ей (*TE*-волны), наблюдается скачок сдвига фазы на *п* для электрической толщины пластины, кратной половине длины волны. Аналогичный скачок фазы фиксировали в случае падающей ТМ-волны вблизи угла Брюстера. Представлен анализ частотных зависимостей сдвига фазы, включавших скачок сдвига фазы и падение амплитуды на частоте, а также влияния потерь в материале пластины на сдвиг фазы отраженной волны. Результаты исследования угловой зависимости сдвига фазы отраженной волны от пластины диэлектрика в области угла Брюстера могут быть использованы при решении прикладных задач электродинамики (например, при разработке широкополосного пеленгатора).

**Ключевые слова:** диэлектрическая проницаемость; сдвиг фаз; отраженная волна; угол Брюстера; широкополосный пеленгатор.

## THE EFFECT OF ELECTRODYNAMIC PARAMETERS OF A COMPOSITE MATERIAL ON THE CHARACTERISTICS OF THE WAVE REFLECTED FROM A DIELECTRIC LAYER

#### © Vitaliy P. Krylov

ORPE Technologiya named after A. G. Romashin, 15, Kievskoe sh., Obninsk, Kaluzhskaya obl., 249031, Russia; e-mail: info@technologiya.ru

Received August 7, 2019. Revised February 20, 2020. Accepted February 25, 2020.

Variable electrodynamic parameters of composite materials are determined using the methods providing simultaneous measuring of the free- space permittivity and magnetic permeability within a broad band. Thus, the problems regarding reflection of an electromagnetic wave from the boundary of a dielectric layer and modeling of the phase shift of the wave reflected from a dielectric plate become rather relevant. We report the results of studying the effect of the electrodynamic parameters of composite materials on the characteristics of the wave reflected from a dielectric plate. Analytical expressions are derived for the phase of the reflected wave when an incident plane wave is oriented at an angle to the composite plate with variable electrodynamic parameters. The matrix method is used to obtain the equations for calculating the phase shift of the reflected wave. It is shown that for incident waves with a vector of electric field lying in the plane of incidence (TM waves) and normal to it (TE waves), a jump in the phase shift by  $\pi$  is observed for the electric thickness of the plate multiple of the half-wavelength. A similar phase jump is observed in the case of an incident TM wave near the Brewster angle. An analysis of the frequency, as well as data on the effect of losses in the plate material on the phase shift of the reflected wave are pre-

sented. The results of studying the angular dependence of the phase shift of the reflected wave in the region of the Brewster angle can be used in solving applied problems of electrodynamics (e.g., when developing a broadband broad-band direction finding device).

Keywords: permittivity; phase shift; reflected wave; Brewster angle; broadband position finding device.

#### Введение

В современной радиотехнике в последние годы широко применяют искусственные композиционные материалы с переменными электродинамическими параметрами. Определение таких параметров возможно методами, позволяющими одновременно измерять в свободном пространстве диэлектрическую и магнитную проницаемости материалов в широкой полосе [10 – 12].

Для совершенствования методов определения электродинамических параметров с использованием фазовых измерений и расчетов [8, 12 – 14] необходимо решение такой задачи, как отражение электромагнитных волн от границ диэлектрического слоя [1 – 4]. При этом сдвиг фазы отраженной волны от пластины диэлектрика с учетом диэлектрических и магнитных проницаемостей материала и потерь [5 – 7] анализируют с помощью расчетного моделирования.

Цель работы — исследование влияния электродинамических параметров материала на характеристики отраженной от диэлектрического слоя волны.

#### Моделирование отраженной волны

С использованием матричного метода [1] осуществляли расчетное моделирование (рис. 1) сдвига фазы отраженной волны при падении плоской волны на пластину диэлектрика под углом  $\alpha_1$  (**E** — вектор электрического поля, лежащий в плоскости падения волны из среды с диэлектрической и магнитной проницаемостями



**Рис. 1.** Электродинамическая схема эксперимента **Fig. 1.** Electrodynamic chart of the experiment

Для многослойной пластины коэффициент отражения волны составит

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12}q_l)q_1 - (m_{21} + m_{22}q_1)}{(m_{11} + m_{12}q_l)q_1 + (m_{21} + m_{22}q_1)},$$
 (1)

где  $q_l = \sqrt{\mu_l / \varepsilon_l} \cos \alpha_l$  — для угла падения  $\alpha_l$  на границу l раздела между слоями (при l = 3  $q_1 = q_3$ ).

Для однослойной пластины

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12}q_1)q_1 - (m_{21} + m_{22}q_1)}{(m_{11} + m_{12}q_1)q_1 + (m_{21} + m_{22}q_1)},$$
 (2)

где  $m_{11} = m_{22} = \cos \beta$ ,  $m_{12} = -i(\sin \beta/q_2)$ ,  $m_{21} = -iq_2 \sin \beta$ .

При этом электрическая толщина пластины

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\varepsilon_2 \mu_2} d_2 \cos \alpha_2,$$

где  $d_2$  — толщина слоя;  $\lambda_0$  — длина волны на частоте измерения.

Фаза отраженной волны

$$\delta_{\rm rs} = -\operatorname{arctg} \frac{2q_2 \cos \alpha_1}{\operatorname{tg}\beta(\cos^2 \alpha_1 - q_2^2)}.$$
 (3)

Используя закон Снеллиуса и предполагая, что  $\mu_2 = 1$ , для продольной поляризации (*TM*-волна, вектор электрического поля лежит в плоскости падения) получаем:

$$\cos \alpha_2 = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha_1}{\varepsilon_2}},$$
$$q_2 = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_2}} \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha_1}{\varepsilon_2}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2 - \sin^2 \alpha_1}}{\varepsilon_2}, \ q_1 = \cos \alpha_1.$$

Выражение для фазы отраженной *ТМ*-волны приобретет вид:

$$\delta_{\rm rs} = - \arctan \frac{2\varepsilon_2 \sqrt{\varepsilon_2 - \sin^2 \alpha_1 \cos \alpha_1}}{{\rm tg}\beta(\varepsilon_2^2 \cos^2 \alpha_1 - \varepsilon_2 + \sin^2 \alpha_1)}. \tag{4}$$

Для перпендикулярной поляризации (*TE*волна, вектор электрического поля перпендикулярен плоскости падения) фаза отраженной волны

$$\delta_{\rm rp} = -\arctan\frac{2p_2\cos\alpha_1}{{\rm tg}\beta(\cos^2\alpha_1 - p_2^2)},\tag{5}$$

где

$$\cos \alpha_2 = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha_1}{\varepsilon_2}}, \ p_2 = \sqrt{\varepsilon_2} \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha_1}{\varepsilon_2}} = \sqrt{\varepsilon_2 - \sin^2 \alpha_1}, \ p_1 = \cos \alpha_1.$$

После подстановок окончательно запишем

$$\delta_{\rm rp} = -\operatorname{arctg} \frac{2\sqrt{\varepsilon_2 - \sin^2 \alpha_1 \, \cos \alpha_1}}{\operatorname{tg}\beta(\cos^2 \alpha_1 - \varepsilon_2 + \sin^2 \alpha_1)}. \tag{6}$$

Видно, что во всем диапазоне изменений угла падения *TE*-волны скачкообразного изменения фазы не наблюдается. Вместе с тем из (4) следует, что в фазе отраженной *TM*-волны скачок присутствует в точке неопределенности функции arctg при условии

$$\varepsilon_2^2 \cos^2 \alpha_1 - \varepsilon_2 + \sin^2 \alpha_1 = 0, \tag{7}$$

которое выполняется при  $\sqrt{\varepsilon_2} = tg \alpha_1$ . Это соответствует углу Брюстера [2] при отражении *ТМ*-волны от пластины диэлектрика.

Второй скачок сдвига фазы отраженной волны соответствует условию

$$tg\beta = 0, (8)$$

которое выполняется (для обеих поляризаций):

1) в точках разрыва функции  $\arctan = \pm \pi/2$ (в этом случае аргумент равен  $\pm \infty$ ):

tg 
$$\beta = 0$$
 или  $\beta = \pi n \ (n = 0, 1, ..., N),$   
$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\varepsilon_2} d_2 \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha_1}{\varepsilon_2}},$$

где  $d_2$  — толщина пластины;

2) при толщине пластины, кратной половине длины волны:

$$d_2 = \frac{\lambda_0 n}{2\sqrt{\varepsilon_2 - \sin^2 \alpha_1}}.$$
 (9)

В случае нормального падения фаза отраженной волны

$$\delta_{\rm rs} = \delta_{\rm rp} = - \arctan \frac{2\sqrt{\epsilon_2}}{{\rm tg}\beta(\epsilon_2 - 1)}.$$
 (10)



**Рис. 2.** Сдвиг фазы отраженной волны в зависимости от электрической толщины пластины (a) и частоты (b)

**Fig. 2.** Dependence of the phase shift of the reflected wave on the electric thickness of the plate (à) and frequency (b)

При этом характерные значения сдвига фазы отраженной волны при электрической толщине пластины  $d_2 = 0$ ,  $\lambda_0 / (4\sqrt{\epsilon_2})$ ,  $\lambda_0 / (2\sqrt{\epsilon_2})$ ,  $3\lambda_0 / (4\sqrt{\epsilon_2})$  и  $\lambda_0 / \sqrt{\epsilon_2}$  составляют  $-\pi/2$ , 0,  $\pi/2$ , 0,  $\pi/2$  соответственно. Видно, что сдвиг фазы меняется скачкообразно в точках, кратных полуволновой электрической толщине пластины.

#### Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены расчетные зависимости сдвига фазы отраженной волны при нормальном падении волны на пластину из кварцевого стекла с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2 = 3,81$  без учета диэлектрических потерь (тангенс угла диэлектрических потерь tg  $\delta = 0$ ). Видно, что при толщинах, кратных половине длины волны, и на соответствующих частотах, на которых функция arctg терпит разрыв, сдвиг фазы меняется скачкообразно на  $\pi$ .

Аналитические выражения для расчета фазы отраженной волны приведены для материалов без потерь. Диэлектрические и магнитные потери в материале можно учесть с помощью численного расчетного моделирования непосредственно по формуле (1).

На рис. 3 приведены расчетные зависимости сдвига фазы отраженной волны при нормальном падении плоской TM-волны ( $\varepsilon_2 = 3,81$ ) от электрической толщины пластины при различных величинах потерь в материале. Видно, что в области полуволновой толщины происходит скачок фазы на  $\pi$ , аналогичный скачку, наблюдаемому при отражении волны, падающей на пластину под углом Брюстера.



**Рис. 3.** Зависимости сдвига фазы отраженной *TM*-волны от электрической толщины пластины при потерях в материале tg  $\delta = 0$  (1), 0,01 (2), 0,1 (3), 1 (4), 10 (5)

**Fig. 3.** Dependences of the phase shift of reflected *TM*-wave with parallel polarization on the electric thickness of the plate at losses in the material  $\tan \delta = 0$  (1), 0.01 (2), 0.1 (3), 1 (4), 10 (5)



**Рис. 4.** Зависимости отклонений сдвига фазы отраженной волны от изменения электрической толщины пластины в диапазонах 0 - 1 (*a*), 0,46 - 0,54 (*б*), 0 - 0,3 (*в*) при  $\varepsilon_2 = 3,81$  (*1*) и 6,25 (*2*)

**Fig. 4.** Dependence of the deviation of the phase shift of the reflected wave on the electric thickness of the plate within different ranges 0-1 (*a*), 0, 46-0, 54 (*b*), 0-0, 3 (*c*) for  $\varepsilon_2 = 3.81$  (1) and 6.25 (2)

На рис. 4 представлены модельные расчеты максимального отклонения сдвига фазы отраженной волны (нормальное падение) в зависимости от электрической толщины пластины в долях



**Рис. 5.** Частотные зависимости сдвига фазы (1) и амплитуды (2) отраженной волны

**Fig. 5.** Frequency dependences of the phase shift (1) and amplitude (2) of the reflected wave

длины волны при диэлектрических потерях  $tg \delta = 0,0001 - 0,1.$ 

Видно, что при приближении толщины пластины к полуволновой величине отклонения сдвига фазы возрастают (при полуволновой толщине они минимальны). При уменьшении толщины максимальные отклонения снижаются, достигая минимума при электрических толщинах менее 1/4 длины волны. Таким образом, влияние фазовых искажений, снижающих точность определения электродинамических параметров материалов с потерями, можно уменьшить, используя пластины соответствующей электрической толщины.

Частотные зависимости сдвига фазы и амплитуды отраженной волны (нормальное падение), полученные с помощью векторного анализатора цепей, приведены на рис. 5. Видно, что на частоте, соответствующей полуволновой электрической толщине пластины, наблюдается падение амплитуды отраженной волны и скачкообразное изменение сдвига фазы между падающей и отраженной волнами на величину *п*.

Наклон кривой угловой зависимости сдвига фазы отраженной TM-волны в области угла Брюстера определяется тангенсом угла диэлектрических потерь [6, 7]. Наклон кривой частотной зависимости сдвига фазы в области частоты, соответствующей электрической толщине пластины, кратной половине длины волны, также зависит от tg  $\delta$ . Однако в отличие от случая падающей TM-волны под углом Брюстера, как следует из (8), это справедливо для обеих поляризаций.

Используя угловые зависимости амплитуды и сдвига фазы отраженной волны, можно сформировать характеристики широкополосного пеленгатора.

На рис. 6 показаны расчетные угловые зависимости сдвига фазы отраженной волны при падении плоской *TM*-волны на пластину из плавленого кварца ( $\varepsilon_2 = 3,81$ ) без потерь (tg  $\delta = 0$ )



**Рис. 6.** Угловые зависимости сдвига фазы отраженной волны при падении плоской *TM*-волны вблизи угла Брюстера для частот 1 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6) и 30 ГГц (7)

**Fig. 6.** The angular dependences of the phase shift of the reflected wave for different frequencies 1(1), 5(2), 10(3), 15(4), 20(5), 25(6), 30 GHz (7) when the angle of incidence of a plane *TM*- wave is close to the Brewster angle

вблизи угла Брюстера при различных частотах для толщины пластины, соответствующей 1/30 длины волны на 10 ГГц. Видно, что зависимости соответствуют пеленгационной характеристике, на основе которой может создаваться широкополосный пеленгатор.

Угловая зависимость сдвига фазы отраженной волны при падении *TM*-волны на диэлектрическую пластину под углом Брюстера может служить источником информации об угловом положении объекта (цели). При этом данные получают, измеряя сдвиг фазы между волнами, отраженными от цели.

Отметим, что при разработке пеленгатора должны выполняться следующие постулаты моноимпульсной радиолокации [15]: 1) угловая информация поступает в виде отношения и не зависит от абсолютного уровня амплитуд принятых сигналов; 2) измеряемое значение сдвига фазы при переходе от положительного к отрицательному приходу волны меняется на обратное, так как угловая зависимость сдвига фазы симметрична относительно равносигнального направления; 3) угловая зависимость сдвига фазы отраженной волны (как пеленгационная характеристика угломерной системы) — нечетная действительная функция угла прихода волны относительно равносигнального направления, совпадающего с углом Брюстера (или аналогичного ему по проявлению для полуволновой пластины в соответствии с (8)).

Угловую зависимость сдвига фазы отраженной волны можно использовать для управления положением антенной системы в процессе пеленгования или автоматического сопровождения. Кроме того, данные по отраженной волне от пластины с электрической толщиной, кратной половине длины волны, дают возможность создавать



**Рис. 7.** Расчетные зависимости сдвига фазы отраженной волны от угла падения волны (a) и угла ориентации падающей волны от частоты пеленгации  $(\delta)$ 

**Fig. 7.** Calculated dependences of the phase shift of the reflected wave on the angle of incidence (a) and angle of orientation of the incident wave on the frequency of direction finding (b)

перестраиваемый по частоте пеленгатор (для обеих поляризаций) на основе полученной фазовой пеленгационной характеристики.

На рис. 7 для электрической толщины пластины ( $\varepsilon_2 = 3,81$ , tg  $\delta = 0$ ), кратной половине длины волны, представлены расчетные зависимости сдвига фазы отраженной волны (любая поляризация) от угла падения волны и угла ориентации падающей волны от частоты пеленгации (цель расположена под углом 30° относительно пластины). Видно, что при изменении угла падения волны пеленгатор перестраивается по частоте.

#### Заключение

Таким образом, расчетное моделирование сдвига фазы отраженной от диэлектрической пластины с переменными электродинамическими характеристиками волны позволяет исследовать поведение волны при изменении электрической толщины пластины для материала с потерями. Установлено, что скачок сдвига фазы для пластины полуволновой электрической толщины составляет n, а амплитуда падает до минимума. Полученные на основе анализа амплитудно-фазовых частотных характеристик отраженной волны результаты можно использовать при создании широкополосного пеленгатора, для которого выполняются постулаты моноимпульсной радиолокации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. — М.: Наука, 1973. — 720 с.

- Сивухин Д. В. Общий курс физики. Оптика. М.: Наука, 1980. — 792 с.
- **Лансберг Г. С.** Оптика: учеб. пособие для вузов. М.: Физматлит, 2003. — 848 с.
- Калитиевский Н. И. Волновая оптика: учеб. пособие для ун-тов. — М.: Высшая школа, 1978. — 383 с.
- Веселаго В. Г. Электродинамика материалов с отрицательным коэффициентом преломления / Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 7. С. 790 – 794.
- Пригода Б. А., Кокунько В. С. Обтекатели антенн летательных аппаратов. — М.: Машиностроение, 1970. — 288 с.
- Крылов В. П. Моделирование актуальных радиофизических задач прохождения волны через диэлектрический слой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 9. С. 28 – 32.
- Nicolson A. M., Ross G. F. Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques / IEEE Trans. on Instr. and Measurement. 1970. Vol. IM-19. N 4. P. 377 – 382.
- Беляев А. А., Романов А. М., Широков В. В., Шульдешов Е. М. Измерение диэлектрической проницаемости стеклосотопласта в свободном пространстве / Труды ВИАМ. 2014. № 5. С. 1 – 8.
- Semenenko V. N., Chistyaev V. A. Measurement methods of complex permittivity and permeability of sheet samples in free space in microwave range / 20<sup>th</sup> Int. Conf. "Microwave & Telecommunication Technology": collection of materials. — Sevastopol, 2010. P. 1091 – 1092.
- Беляев А. А., Беспалова Е. Е., Паярель С. М. Установка для измерения коэффициента прохождения на сверхвысоких частотах неметаллических материалов при высоких температурах до 1200 °С / Труды ВИАМ. Композиционные материалы. 2017. Т. 60. № 12. С. 94 – 102.
- Сусляев В. И., Журавлев В. А., Коровин Е. Ю., Землянухин Ю. П. Рупорный метод измерения электромагнитного отклика / Радиотехника. Телекоммуникация. Антенны. Микроволновые устройства. Доклады ТУСУРа. 2011. № 2(24). С. 227 230.
- Калашников В. С., Жуковский В. И. К теории прохождения электромагнитной волны через плоские слои / Радиотехника и электроника. 1979. Т. 24. № 1. С. 171 – 173.
- Rybin O., Abbas T. Broadband microwave measurements of relative permittivity and permeability of materials / Journal of Research (Science). Bahauddin Zakariya University (Pakistan). 2007. Vol. 18. N 3. P. 197 – 210.
- Родс Д. Р. Введение в моноимпульсную радиолокацию. М.: Советское радио, 1960. — 160 с.

#### REFERENCES

 Bourne M., Wolf E. Fundamentals of optics. — Moscow: Nauka, 1973. — 720 p. [in Russian].

- Sivukhin D. V. General course of physics. Optics. Moscow: Nauka, 1980. — 792 p. [in Russian].
- Lansberg G. S. Optics. Moscow: Fizmatlit, 2003. 848 p. [in Russian].
- Kalitiyevsky N. I. Wave optics. Moscow: Vysshaya shkola, 1978. — 383 p. [in Russian].
- Veselago V. G. Elektrodynamics of materials with negative index of refraction / Usp. Fiz. Nauk. 2003. Vol. 173. N 7. P. 790 – 794 [in Russian].
- Prigoda B. A., Kokunko V. S. Fairing of antennas of aircraft. — Moscow: Mashinostroenie, 1970. — 288 p. [in Russian].
- Krylov V. P. Modeling of urgent radio physical problems of passing of a wave through a dielectric layer / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 9. P. 28 – 32 [in Russian].
- Nicolson A. M., Ross G. F. Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques / IEEE Trans. on Instr. and Measurement. 1970. Vol. IM-19. N 4. P. 377 – 382.
- Belyaev A. A., Romanov A. M., Shirokov V. V., Shuldeshov E. M. Measurement of dielectric permeability of a plastic glass in free space / Trudy VIAM. 2014. N 5. P. 1 – 8 [in Russian].
- Semenenko V. N., Chistyaev V. A. Measurement methods of complex permittivity and permeability of sheet samples in free space in microwave range / 20<sup>th</sup> Int. Conf. "Microwave & Telecommunication Technology": collection of materials. — Sevastopol, 2010. P. 1091 – 1092.
- Belyaev A. A., Bespalova E. E., Payarel S. M. Installation for measurement of coefficient of passing at ultrahigh frequencies of nonmetallic materials at high temperatures to 1200°C / Trudy VIAM. Kompozits. Mater. 2017. N 12. Vol. 60. P. 94 – 102 [in Russian].
- Suslyaev V. I., Zhuravlev V. A., Korovin E. Yu., Zemlyanukhin Yu. P. Bullhorn method of measurement of an electromagnetic response / Radiotekhn. Telekomm. Antenny. Mikrovoln. Ustr. Dokl. TUSURa. 2011. N 2(24). P. 227 – 230 [in Russian].
- Kalashnikov V. S., Zhukovsky V. I. About the theory of passing of an electromagnetic wave through flat layers / Radiotekhn. Élektr. 1979. Vol. 24. N 1. P. 171 – 173 [in Russian].
- Rybin O., Abbas T. Broadband microwave measurements of relative permittivity and permeability of materials / Journal of Research (Science). Bahauddin Zakariya University (Pakistan). 2007. Vol. 18. N 3. P. 197 – 210.
- Rhodes D. R. Introduction to a monopulse. New York, Toronto, London: Graw-Book Company Inc., 1959. — 160 p. [in Russian].

# Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

## Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-43-51

### **REGULARITIES AND PROPERTIES OF INSTRUMENTED INDENTATION DIAGRAMS OBTAINED BY BALL-SHAPED INDENTER**

# © Vyacheslav M. Matyunin<sup>1\*</sup>, Artem Yu. Marchenkov<sup>1</sup>, Nuha Abusaif<sup>2</sup>, Pavel V. Volkov<sup>1</sup>, Daria A. Zhgut<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National research university "Moscow Power Engineering Institute", 14, Krasnokazarmennaya ul., 111250, Moscow, Russia, \*e-mail: MatiuninVM@mpei.ru

<sup>2</sup> Tishreen University, POB 1385, Lattakia, Syria.

Received December 20, 2019. Revised January 17, 2020. Accepted February 20, 2020.

The history of appearance and the current state of instrumented indentation are briefly described. It is noted that the materials instrumented indentation methods using a pyramid and ball indenters are actively developing and are currently regulated by several Russian and international standards. These standards provide formulas for calculating the Young's modulus and hardness at maximum indentation load. Instrumented indentation diagrams "load F – displacement  $\alpha$ " of a ball indenter for metallic materials were investigated. The special points on the instrumented indentation diagrams " $F - \alpha$ " loading curves in the area of elastic into elastoplastic deformation transition, and in the area of stable elastoplastic deformation are revealed. A loading curve area with the load above which the  $dF/d\alpha$  begins to decrease is analyzed. A technique is proposed for converting " $F - \alpha$ " diagrams to "unrestored Brinell hardness  $HB_t$  - relative unrestored indent depth t/R" diagrams. The elastic and elastoplastic areas of " $HB_t - t/R$ " diagrams are described by equations obtained analytically and experimentally. The materials strain hardening parameters during ball indentation in the area of elastoplastic and plastic deformation are proposed. The similarity of " $HB_t - t/R$ " indentation diagram with the "stress  $\sigma$  - strain  $\delta$ " tensile diagrams containing common zones and points is shown. Methods have been developed for determining hardness at the elastic limit, hardness at the yield strength, and hardness at the ultimate strength by instrumented indentation with the equations for their calculation. Experiments on structural materials with different mechanical properties were carried out by instrumented indentation. The values of hardness at the elastic limit, hardness at the yield strength and hardness at the ultimate strength are determined. It is concluded that the correlations between the elastic limit and hardness at the elastic limit, yield strength and hardness at the yield strength, ultimate tensile strength and hardness at the ultimate strength is more justified, since the listed mechanical characteristics are determined by the common special points of indentation diagrams and tensile tests diagrams.

**Keywords:** instrumented indentation; ball indenter; hardness; mechanical characteristics; indentation diagrams; strain hardening.

#### Introduction

A new stage in the indentation hardness test began with the appearance of the devices and methods, which allow obtaining the "load - displacement" diagrams. This type of indentation test was known as "instrumented indentation." Earlier in Russia, another expression was proposed — "kinetic indentation." This term is substantiated by the fact that during such type of indentation it is possible to obtain information about the kinetics processes of material deformation under loading and unloading processes. When an indenter is loaded, the material experiences elastic and elastoplastic deformation. For low plasticity materials, the elastoplastic deformation stage can transform into the fracture stage and cracks around the indent will be formed. All elastic, elastoplastic deformation, relaxation and fracture processes are shown on the instrumented indentation diagram in

the form of separate sections, inflection points or fractures.

Based on the literature analysis it can be noted that the information about instrumented indentation diagrams and first devices was first introduced in 1952 – 1953 by P. Grodzinski [1, 2], 1967 – 1968 by G. N. Kaley [3, 4], 1970 – 1972 by M. P. Markovets and his colleagues [5 – 7], 1971 – 1975 by V. P. Alekhin, S. I. Bulychev, et al. [8 – 10].

In these publications were demonstrated instrumented indentation diagrams, which were obtained by using various shapes of the indenter (ball, pyramid, and cone) in macro- and micro indentation scale. In subsequent years, the instrumented indentation test was developed based on more advanced means of information measuring and computer technology. It became possible to obtain an indentation diagram in the nano scale, which is necessary for measuring the mechanical



**Fig. 1.** Ball indentation diagram " $F - \alpha$ " with loading and unloading curves

properties of materials surface layers, coatings, and thin membranes. These achievements are described in a lot of scientific articles and monographs, for example, in [11 - 19].

Nowadays the instrumented indentation methods by using a pyramid and ball indenters are regulated by several standards [20 - 24]. These standards present methods for determining the hardness and elastic modulus using the instrumented indentation diagram, but in the Russian standard [21] additionally are provided recommendations for converting the ball instrumented indentation diagram in the coordinates "load - displacement indenter" to a tensile diagram in the coordinates "stress - strain." However, in the practical use of existing standards, difficulties may occur during instrumented indentation diagrams analysis and determination of the hardness and elastic modulus for materials with an unknown level of physical and mechanical properties. In addition, the determination results of these mechanical characteristics, especially the elastic modulus, strongly depend on the device elastic compliance. Therefore, many methods have been proposed to evaluate the device elastic compliance, each of these methods has its advantages and disadvantages [22, 25].

The primary instrumented indentation diagram with ball indenter in the coordinates "load F – indenter displacement a" can be converted to a diagram in the coordinates "contact stress — contact strain" [19]. This diagram allows developing a more reasonable method for converting it into a tensile diagram in the "stress – strain" coordinates. However, in this case, it is necessary to have a reasonable relationship between the indentation strains and the tensile strains by taking into account the physical, mechanical and geometric similarity conditions. At the same time, it is important to study the indentation size effect which impacts on the mechanical characteristics of materials. Such characteristics can be evaluated by tensile and indentation methods [19].

It should be noted that the undiscovered possibilities of ball-instrumented indentation can expand the range of mechanical characteristics, which can be determined by indentation diagrams.

Based on this, the paper presents the research results of regularities and characteristics of ball instrumented indentation diagram for structural materials with different mechanical properties and proposes new methods to convert these diagrams and use them to determine the elastic modulus, strain hardening parameters and hardness characteristics at different stages of elastoplastic deformation.

Figure 1 shows a ball indentation diagram " $F - \alpha$ " with loading and unloading curves. Authors consider that complete indentation diagrams include elastic and elastoplastic deformation areas with an excess of the indentation load at which an inflection occurs in point  $b_1$ , and then a decrease in the  $dF/d\alpha$  also occurs.

This diagram represents an instrumented indentation diagram for metal with medium hardness and plasticity. The initial part of the diagram *oa* corresponds to the elastic deformation area of the tested material, the indenter and other loaded parts of the device. The elastic area ends in point *a*, with a load  $F_a = F_{el}$  and a total elastic displacement is  $(a_{el})_a$ .

After a complete unloading, the unloading curve of the indentation diagram coincides with the loading curve and returns to zero. However, if the indentation diagram " $F - \alpha$ " is registered with ball diameter D = 1 - 10 mm, the elastic area is difficult to identify because of its small extent. For this, larger diameters of indenters are required D if the typical medium hardness materials are used. Figure 2 shows the elastic region of the ball instrumented indentation diagram (D = 15 mm)" $F - \alpha$ " for 35KhVFYuA steel. This diagram was recorded by an Instron 5982 machine. The loading and unloading curves of this diagram coincide (shown by arrows), which confirms the presence of only elastic deformation. In Fig. 2 by a dashed line, another indentation diagram is also shown in coordinates "load F – elastic displacement  $\alpha_0$ ." The elastic displacement  $\alpha_0$  consists of the elastic deformation of both the tested material and the ball.

This diagram " $F - \alpha_0$ " reproduces the theoretical dependence of H. Hertz [24]:

$$F = \frac{4R^{0.5}}{3\left(\frac{1-v_m^2}{E_m} + \frac{1-v_i^2}{E_i}\right)} \alpha_0^{1.5} = a_0 \alpha_0^{1.5}, \qquad (1)$$

where

$$a_{0} = \frac{4R^{0.5}}{3\left(\frac{1-v_{m}^{2}}{E_{m}} + \frac{1-v_{i}^{2}}{E_{i}}\right)},$$
(2)

R — the indenter radius,  $v_m$  and  $v_i$  are the Poisson ratios,  $E_m$  and  $E_i$  are elastic modulus of the tested material and the indenter.

The large difference in the arrangement of curves 1 and 2 in Fig. 2 is caused by the strong influence of the device elastic compliance. If curve 1 includes the elastic deformation of the ball and the tested material, then curve 2 add elastic deformations information of the device component.

Therefore, for accurate determination of the tested material elastic deformation, it is necessary to take into account the device elastic compliance. The authors of this paper used various existing methods for evaluating the device elastic compliance. Based on the obtained experience, a new method was proposed [25], which is based on H. Hertz equation (1), the meaning of which is illustrated in Fig. 2. While the load F increases,  $\Delta \alpha = \alpha_{el} - \alpha_0$  rises too. Between  $\Delta \alpha$  and F there is a clear dependence, which is special for each device. Therefore, knowing this dependence at any given load F,  $\Delta \alpha$  can be determined.

It should be noted that the elastic modulus, which is determined by the diagram " $F - \alpha$ ," is considered to be a criterion for the accurate evaluation of the device elastic compliance. If the elastic modulus values, which are determined by indentation and tensile methods are the same or close enough, so this confirms about the correctness of the selected method for estimation the devise elastic compliance.

With a small excess of the load  $F_a$  (Fig. 1), a smooth bending of the loading curve occurs in the transition zone  $a - a_1$  from elastic deformation into elastic-plastic, and after completely unloading, the unloading curve will not return to the zero due to the small plastic deformation. In the transition deformation zone on the loading curve, there is a point at which the load  $F_y$  corresponds to the yield strength with a given limit for residual deformation (see Fig. 1).

With an increase of the indentation load to  $F_b$ , the intensive hardening of the tested material occurs, which is confirmed by an d*F*/d $\alpha$  increasing.



**Fig. 2.** Indentation diagrams " $F - \alpha_{el}$ " (1) and " $F - \alpha_0$ " (2) in the elastic region of ball indentation (D = 15 mm) for 35KhVFYuA steel

However, in region  $b-b_1$ , the loading curve becomes almost straight, and the  $dF/d\alpha$  remains constant. The extent of the region  $b-b_1$  can vary greatly for different materials. It was found that with growing the ultimate uniform deformation of the tested material, this section also increases. For materials with a small ultimate uniform deformation (less than 3%), the length of section  $b-b_1$ becomes insignificant, and the points b and  $b_1$  are almost coincide.

As the indentation load rises to  $F_{b1}$ , another smooth bend of the loading curve occurs, and the  $dF/d\alpha$  begins to gradually decrease. At the end of the diagram " $F - \alpha$ " when  $F = F_c$ , the total elastoplastic indenter displacement  $\alpha_c$  is:

$$\alpha_c = h_c + (\alpha_{el})_c + (\Delta \alpha_{el})_c, \tag{3}$$

where  $h_c$  — residual indent depth, which is independent of the device elastic compliance;  $(\alpha_{el})_c = \alpha_c - h_c$  — elastic component of the general elastoplastic indenter displacement;  $(\Delta \alpha_{el})_c$  — additional elastic deformation of the device at load  $F_c$ .

A similar separation of the general indenter displacement can be performed for points b and  $b_1$  by complete unloading. Figure 3 shows the diagrams " $F - \alpha$ " for several different structural materials.

These diagrams were obtained by ball instrumented indentation with a diameter D = 1 mm, because of this the elastic regions are very small and impossible to distinguish and the inflection of the loading curve in point a is also very difficult to identify. At the same time, if the presence of inflection in point a can be explained by the transition of elastic deformation into elastoplastic, then the inflection in point *b* requires a separate explanation and experimental basis. It can be assumed that as the load increases to  $F_b$ , more significant elastic



**Fig. 3.** Indentation diagrams " $F - \alpha$ " for several materials: 1 - AMTs; 2 - EP17; 3 - 35HVFYuA; 4 - EI474

pressure of the ball occurs, which changes ball geometry and radius in the contact area. However, experiments show that the load values  $F_b$  can vary greatly for different materials at the same R. For example, when ball instrumented indentation with R = 0.5 mm was carried out on an AMTs magnesium alloy with a hardness 35.5HB, the load  $F_b$  was 49 N (5 kgf) and for 35HVFYuA steel with a hardness 325HB, the load  $F_b$  reached 1177 N (120 kgf). When a load is 49 N (5 kgf), the elastic pressure of the steel hardened ball is negligible and it cannot affect its geometry. The presented data indicate that the geometrical factor, as the cause of inflection in the point bl in the diagram " $F - \alpha$ " is excluded. Consequently, when point  $b_1$  is reached, the elastoplastic deformation stability is violated and then a decrease in the material hardenability is occurred, which leads to a decrease in the  $dF/d\alpha$ . Furthermore, as will be shown below, at a load F > $> F_b$ , the Brinell hardness values begin to decrease.

# Convert of diagrams " $F - \alpha$ " to diagrams " $HB_t - t/R$ "

Indentation diagrams "unrestored Brinell hardness HB – relative unrestored indent depth t/R" allow more reasonably to establish their relationship with tensile diagrams "conditional stress  $\sigma$  — conditional relative elongation  $\delta$ " [19]. Considering that, the ratio t/R characterizes the average contact deformation and  $HB_t$  is the average contact pressure when the ball is pressed in, then the analogy between the diagrams " $HB_t - t/R$ " and " $\sigma - \delta$ " is clear. The main goal in converting the " $F - \alpha$ " diagram to the " $HB_t - t/R$ " diagram is to determine the unrestored indent depth in the elastic and elastoplastic indentation areas.

In the elastic indentation area on the part oa, the elastic indent depth  $t_{el}$  is:

$$t_{el} = \gamma(\alpha_0), \tag{4}$$

where  $\gamma = E_i / (E_i + E_m)$ .

When  $E_i = E_m$  so  $\gamma = 0.5$ , and  $t_{el}$  will be equal to:

$$t_{el} = \alpha_0 / 2. \tag{5}$$

In the elastoplastic indentation area *t* is:

$$t = h + \gamma(\alpha - h), \tag{6}$$

where  $\gamma(\alpha - h)$  — the elastic component *t*, *h* — the residual indentation depth.

When  $E_i = E_m$ , equation (6) takes the form:

$$t = (\alpha + h)/2. \tag{7}$$

Thus, to determine *t* at a given load *F*, it is necessary to know  $E_i$ ,  $E_m$ ,  $\alpha$ , and *h*. Having the elastic part of the diagram "*F* –  $\alpha$ ,"  $E_m$  can be calculated, based on equation (1). For this, it is additionally needed to know  $v_i$  and  $v_m$ . If  $E_m$  is unknown, the elastic area of the diagram "*F* –  $\alpha$ " cannot be clearly identified, so to determine the  $E_m$ , the elastoplastic area of the diagram "*F* –  $\alpha$ " can be used with the determination of the elastic component  $\alpha_{el}$  at a final load *F*. Before it, a complete unloading must be performed to determine *h*. However, in this case,  $\alpha_{el}$  will be different from  $\alpha_0$ , which is calculated by equation (1) due to the influence of plastic deformation. This influence can be taken into account by the correction  $\lambda$  [26]:

$$\lambda = \left(1 + \frac{2h}{\alpha_{el}}\right)^{1/3}.$$
 (8)

Then

$$\alpha_0 = \Delta \alpha_{el}.\tag{9}$$

From (1), with considering (8) and (9), it is possible to obtain [27]:

$$E_m = \frac{1 - v_m^2}{\frac{4(\alpha - h)\sqrt{R(\alpha + h)}}{3F} - \frac{1 - v_i^2}{E_i}}.$$
 (10)

Experiments, which were performed on steels, aluminum, magnesium, and titanium alloys showed that the relative digression of the  $E_m$  values, which were determined by the indentation method by equation (10) and tensile method on the same sample does not exceed 10% [25].

For determining the *h* values at each point of the elastoplastic part of the diagram " $F - \alpha$ ," two methods can be used. The first method consists of repeatedly loading the indenter to different loads and then unloading it. Figure 4 shows a step diagram of ball indentation for steel 45 with repeated loading and complete unloading. The more loading



**Fig. 4.** Step diagram of ball indentation for steel 45 with loading and unloading curves (D = 1 mm)

and unloading stages are obtained, the greater the number of h values will be determined.

There is also another method for determining h. It is known that at a certain initial part of the indentation plastic region when a ball is used, a linear dependence between *F* and *h* is observed, which was first established by A. Martens. According to this, by extrapolating the dependence to small loads and indent depths, it passes through the origin. However, according to [26], for some materials with such extrapolation, the straight line may not pass through the origin, cutting off a very small section along the F axis. At the same time, based on research results, which were performed earlier by the authors of this article [28] and in the present work for metallic materials with various mechanical properties and microstructure, the extrapolated straight line passed clearly through the origin, which allows it to be described by A. Martens equation:

$$F = kh, \tag{11}$$

where k — constant-coefficient for the tested material, which characterizes its hardenability in the indentation plastic area.

Figure 5 shows diagrams "F - h," which were obtained by the step diagrams "F - a" for three different samples from steel using an Instron 5982 machine. The dashed lines indicate the extrapolated linear sections in the lower part of the diagrams, which pass through the origin, as well as in the upper part of the diagrams.

At the same time, as the indentation load increases in the area of development plastic deformations, the curvature of straight lines occurs, which is accompanied by a decrease in the coefficient k. Our experiments showed that the relative residual indent depth h/R, at which the straightness of the



**Fig. 5.** Indentation diagrams "F - h" in the plastic region for materials: 1 — 10Kh18N10T; 2 — 25Kh2MFA; 3 — EI474: (R = 0.5 mm)

diagram "F - h" is violated, the greater is, the higher the ultimate uniform deformation when the sample is broken. For steel 10Kh18N10T with high uniform deformation, the straightness of the diagram is maintained up to  $h/R \approx 0.35$ . In addition, it was found that for the tested materials, the maximum load to which the straightness of the diagram "F - h" is saved is close to the load, which corresponds to point *b* in the " $F - \alpha$ " diagram (Fig. 1). Therefore, by determining *h* at the load  $F_{a1} \leq$  $\leq F \leq F_b$ , the coefficient *k* for the tested material can be found and then use to determine *h* for any given load in the interval  $F_{a1} - F_b$ .

It should be noted that the coefficient k depends on the indenter radius; when the same material is tested if the R decreases, the k will decrease too. However, if k is expressed from equation (11) and then is divided by R, then the hardening parameter q will be obtained, which remains constant at macro indentation levels with different R:

$$q = \frac{F}{hR}.$$
 (12)

If q is divided by the elastic moduli of the tested material  $E_m$ , the dimensionless strain hardening coefficient q' will be obtained in the plastic deformation area:

$$q' = \frac{F}{hRE_m}.$$
 (13)

Thus, the residual indentation depths at given loads F in the interval  $F_{a1} - F_b$  can be calculated from q or q':

$$h = \frac{F}{qR} = \frac{F}{q'E_mR}.$$
 (14)

In the elastic indentation area oa, the load dependence F on elastic indentation depth from (1) and (4) is given by:

$$F = c_1 t_{el}^{1.5}, \tag{15}$$

where  $c_1 = \alpha_0 / \gamma$ .



**Fig. 6.** Indentation diagrams " $HB_t - t/R$ " (a) and tension diagrams " $\sigma - \delta$ " (b) for different materials: 1 — AMTs; 2 — EP17; 3 — 35KhVFYuA; 4 — EI474

In the elastoplastic indentation area  $a_1b$ , the load dependence F on t can be approximated by the power equation [19]:

$$F = at^n, \tag{16}$$

where a and n are coefficients for the tested material.

The coefficient *n* is a parameter of strain hardening in the elastoplastic deformation area. Its value can be determined by regression analysis of the "F - t" array in the area of  $a_1 - b$  on the loading curve. Table 1 shows the values of strain hardening parameters q, q', n, as well as the elastic modulus  $E_m$  and the coefficients  $a_0$ , a, and  $\gamma$  for several structural materials.

Having the *F* and *t* values, the unrestored Brinell hardness values  $HB_t$  can be calculated as:

$$HB_t = \frac{F}{2\pi Rt}.$$
 (17)

In the elastic indentation area oa, the  $HB_t$  dependence on t/R from (6) and (17) is given by:

$$HB_t = b(t/R)_{el}^{0.5},$$
 (18)

where  $b = a_0 / (2\pi R^{0.5} \gamma^{1.5})$ .

In the elastoplastic indentation area  $a_1b$ , the  $HB_t$  dependence on t/R follows from (16) and (17):

$$HB_t = c(t/R)^{n-1},$$
 (19)

where  $c = a R^{n-2} / (2\pi)$ .

Thus, equations (18) and (19) describe the indentation diagram " $HB_t - t/R$ " in the elastic (*oa*) and elastoplastic deformation (*a*<sub>1</sub>*b*) areas.

Figure 6*a* shows indentation diagrams " $HB_t - t/R$ " for different materials, which were obtained on a device MEI-TA using a ball with a diameter D = 1 mm.

In these diagrams, the peak is clearly visible, where the hardness  $HB_t$  reaches its maximum value  $(HB_t)$ u, after which it decreases. At the area of high point (see  $b - b_1$  area in Fig. 1), the  $HB_t$  values change insignificantly, as a result, a horizontal line is formed, the length of which is the greater, the higher the ultimate uniform deformation. Therefore, for example, for EP17 steel with a high ultimate uniform deformation, this line is the longest in comparison with other materials. It should be noted that a similar prolonged maximum in the form of a horizontal line is also observed in the " $\sigma - \delta$ " diagram of this material (Fig. 6b). Therefore, to determine the coordinates of the point where the highest  $HB_t$  value will actually be, highprecision loads and displacements measurements are required for both types of deformation, which were obtained by indentation and tensile methods.

Thus, the " $HB_t - t/R$ " indentation diagrams and the " $\sigma - \delta$ " tension diagrams have similarities and common characteristic zones and points in different elastic and elastoplastic deformation stages. By virtue of analogy with tension diagrams, indentation diagrams can be used to find points corresponding to hardness at the elastic limit, hardness

**Table 1.** Elastic modulus and instrumented indentation parameters, which were determined in the elastic and elastoplastic deformation areas for structural materials ( $R = 0.5 \text{ mm}, E_i = 211,000 \text{ N/mm}^2, v_m = v_i = 0.3$ )

Material	$E_m, N/mm^2, Eq. (10)$	$a_0$ , N/mm <sup>3/2</sup> , Eq. (2)	y, Eq. (4)	n	a, N/mm <sup><math>n</math></sup>	q, N/mm <sup>2</sup> , Eq. (12)	q', Eq. (13)
AMTs	75,046	57,389	0.738	1.070	1766	3396	0.0453
15 Kh1M1F	211,403	109,554	0.499	1.095	6566	10,703	0.0506
Steel 50	204,097	107,627	0.508	1.068	8633	16,107	0.0789
35KhVFYuA	205,688	108,052	0.506	1.130	14,597	21,420	0.1041

at the yield strength and hardness at the ultimate strength, which will be described below.

#### Hardness determination at the elastic limit, at the yield strength, and at the ultimate strength

The idea of hardness determination at the elastic limit during ball indentation belongs to H. Hertz [29], who proposed to call it "absolute hardness." H. Hertz take into consideration that absolute hardness has a special physical meaning and it characterizes the material resistance to the ball elastic indentation. After the indentation load is completely removed, the elastically deformed material returns to its initial state, and reversible plastic deformation and the strain hardening do not affect the hardness-determined value.

However, the evaluation of absolute hardness or hardness at the elastic limit by measuring the elastic indent dimensions is rather difficult.

A simpler method was proposed by G. P. Zaitsev [30]. This method based on the H. Hertz equation, which establishes the relation between the indentation load and the elastic indentation diameter, and on the E. Meyer equation, which establishes the relation between the indentation load and the residual indentation diameter. In the joint solution of these two equations, the equation for evaluation of the indent diameter at the elastic limit can be obtained and then used to evaluate the hardness at the elastic limit. At the same time, in this method, there is a controversial assumption, which considers that the elastic and residual indent diameters are equal at one indentation load in the area of elastic into elastoplastic deformation transition.

Methods for determining hardness at the elastic limit were analyzed in [31] and a proposal was made to use ball instrumented indentation for this purpose. To do this, H. Hertz's equation (1) was also applied, which establishes the relation between the indentation load and the elastic displacement  $\alpha_0$  and the power dependence (16) of the indentation load on the elastoplastic displacement  $\alpha$ . As a result, an equation for evaluating the hardness at the elastic limit by the elastic displacement and independence on the elastic indentation depth was obtained. In the joint solution of equations (18) and (19) a more reasonable equation for evaluation the hardness at the elastic limit  $(HB_t)_{el}^*$  can be achieved:

$$(HB_t)_{el}^* = \frac{a_0^{\frac{n-1}{n-1.5}}}{2\pi Ra^{\frac{0.5}{n-1.5}\sqrt{\frac{0.5(n-1)}{n-1.5}}}}.$$
 (20)

Another approach to evaluating hardness at the elastic limit  $(HB_t)_{el}^*$  by instrumented indentation method is to study a small plastic deformation, for example, equal to 0.0005 = 0.05%, by analogy with the method for evaluating the elastic limit  $\sigma_{0.05}$  from the tension diagram of the tested material. In this regard, important studies were carried out in [32] using the M. P. Markovets equation [11] for evaluating the average contact deformation  $\Psi^{in}$  when the ball is pressed:

$$\psi^{in} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{d}{D}\right)^2} \right].$$
(21)

Moreover, in this case, it was assumed that the residual indent depth  $h_{0.05} = 0.0005D$ . However, when  $\Psi^{in} = 0.0005$  is substituted in the equation (21), the indent diameter  $d_{0.05} = 0.0447D$  can be determined. If this diameter is evaluated, then  $t_{0.05} = 0.0005D$  will be obtained. However, this will be the unrestored indent depth  $t_{0.05}$ , which is always greater than the residual indent depth  $h_{0.05}$  due to the elastic recovery during unloading. Thus, this approach can be more reasonably implemented if the equation for evaluating the residual deformation by the residual indent depth is known.

In this regard, the authors of this article propose to estimate the average residual deformation when the ball is used as indenter by the ratio of the residual indent depth *h* to the ball radius *R*, i.e.  $\psi_{\rm res}^{\rm in} = h/R$ . Then, with a residual strain 0.0005, the equation will be  $h_{0.05} = 0.0005$ R. The load  $F_{0.05}$ , which corresponds to  $h_{0.05}$  can be found from (12):

$$F_{0.05} = 0.0005qR^2. \tag{22}$$

On the other hand, if the equation (16) is used, so

$$t_{0.05} = \left(\frac{0.0005R^2q}{a}\right)^{1/n}.$$
 (23)

Then from (17) and (23), it follows:

$$(HB_t)_{0.05} = a^{\frac{1}{n}} (0.0005q)^{\frac{n-1}{n}} \frac{R^{\frac{n-2}{n}}}{2\pi}.$$
 (24)

It should be noted that the same approach can be applied to determine the hardness at the yield strength by instrumented indentation. For this, it is necessary to consider that the residual deformation is equal to 0.002 = 0.2%. Then, by using equations, which are similar to (22) - (24) with  $h_{0.2} =$  = 0.002R, an equation for evaluating the hardness at the yield strength can be obtained:

$$(HB_t)_{0.2} = \frac{a^{\frac{1}{n}}(0.002q)^{\frac{n-1}{n}}R^{\frac{n-2}{n}}}{2\pi}.$$
 (25)

Another approach for evaluating the conditional hardness at the yield strength  $(HB_t)_y$  was proposed by the authors of this paper in [28]. In this paper it was considered that at the initial stage of elastoplastic instrumented indentation the residual indent depth  $h_y$  is equal to the elastic component  $(\alpha_{el})_y$  of the total elastoplastic displacement  $\alpha_y$ . Under this condition it will be obtained

$$\alpha_{\nu} = h_{\nu} + (\alpha_{el})_{\nu}.$$
 (26)

The total unrestored indent depth  $t_{y}$  is

$$t_y = h_y + \gamma(\alpha_{el})_y = h_y(1 + \gamma).$$
 (27)

Then, the conditional hardness at the yield strength  $(HB_t)_y$  can be evaluated by the following equation, if (12), (17) and (27) are used:

$$(HB_t)_y = \frac{q}{2\pi(1+\gamma)}.$$
 (28)

In the particular case when  $E_m = E_i$  and  $\gamma = 0.5$ ,  $(HB_t)_{\gamma}$  will be

$$(HB_t)_y = \frac{q}{3\pi}.$$
 (29)

The most reliable method to determine the maximum hardness or hardness at the ultimate strength  $(HB_t)_u$  is to register the diagram " $HB_t - t/R$ ," which includes the maximum and subsequent decrease in hardness (see Fig. 6*a*).

If the diagram " $HB_t - t/R$ " cannot be recorded, then the primary indentation diagram " $F - \alpha$ " can be used to identify the inflection point *b*, which corresponds to the load  $F_b$  with the total displacement  $\alpha_b$ , from which  $(HB_t)_u$  can be evaluated. The point *b* is revealed more clearly in the indentation diagram with the logarithmic coordinates " $\ln F - \ln \alpha$ ." Other methods to identify *b* consist in determining the current values of  $dF/d\alpha$  or the hardening parameter *n*. If the  $dF/d\alpha$  becomes constant and the hardening parameter *n* is equal to 1, then this indicates that the point *b* is reached. The described methods of identifying the point *b* coordinates can be automated and graphically represented in the form of transformed diagrams " $dF/d\alpha - F$ " or "n - F".

Thus, the approaches to determining hardness at the elastic limit, hardness at the yield strength and hardness at the ultimate strength were described earlier. Each of these hardness characteristics can be determined at least by two methods. Table 2 shows the results of determining hardness characteristics in different ways for materials, which have different mechanical properties and strain hardening ability.

As follows from Table 2, for all presented materials  $(HB_t)_{el}^* < (HB_t)_{0.05} < (HB_t)_{0.2}$ . It is a consequence of greater hardening of the material when residual deformation is increased. The maximum hardness values  $(HB_t)_u$ , which is determined from the maximum diagrams " $HB_t - t/R$ " and from the  $dF/d\alpha = \text{const}$ , differ by no more than 3%. If the value of  $(HB_t)_{0,2}$  and  $(HB_t)_{\gamma}$  is compared, their difference does not exceed 10%. However, in any case, the determination of these hardness characteristics by different methods and equations gives results that are more accurate. The described methods for determining  $E_m$ ,  $(HB_t)_{el}^*$ ,  $(HB_t)_{0.05}$ ,  $(HB_t)_{0.2}$ ,  $(HB_t)_y$ ,  $(HB_t)_u$  can be automated by using instrumented indentation, the indentation diagram " $F - \alpha$ " and the proposed equations.

#### CONCLUSION

Instrumented indentation is an effective mechanical test of the surface layer of materials. Ball indentation diagrams "load – indenter displacement" with loading and unloading curves contain important information about material resistance to loading at the elastic and elastoplastic deformation stages. These diagrams, which are converted to diagrams "indentation Brinell hardness  $HB_t$  – relative unrestored indent depth t/R," are similar and have a relation with tensile diagrams "conditional stress  $\sigma$  – relative elongation  $\delta$ " and contain common characteristic zones and points from which stresses

**Table 2.** Determination results of the hardness characteristics  $(HB_t)_{el}^*$ ,  $(HB_t)_{0.05}$ ,  $(HB_t)_{0.2}$ ,  $(HB_t)_y$ ,  $(HB_t)_u$  for different structural materials by ball instrumented indentation (R = 0.5 mm)

Material	$(HB_t)_{el}^*, \text{N/mm}^2, $ Eq. (20)	$(HB_t)_{0.05}, \text{ N/mm}^2, $ Eq. (24)	$(HB_t)_{0.2}, \text{N/mm}^2,$ Eq. (25)	$(HB_t)_y$ , N/mm <sup>2</sup> , Eq. (28)	$(HB_t)_u,  {\rm N/mm^2}$ From the diagram	$(HB_t)_u,  \mathrm{N/mm^2}$ From d <i>F</i> /da
AMTs	296	328	359	349	465	451
15 Kh1M1F	845	999	1126	1137	1610	1641
Steel 50	1573	1612	1760	1701	2158	2167
35KhVFYuA	1603	1716	2012	2159	3390	3402

and strains can be determined under both types of loading material.

The hardness characteristics at the elastic limit, at the yield strength and at the ultimate strength, which were determined by the instrumented indentation diagrams, make it more reasonable to establish its relationship with the elastic limit, the yield strength and the ultimate strength that were determined by the tensile diagrams.

#### REFERENCES

- Grodzinski P. Elastic and plastic hardness of hard materials / Nature. 1952. Vol. 169. N 4309. P. 925 – 926.
- Grodzinski P. Hardness testing of plastics / Plastics. 1953. N 18. P. 312 – 314.
- Kaley G. N. Device and method for microhardness evaluation with the estimation of indent depth / Advances in Research and Industrial Experience. — Russia: GOSINTI, 1967. N 18-67-1044/95 [in Russian].
- Kaley G. N. Results of microhardness evaluation with the estimation of indent depth / Machine Science. 1968. N 3. P. 105 [in Russian].
- USSR Pat. N 365622, Degtyarev V. I., Kurten L. I., Markovets M. P., Matyunin V. M., Plotnikov V. P. Method of ultimate strength evaluation, 1970 [in Russian].
- Markovets M. P., Matyunin V. M., Degtyarev V. I. Hardness diagrams as the indicator of materials mechanical properties / Proc. Int. Conf. "Research and Control of materials mechanical properties by non-destructive methods". — Russia, Volgograd, 1972 [in Russian].
- Degtyarev V. I., Matyunin V. M., Lagveshkin V. Ya. Automatic registration of hardness diagrams / MPEI researches. — Moscow: MPEI, 1972. N 104. P. 86 – 89 [in Russian].
- Alekhin V. P., Berlin G. S., Isaev A. V. Method of materials micro indentation / Zavod. Lab. 1972. Vol. 38. N 4. P. 488 – 490 [in Russian].
- Bulychev S. I., Alekhin V. P., Shorshorov M. Kh., Ternovsky A. P., Shnyrev G. D. Young's modulus evaluation using instrumented indentation diagrams / Zavod. Lab. 1975. Vol. 41. N 11. P. 1137 – 1140 [in Russian].
- Bulychev S. I., Alekhin V. P., Shorshorov M. Kh., Ternovsky A. P. Materials mechanical properties evaluation using instrumented microindentation diagrams "load – displacement" / Probl. Prochn. 1976. N 9. P. 79 – 83 [in Russian].
- Markovets M. P. Evaluation of metal mechanical properties by hardness. — Moscow: Mashinostroenie, 1979. — 191 p. [in Russian].
- Tangena A. G., Hurks G. A. M. The determination of stressstrain curves of thin layers using indentation tests / J. Eng. Mater. Technol. 1986. N 3. P. 230.
- Bulychev S. I., Alekhin V. P. Materials instrumented indentation test. — Moscow: Mashinostroenie, 1990. — 224 p. [in Russian].
- Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / J. Mater. Res. Soc. 2004. Vol. 19. N 1. P. 3 – 20.

- Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564 – 1583.
- Fedosov S. A., Peshek L. The application of microindentation methods for materials mechanical properties evaluation. — Moscow: Izd. MGU, 2004. — 98 p. [in Russian].
- Golovin Yu. I. Nanoindentation and its potential. Moscow: Mashinostroenie, 2009. — 312 p. [in Russian].
- Kovalev A. P. Common regularities if ball indentation and estimation of surface layers mechanical properties / Uprochn. Tekhnol. Pokryt. 2007. N 1. P. 36 – 41 [in Russian].
- Matyunin V. M. Indentation as the materials mechanical properties diagnostics method. Moscow: Izd. MPEI, 2015. 288 p. [in Russian].
- State Standard GOST R 8.748-2011. Metallic materials Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1. Test method. — Moscow: Standartinform, 2013. — 28 p. [in Russian].
- State Standard GOST R 56232-2014. Stress strain curve evaluation using the ball instrumented indentation test. — Moscow: Standartinform, 2015. — 44 p. [in Russian].
- State Standard GOST R 8.904–2015. Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 2. — Moscow: Standartinform, 2016. — 30 p. [in Russian].
- State Standard GOST R 56474–2015. Space systems. Nondestructive control of materials and coatings mechanical properties by dynamic indentation. — Moscow: Standartinform, 2015. — 22 p. [in Russian].
- Hertz H. Über die Beruhrung fester elastischer Korper / Journal für die reine und angewanndte Mathematik. 1881. Bd. 92. S. 156 – 171 [in German].
- Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., Abusaif N., Stasenko N. A. Evaluation of hardness tester elastic compliance for ball instrumented indentation / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 4. P. 57 – 63 [in Russian].
- Drozd M. S., Matlin M. M., Sidyakin Yu. I. Engineering calculations for elastic-plastic contact strain. — Moscow: Mashinostroenie, 1986. — 224 p. [in Russian].
- Matlin M. M., Mozgunova A. I., Kazankina E. N., Kazankin V. A. Methods of non-destructive evaluation of machines components strength characteristics. — Moscow: Innovatsionnoe mashinostroenie, 2019. — 246 p. [in Russian].
- Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., Volkov P. V. Yield stress evaluation using the ball indentation diagram / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 6. P. 57 – 61 [in Russian].
- Hertz H. Über die Beruhrung fester elastischer Korper und über die Harte / Verhandlungen des Vereinis zur Beforderung des Gewerbefleifses. — Berlin, 1882. S. 174 – 175 [in German].
- Zaitsev G. P. Hertz research and Brinell test / Zh. Tekhn. Fiz. 1949. Vol. 19. N 3. P. 336 – 346 [in Russian].
- Beckpaganbetov A. U., Matyunin V. M., Nemytov D. S. Hardness determination at the transition of elastic strain to elastoplastic strain / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2004. Vol. 70. N 6. P. 42 – 46 [in Russian].
- Shabanov V. M. Metals resistance for initial plastic deformation during ball indentation / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 6. P. 63 – 69 [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-52-58

# РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ШАТУНА ОППОЗИТНОГО КОМПРЕССОРА ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЕРОЯТНОСТИ БЕЗОТКАЗНОЙ РАБОТЫ

## © Ирина Михайловна Петрова<sup>1\*</sup>, Михаил Александрович Филимонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, 101990, Россия, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4; \*e-mail: impetr@mail.ru

<sup>2</sup> АО НИЦ «Технопрогресс», 109548, Россия, Москва, Проектируемый проезд 4060, д. 6; e-mail: m948@lenta.ru

Статья поступила 17 июня 2019 г. Поступила после доработки 24 сентября 2019 г. Принята к публикации 23 декабря 2019 г.

В процессе эксплуатации наблюдаются случаи появления усталостных трещин в поршневых головках шатунов оппозитных компрессоров. В целях оценки вероятности их безотказной работы проведено исследование нагруженности шатунов компрессоров, работающих в химическом производстве. Экспериментальные исследования напряжений, действующих в элементах конструкций больших размеров, вызывают большие затруднения, поэтому их напряженное состояние определяли расчетными методами. При нагружении шатуна имеется участок, где действует распределенная нагрузка, и участок с зазором между цилиндрическими поверхностями, где контактное давление отсутствует. Установлены силы, действующие на границе участков контакта и зазора пальца с расточкой шатуна: радиальная сила N, тангенциальная сила Q и изгибающий момент M. Силы N и Q рассмотрены как функции угла контакта α. Путем численного эксперимента определены напряжения в зоне от угла а, соответствующего окончанию зоны контакта, до угла перехода головки в стержень шатуна. При этом варьировались эксплуатационные нагрузки и зазоры в сопряжении шатун – палец. Экспериментально определены величины и характер изменения нагрузок, действующих на кривошипно-шатунный механизм компрессора в процессе его работы. Установлен характер распределения напряжений в сечениях шатуна, выявлены наиболее нагруженные сечения. Сопоставление данных натурного эксперимента и результатов численных исследований распределения напряжений показало их практическое совпадение. При этом численный эксперимент позволяет оценить одновременное влияние нагрузок и зазоров на рост напряжений, что практически невозможно осуществить путем экспериментальных исследований.

**Ключевые слова:** нагруженность; численный эксперимент; тензометрия; распределение напряжений; вероятность разрушения.

## COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE STRESS STATE OF THE CONNECTING ROD OF THE OPPOSED COMPRESSOR TO ASSESS THE PROBABILITY OF FAILURE-FREE OPERATION

#### © Irina M. Petrova<sup>1\*</sup>, Mikhail A. Filimonov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Malyi Kharitonievskii per., Moscow, 101990, Russia; \*e-mail: impetr@mail.ru

JSC "Technoprogress", 6, Proektiruemyi pr. 4060, Moscow, 109548, Russia; e-mail: m948@lenta.ru

Received June 17, 2019. Revised September 24, 2019. Accepted December 23, 2019.

Fatigue cracks in the piston heads of the connecting rods of opposed compressors can occasionally develop in service. A study of the loading of the connecting rods of the compressors operating in chemical production was carried out to assess the probability of their failure-free operation. Since the experimental study of stresses acting in large structural elements is rather difficult, the study of the stress state was carried out using computational methods with subsequent comparison of the results with the experimental data. When loading the connecting rod, there is an area affected by the distributed load and another area with a gap between the cylindrical surfaces where the contact pressure is absent. The forces acting on the boundary of the contact areas and the gap of the finger with the connecting rod bore are determined: the radial force N, tangential force Q and bending moment M. N and Q are considered functions of the contact angle  $\alpha$ . Using numerical experiments, we determined the stresses in the zone from the angle  $\alpha$  corresponding to the end of the contact zone to the angle of transition of the head in the shank of connecting rod in conditions of varied operational loads and gaps in the connecting rod — finger coupling. The values and character of changes in the loads affecting the crank mechanism of the compressor during operation are determined experimentally. The distribution of stresses in the sections of the connecting rod and the most loaded cross-sections are specified. the results of the numerical experiment are compared with the experimental data. Comparison of the results of numerical and field experiments has shown that the numerical experiment provides the similar assessment of the stress distribution, moreover, the numerical experiment allows us to estimate the simultaneous effect of both loads and gaps on the stress growth which is almost impossible to be determined by experimental studies.

Keywords: loading; numerical experiment; tensometry; stress distribution; probability of failure.

#### Введение

В химической промышленности машины и агрегаты работают в агрессивных средах, при высоких давлениях и температурах. Перерабатываемые реагенты представляют собой взрывоопасные и токсичные вещества. В этих условиях отказы оборудования могут вызывать чрезвычайно опасные ситуации. Следовательно, машины и агрегаты должны обладать надежностью, гарантирующую безопасную эксплуатацию. На ряде предприятий, эксплуатирующих азотоводородные компрессоры, наблюдались случаи разрушения шатунов [1]. Обследование разрушенных машин показало, что все случаи поломок идентичны и явились следствием появления усталостных трещин в поршневых головках. Как правило, образование трещин начиналось с внутренней поверхности головки в ее среднем сечении. Экспериментальные исследования работоспособности элементов конструкций, отличающихся большими размерами и работающими в химическом производстве, представляют большие затруднения. Расчет прочности головки шатуна компрессора содержит ряд допущений, на него влияют кривизна головки, угол заделки, зазор между пальцем и втулкой, конструктивные особенности исполнения головок. Цель работы исследование напряженного состояния головки экспериментальными и расчетными методами с использованием численного эксперимента в целях сопоставления полученных результатов. Поскольку поверхностных повреждений, возникающих от действия контактных напряжений, в обследованных машинах не наблюдалось, при оценке вероятности безотказной работы шатуна их во внимание не принимали. Ранее уже рассмотрена вероятность отказа элементов механической системы в зависимости от зазоров [2] и использованы методы оценки механических систем путем моделирования их технического состояния [3].

#### Методы исследования

Исследования проводили на крейцкопфной головке шатуна компрессора 6ЧБК-355 (поршневое усилие 25 т). При нагружении шатуна можно выделить два характерных участка (рис. 1): зону

контакта цилиндрических поверхностей шатунного пальца и головки шатуна с углом контакта 2α<sub>0</sub>, где действует распределенная нагрузка, и участок с зазором между цилиндрическими поверхностями, где контактное давление отсутствует ( $\alpha_0 < \phi < -\alpha_0$ ). Практика показала, что образование и развитие усталостных трещин, разрушение головок в процессе эксплуатации происходили в сечении головок с координатами 80 – 100° от продольной оси симметрии шатуна, что свидетельствует о действии максимальных напряжений в этих сечениях. Следовательно, наибольший интерес вызывает распределение напряжений в этих зонах, а не в месте перехода головки в стержень шатуна. Случаи развития трещин в зоне контакта пальца с поверхностью шатуна не наблюдались. Как отмечено в [4], на границе контакта и зазора пальца с расточкой шатуна при переходе к статически определимой системе возникают растягивающая (сжимающая) сила N, перерезывающая сила Q, изгибающий момент M. Для определения угла контакта 2α<sub>0</sub> приняты следующие допущения: головка шатуна нерастяжима, палец абсолютно жесткий, силы трения в зоне контакта отсутствуют. В области контакта головка шатуна плотно прилегает к пальцу. Для рассматриваемой конструкции жесткость пальца



**Рис. 1.** Силы, действующие в головке шатуна оппозитного компрессора

**Fig. 1.** The forces acting in the connecting rod head of the opposed compressor

= -



**Рис. 2.** Распределение напряжений на внутренней поверхности головки шатуна, полученные численным экспериментом: сплошная, штриховая, штрихпунктирная линии соответствуют зазорам  $\Delta$ , равным 0,15, 0,10, 0,05 мм

Fig. 2. Stress distribution on the inner surface of the head of the connecting rod obtained in numerical experiment: solid, dashed, and dash-dotted lines correspond to gaps  $\Delta$  0.15, 0.10, and 0.05 mm, respectively

на несколько порядков больше жесткости головки шатуна. В этом случае кривизна внутренней поверхности головки шатуна в пределах угла контакта будет равна кривизне пальца. Тогда на участке *AB* (см. рис. 1) кривизна постоянна и изгибающий момент [5]

$$M^* = \frac{EI_x \left(r - \rho^*\right)}{r\rho^*},\tag{1}$$

где E — модуль упругости;  $I_x$  — момент инерции; r — средний радиус головки;  $1/\rho^* = 1/(r_0 + h/2)$  — кривизна головки в области контакта,  $r_0$  — радиус поршневого пальца, h — высота сечения головки.

На границе участков контакта и зазора пальца с расточкой шатуна, например, в т. B, возникают радиальная сила  $N_B$ , тангенциальная сила  $Q_B$  и изгибающий момент  $M_B$  (аналогичная картина будет наблюдаться и в т. A). Поскольку жесткость пальца на несколько порядков больше жесткости головки шатуна, то [6] на участке контакта BO будет действовать постоянный изгибающий момент  $M_B$ . Из условия сопряжения участков AB и BO изгибающие моменты равны:  $M_B = M^*$ . Момент в текущем сечении, при начале отсчета угла  $\alpha$  от границы участков (контактный угол  $2\alpha_0$ ), составит

$$M = M^* + N_B(1 - \cos \alpha) - Q_B r \sin \alpha.$$
(2)

Тогда уравнение упругой линии кольца [6] будет иметь вид

$$\frac{\mathrm{d}^2 W}{\mathrm{d}a^2} + W = -\frac{Mr}{EI_x}.$$
(3)

Подставив формулу (2) в уравнение (3), получим

$$\frac{\mathrm{d}^2 W}{\mathrm{d}\alpha^2} + W = \frac{r^2}{EI_x} [M^* + N_B r(1 - \cos\alpha) - Q_B r \sin\alpha], \quad (4)$$

где *W* = -d*V*/dα — радиальное смещение точки контакта; *V* — окружное смещение точки кольца; *r* — радиус упругой линии кольца.

Угол поворота нормали (9) определим из выражения [6]

$$\Delta = \frac{V}{r} - \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\alpha}.$$

Как отмечено в работе [7], используя граничные условия при  $\alpha = 0$  и  $\alpha = \pi - \alpha_0$ , можно определить значения силовых факторов N и Q как функций угла α. Методом численного эксперимента с использованием формулы (4) находили напряжения в зоне от угла α<sub>0</sub> до угла перехода головки в стержень шатуна. При этом варьировали эксплуатационные нагрузки и зазоры в сопряжении шатун – палец. Расчет напряженного состояния головки шатуна проводили для сечений, находящихся в пределах углов от а, соответствующего окончанию зоны контакта, до  $\phi = 135^{\circ}$ (см. рис. 1). Заданные нагрузки соответствовали эксплуатационным: 180 кН при номинальном режиме работы; 250 кН — при работе с перегрузкой; 100 кН — при недогрузке машины. Зазоры в сопряжении шатунный палец — расточка шатуна также задавали в соответствии с эксплуатационными: крайние значения — 0,05 и 0,15 мм. Среднее значение зазора приняли равным 0,1 мм. По результатам аналитических расчетов, в которых варьировали нагрузки в деталях кривошипно-шатунного механизма и зазоры в сопряжении расточка шатуна – палец шатуна, определяли напряжения, действующие в наиболее нагруженном сечении головки шатуна. Распределение напряжений на внутренней поверхности головки шатуна в зависимости от нагрузки и величины зазора показано на рис. 2.

Для экспериментальной оценки напряженного состояния шатуна были проведены натурные тензометрические испытания при различных режимах работы компрессора.

Основными задачами экспериментальных исследований напряженно-деформированного со-



**Рис. 3.** Расположение тензодатчиков на внутренней (*a*) и внешней (*б*) поверхностях головки шатуна **Fig. 3.** Location of load cells on the inner (*a*) and outer (*b*) surfaces of the head of the connecting rod

стояния шатунов компрессора являлись: определение величины и характера изменения нагрузок, действующих на кривошипно-шатунный механизм компрессора в процессе его работы; установление характера распределения напряжений в элементах шатуна с выявлением наиболее нагруженных сечений; сопоставление результатов численного эксперимента с данными экспериментальных исследований. Тензодатчики наклеивали на головку шатуна по схеме, представленной на рис. 3. Были приняты необходимые меры для защиты тензодатчиков от коррозионной среды, температурных влияний и электрических наводок. Для исключения влияния возникающих температурных деформаций использовали компенсационные тензодатчики, которые наклеивали на пластины, изготовленные из того же материала, что и шатун. Качество сушки тензодатчиков проверяли мегометром. Места наклейки тензодатчиков закрывали лавсановой пленкой, поверх которой наносили герметизирующее покрытие на основе битумных масс, составленных по рецептуре и технологии, приведенных в [8]. После нанесения покрытия дополнительно контролировали сопротивление изоляции, целостность тензодатчиков и отсутствие короткого замыкания на массу шатуна. Тензометрические испытания проводили при различных режимах работы компрессора. Полученный в результате эксперимента массив данных обрабатывали статистическими методами дисперсионного анализа [9, 10]. Распределение напряжений на внутренней и наружной стороне головки шатуна представлено на рис. 4.

#### Обсуждение результатов

Анализ распределения напряжений, полученных расчетом, позволяет оценить тенденцию их изменения в зависимости от величин приложенной нагрузки, зазоров в сопряжении, а также изменение угловых координат сечений с экстремальными значениями напряжений. Из рис. 2 видно, как меняется характер распределения напряжений на внутренней поверхности головки шатуна с увеличением нагрузок. Показано влияние зазора на рост напряжений в сечениях головки и на координаты сечений с максимальными напряжениями. Увеличение зазора от минимальной до максимальной величины вызывает рост напряжений на 20 – 30 %. С повышением нагрузок в пределах одной величины зазора в сопряжении координаты сечения с максимальными напряжениями смещаются в сторону увеличения угла ф (см. рис. 2). Увеличение зазора при одной и той же нагрузке, наоборот, приводит к смещению угла ф в меньшую сторону.

По распределению напряжений по угловым сечениям головки шатуна для внутренней и внешней поверхностей головки шатуна при действии растягивающих сил 250 и 180 кН (см. рис. 4) видно, что с ростом нагрузок более резко увеличиваются напряжения для сечений внутренней поверхности головки шатуна по сравнению с ее внешней поверхностью. Максимальные величины напряжений, действующие на внутренней поверхности головки шатуна, в 2,7 – 2,9 раза превышают напряжения на наружной поверхности головки. Это соответствует тому, что все имевшие место случаи образования трещин и разрушения начинались с внутренних поверхностей головок. Отсюда следует, что для оценки



**Рис. 4.** Распределение напряжений по угловым сечениям головки шатуна при действии растягивающих сил 250 (*a*) и 180 кН (*б*): Б1 и Б2 — внутренняя и внешняя поверхности головки шатуна





Рис. 5. Распределение напряжений по угловым сечениям головки шатуна при действии растягивающей силы 180 кН: 1 — растяжение; 2 — сжатие

**Fig. 5.** Stress distribution on the angular cross section of the head of the connecting rod under the impact of tensile force 180 kN: 1 — stretching, 2 — compression

прочности и надежности шатунов компрессора необходимо в первую очередь учитывать напряжения, возникающие на внутренних поверхностях головок шатунов компрессоров. Зависимость напряжений от типа и величины нагрузки показывает, что растягивающие нагрузки оказывают большее влияние на рост напряжений, чем сжимающие (рис. 5).

Сопоставляя результаты численного и натурного экспериментов (рис. 6), можно сделать вывод, что они дают аналогичную оценку распределения напряжений, но численный экспери-



**Рис. 6.** Распределение напряжений на внутренней поверхности головки шатуна, полученных расчетом (Б1) и экспериментально (Б2)

**Fig. 6.** Stress distribution on the inner surface of the head of the connecting rod, obtained by calculation (B1) and experimentally (B2)

мент — более консервативную по их величинам. Кроме того, численный эксперимент позволяет оценить одновременное влияние увеличения зазоров на рост напряжений, что практически невозможно сделать путем экспериментальных исследований [11]. Проведенные экспериментальные испытания позволили определить напряжения в головке шатуна в процессе эксплуатации. Тензометрические испытания показали, что шатун работает при регулярной переменной нагруженности с асимметричным циклом. Установлено, что наиболее нагруженным в крейцкопфной головке шатуна является внутренняя поверхность ее средней части, расположенная в пределах угла  $\phi = 95 - 115^\circ$ . Для данного сечения шатуна, как наиболее нагруженного, проведена оценка вероятности разрушения в зависимости от нагрузки и величины зазора с использованием данных о напряженно-деформированном состоянии головки шатуна при эксплуатационном нагружении (см. таблицу).

Характеристики сопротивления усталости шатуна определяли по рекомендациям [12, 13] и ГОСТ 25.504 «Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы расчета характеристик сопротивления усталости». Шатун изготовлен из стали 40Х, для которой на основе справочных данных предел выносливости  $\sigma_{-1} = 280 - 290$  МПа. Предел выносливости шатуна определяли по методике, приведенной в ГОСТ 25.504 по формуле

$$\sigma_{-1\pi} = \sigma_{-1}/K,\tag{5}$$

где  $\sigma_{-1\alpha}$  — предел выносливости детали; K — коэффициент снижения предела выносливости, учитывающий совместное влияние концентрации напряжений, снижение предела выносливости при увеличении размера детали (масштабный фактор), качество поверхностной обработки, поверхностное упрочнение, анизотропию материала. Вероятность разрушения детали оценивали, используя гипотезу С. В. Серенсена – В. П. Когаева [12] о постепенном снижении предела выносливости вследствие циклических нагрузок:

$$\sigma_{-1i} = \sigma_{-1i-1} \left[ 1 - \frac{n_i}{N_i} k \left( \frac{\sigma_{ai}}{\sigma_{-1i-1}} - 1 \right) \right].$$
(6)

Здесь о<sub>-1i</sub> — предел выносливости исходного материала, соответствующий базе 107 циклов, не подвергавшегося предварительному нагружению; *k* — параметр, характеризующий интенсивность снижения предела выносливости от предварительного нагружения; N<sub>i</sub> — число циклов по кривой усталости исходного материала, соответствующее амплитуде нагружения о<sub>аi</sub>. Практический опыт использования уравнения (6) показал, что величину k можно принять равной 1,65. При расчете по формуле (6) приняты допущения, что амплитуды в блоке нагружения расположены по убывающей и циклическое нагружение уже поврежденных предварительным циклическим нагружением образцов приведет к новому снижению предела выносливости.



**Рис. 7.** Вероятность разрушения шатунов в зависимости от нагрузки и зазора в сопряжении. Значения поршневых сил: *1* — 250 кH; *2* — 180 кH; *3* — 100 кH

**Fig. 7.** Dependence of the probability of failure of the connecting rod on the load and gap in the coupling: 1 - 250 kN; 2 - 180 kN; 3 - 100 kN

Алгоритм расчета долговечности с использованием формулы (6) приведен в [13]. Вероятность разрушения детали за назначенный период эксплуатации при заданном законе распределения амплитуд напряжений или блоке нагружения, полученными экспериментально, определяли с помощью квантили

$$u_p = 1 - \frac{\widetilde{n}}{\sqrt{\widetilde{n}^2 v_{\sigma_{-1}}^2 + v_{\varepsilon}^2}},\tag{7}$$

где  $\widetilde{n} = n_p/n$  относительный коэффициент запаса,  $n_p = \sigma_{a \max} / \sigma_{-1}$  — предельный коэффициент нагруженности;  $n = \overline{\sigma}_{a_{\text{max}}} / \overline{\sigma}_{-1 \pi}$  — отношение среднего значения максимальной амплитуды в блоке нагружения к среднему пределу выносливости; v<sub>д-1</sub> — коэффициент вариации предела выносливости; v<sub>е</sub> — коэффициент вариации максимальных амплитуд в блоке нагружения. Предельный коэффициент нагруженности  $n_p =$ =  $\sigma_{a \max}/\sigma_{-1}$  обозначает, что при  $\sigma_{a \max}/\sigma_{-1} > n_p$ усталостные разрушения наступят до истечения срока службы или заданного значения долговечности, а при  $\sigma_{a \max}/\sigma_{-1} < n_p$  разрушений не будет. По полученным значениям квантилей с использованием таблиц математической статистики [14] определяли вероятность разрушения. С использованием формул (6) и (7) по алгоритму, приведенному в [13], оценена вероятность разрушения шатуна в зависимости от величин на-

Xарактеристики переменных напряжений, действующих на шатун в эксплуатации Characteristics of variable stresses acting on the connecting rod in operation

Среднее значение	Среднее значение	Среднее	Амплитуда	Среднее значение	Коэффициент вари-
максимального напря-	минимального напря-	напряжение	цикла σ <sub>а</sub> ,	эквивалентной ампли-	ации эквивалентной
жения цикла о <sub>тах</sub> , МПа	жения цикла $\sigma_{\min}$ , МПа	цикла $\sigma_m$ , МПа	МПа	туды цикла о <sub>аэ</sub> , МПа	амплитуды цикла $\vartheta_{\sigma_{a \vartheta}}$
102	17,7	68,2	54	57,6	0,097

грузки и зазора. Результаты расчета представлены на рис. 7.

#### Заключение

Напряжения в головке шатуна оппозитного компрессора, найденные численными методами исследования, превысили напряжения, определенные экспериментально, на 7 – 22 % и дали более консервативную оценку напряженного состояния. Использование расчетных методов определения напряжений позволяет оценить влияние нагрузок, зазоров в сопряжении палец – головка шатуна и заблаговременно принять необходимые меры по поддержанию требуемого уровня вероятности безотказной работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гусев Б. М., Несвижский Ф. А., Петрова И. М., Филимонов М. А. Повышение надежности оппозитных компрессоров / Экспресс-информация. Отечественный производственный опыт. Серия азотная промышленность. 1986. № 4. С. 8 – 10.
- Петрова И. М., Филимонов М. А. Вероятность отказа элементов механической системы в зависимости от зазоров / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2018. № 2. С. 25 – 29.
- Гриб В. В., Петрова И. М., Романов А. Н. Оценка вероятности отказа механических систем моделированием технического состояния / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2016. № 5. С. 55 – 60.
- Феодосьев В. И. Сопротивление материалов. М.: МГТУ, 2018. — 543 с.
- Гольбац-Кокин Э. М. Расчет поршневой головки шатуна с учетом ее жесткости и зазора посадки в ней пальца / Энергомашиностроение. 1969. № 8. С. 39 – 41.
- Бояршинов С. В. Основы строительной механики машин. — М.: Машиностроение. 1973. — 456 с.
- 7. Петрова И. М., Филимонов М. А. Оценка надежности шатунов компрессора / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2018. № 2. С. 25 – 29.
- Тензометры в машиностроении: Справочное пособие / Под ред. Р. Л. Макарова — М.: Машиностроение, 1975. — 288 с.
- Степнов М. Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. — М.: Машиностроение, 1972. — 232 с.
- Хикс Ч. Основные принципы планирования эксперимента. — М.: Мир, 1967. — 405 с.
- 11. **Гриб В. В., Сафонов Б. П., Жуков Р. В.** Динамика механизма движения поршневого компрессора с учетом зазоров в

подвижных соединениях / Вестник машиностроения. 2002. № 4. С. 3 – 7.

- Когаев В. П. Расчеты на прочность при напряжениях, переменных во времени. — М.: Машиностроение, 1993. — 363 с.
- МУ. Расчеты деталей машин на выносливость в вероятностном аспекте. Редакторы: А. П. Гусенков, И. М. Петрова, И. В. Гадолина. М.: ИМАШ РАН МЦНТИ, 1991. 85 с.
   Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической
- Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. — М.: Наука, 1965. — 464 с.

#### REFERENCES

- Gusev B. M., Nesvizh F. A., Petrova I. M., Filimonov M. A. Improving the reliability of opposition compressors / Ékspressinf. Otech. Proizv. Opyt. Ser. Azot. Promyshl. 1986. N 4. P. 8 – 10 [in Russian].
- Petrova I. M., Filimonov M. A. Probability of failure of mechanical system elements depending on the gaps / Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin. 2018. N 2. P. 25 – 29 [in Russian].
- Grib V. V., Petrova I. M., Romanov A. N. Evaluation of the probability of failure of mechanical systems modeling of technical condition / Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin. 2016. N 5. P. 55 – 60 [in Russian].
- Feodosiev V. I. Resistance of materials. Moscow: MGTU, 1970. — 560 p. [in Russian].
- Gol'bats-Kokin E. M. Calculation of the piston connecting rod taking into account its stiffness and clearance of finger / Énergomashinostroenie. 1969. N 8. P. 39 – 41 [in Russian].
- Boyarshinov S. V. Fundamentals of structural mechanics of machines. — Moscow: Mashinostroenie, 1973. — 456 p. [in Russian].
- 7. **Petrova I. M., Filimonov M. A.** Evaluation of the reliability of the connecting rod of the compressor / Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin. 2018. N 2. P. 25 29 [in Russian].
- Strain gauges in mechanical engineering. Reference book / R. L. Makarov (ed.). — Moscow: Mashinostroenie, 1975. — 287 p. [in Russian].
- Stepnov M. N. Statistical processing of mechanical test results. — Moscow: Mashinostroenie, 1972. — 232 p. [in Russian].
- Hicks C. Basic principles of planning the experiment. Moscow: Mir, 1967. 405 p. [in Russian].
- 11. Grib V. V., Safonov B. P., Zhukov R. V. Dynamics of the mechanism of movement of the piston compressor taking into account the gaps in the movable joints / Vestn. Mashinostr. 2002. N 4. P. 3 7 [in Russian].
- Kogaev V. P. Strength calculations at stresses variable in time. — Moscow: Mashinostroenie, 1993. — 363 p. [in Russian].
- MU. Calculations of machine parts for endurance in the probabilistic aspect / A. P. Gusenkov, I. M. Petrova, I. V. Gadolina, Eds. — Moscow: IMASh RAN – MTsNTI, 1991. — 85 p. [in Russian].
- Bol'shev L. N., Smirnov N. I. Tables of mathematical statistics. — Moscow: Nauka, 1965. — 464 p. [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-59-64

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОЩАДИ ПЕТЛИ МЕХАНИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

### © Геннадий Дмитриевич Петрушин, Алла Геннадьевна Петрушина\*

Тульский государственный университет, Россия, 300012, Тула, пр. Ленина, д. 92; \*e-mail: petrushina.al@yandex.ru

Статья поступила 13 мая 2019 г. Поступила после доработки 2 сентября 2019 г. Принята к публикации 12 ноября 2019 г.

Метод гистерезисной петли относится к прямым способам определения характеристик рассеяния энергии и изучения процессов неупругости в материалах. Он основан на непосредственном получении петли механического гистерезиса путем статического нагружения и разгрузки образца с замером соответствующих деформаций. Относительное рассеяние энергии при этом определяется как отношение площади петли гистерезиса к упругой энергии, соответствующей максимальной амплитуде деформации. Построение петли гистерезиса выполняли на установке «Крутильный маятник для определения механических свойств материалов», которая может работать как прибор для измерения величины внутреннего рассеяния энергии методом затухающих колебаний и как прецизионная испытательная машина на кручение с использованием деформирующего устройства. Цель работы — определение площади петли статического гистерезиса подбором математических моделей кривых нагружения и разгрузки с последующим численным интегрированием с использованием значений ординат в равноотстоящих точках. Анализ применения полиномов второй или третьей степени проводили по критерию наименьшей суммы квадратов неувязок между эмпирическими и рассчитанными значениями функций. Исходными данными для оценки коэффициентов регрессии в полиномиальных уравнениях являлись экспериментально полученные координаты точек диаграмм деформации образца при его нагружении и разгрузке. Отличительной особенностью предложенного метода является то, что для расчета площади петли статического гистерезиса не используются аналитические зависимости между напряжениями и деформациями, полученные Н. Н. Давиденковым и содержащие трудно определяемые геометрические параметры петли, которые заранее должны быть установлены по известным значениям логарифмического декремента колебаний, определяемым из эксперимента. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что оценка относительного рассеяния энергии в ферритном сером чугуне, выполненная прямым методом определения площади петли механического гистерезиса при различных амплитудах сдвиговой деформации, хорошо согласуется с данными, полученными косвенным методом затухающих колебаний на установке аналогичного класса.

**Ключевые слова:** математическая модель; петля гистерезиса; модуль упругости; диаграмма деформации; процессы неупругости; рассеяние энергии.

## DETERMINATION OF THE AREA OF MECHANICAL HYSTERESIS LOOP USING MATHEMATICAL MODELS

#### © Gennady D. Petrushin, Alla G. Petrushina\*

Tula State University, 92, prosp. Lenina, Tula, 300012 Russia; \*e-mail: petrushina.al@yandex.ru

Received May 13, 2019. Revised September 2, 2019. Accepted November 12, 2019.

A method of the hysteresis loop relates to the direct methods for determination of the energy dissipation and studying the inelasticity in the material. The method is based on the direct formation of the mechanical hysteresis loop by static loading and unloading of the sample and measuring of the corresponding deformations. The relative energy dissipation is defined as the ratio of the hysteresis loop area to the elastic energy corresponding to the maximum amplitude of strain. Construction of the hysteresis loop is performed on the installation "torsional pendulum for determination of the mechanical properties of materials" which can work as a device for measuring internal energy dissipation by damped oscillations, and as a precision torsion test machine using a deforming device. The aim of this work is to determine the area of the static hysteresis loop through the choice of the mathematical models of loading and unloading curves with subsequent numerical integration using the ordinate values at equidistant points. The analysis of using polynomials of the second or third degree was carried out according to the criterion of the smallest sum of squared deviations between the empirical and calculated values of the function. The experimentally obtained coordinates of the points of the deformation diagram of the sample during loading and unloading were used as initial data for estimation of regression coefficients in polynomial equations. A distinctive feature of the proposed method is that analytical dependences between stresses and strains obtained by N. N. Davidenkov and containing hard-to-determine geometric parameters of the loop, which must be pre-set from the known values of the logarithmic decrement of oscillations obtained from the experiment are not used in the developed method to calculate the area of the static hysteresis loop. It is shown that a comparative assessment of the relative energy scattering in the ferrite gray iron performed by the direct method of determining the area of the mechanical hysteresis loop at different amplitudes of shear deformation, is in good agreement with the data obtained by the indirect method of damped oscillations on an installation of the similar class.

**Keywords:** mathematical model; hysteresis loop; elastic modulus; deformation diagram; inelasticity; energy dissipation.

#### Введение

Образование петли механического гистерезиса — следствие невыполнения линейного закона Гука, так как модуль упругости в течение цикла нагружения не является постоянным, а зависит в какой-либо степени от деформации. Метод статической петли гистерезиса относится к прямым способам изучения процессов неупругости в материалах [1]. Он предусматривает непосредственное получение петли гистерезиса в координатах внешнее напряжение — деформация путем замера соответствующих деформаций при ступенчатом статическом нагружении и разгрузке образца.

Определение площади петли гистерезиса широко распространенная проблема, с которой приходится сталкиваться не только при механических испытаниях материалов, но и при изучении свойств ферромагнетиков и ферримагнетиков, электрических и электронных систем. В каждом из этих случаев исследователям приходится анализировать особенности их поведения при внешнем воздействии [2, 3].

Площадь петли гистерезиса  $\Delta W$  может служить мерой рассеяния энергии, которая определяет в некотором масштабе величину необратимо рассеянной энергии во всем объеме материала образца за цикл деформирования. Демпфирующие свойства материалов, которые характеризуются величиной относительного рассеяния энергии  $\Psi$ , можно оценить отношением площади петли гистерезиса  $\Delta W$  к упругой энергии W, соответствующей максимальной амплитуде деформации, что относится к прямым методам определения внутреннего рассеяния энергии. Полученное в этом случае значение  $\Psi$  может быть использовано для сравнительной оценки демпфирующих свойств материалов [4].

#### Методы исследования

Впервые Н. Н. Давиденков [5] вывел уравнения восходящей и нисходящей ветвей петли гистерезиса, которые в обобщенном виде можно представить как

$$\ddot{\sigma} = E \left\{ \varepsilon \mp \frac{v}{n} [(\varepsilon_0 \pm \varepsilon)^n - 2^{n-1} \varepsilon_0^n] \right\}, \tag{1}$$

где E — модуль нормальной упругости материала;  $\varepsilon_0$  — максимальное значение амплитуды деформации при нагружении; v и n — геометрические параметры петли гистерезиса, которые определяются для каждого материала экспериментально.

Интегрируя выражение (1), можно рассчитать площадь петли гистерезиса при условии, что параметры v и n заранее определены по известным значениям логарифмического декремента колебаний, полученным из эксперимента. Необходимо отметить, что введение в уравнение (1) постоянных параметров v и n предполагает геометрическое подобие всех петель гистерезиса независимо от величины амплитуды деформации и ограничивает возможность учета энергетических потерь для материалов, рассеяние энергии в которых будет выражаться сложной функцией от деформации.

При значительном механическом гистерезисе, характерном для неметаллических материалов [6, 7], площадь петли можно определить при ее копировании на миллиметровую бумагу с последующими трудоемкой обработкой и получением результатов со значительной погрешностью.

В данной работе для определения площади петли механического гистерезиса использовали не аналитические зависимости, описывающие ветви петли и содержащие неизвестные и трудно определяемые параметры, а экспериментально полученные координаты кривых нагружения и разгрузки образца.

В качестве установки для построения петли механического гистерезиса использовали релаксатор РДУ-ТулПИ, который за счет возможности совмещения нескольких режимов нагружения может работать одновременно как прибор для измерения величины внутреннего рассеяния энергии методом затухающих колебаний и как прецизионная испытательная машина на кручение тонких (≤1,0 мм<sup>2</sup>) проволочных образцов. Это позволяет получить на одном образце без его демонтажа в ходе одного эксперимента целый комплекс микромеханических и физических характеристик и зависимостей, в число которых входят диаграммы деформации и статическая петля гистерезиса [8].

Построение петли механического гистерезиса (ПМГ) проводили при испытании стержневого образца ферритного серого чугуна СЧ10 (ГОСТ 3443–87) [9] с длиной рабочей части 85 мм и площадью поперечного сечения ~1 мм<sup>2</sup>. Скорость деформации образца при измерении ПМГ составляла ~5 · 10<sup>-5</sup> с<sup>-1</sup>.

Нагружение образца при испытаниях проводили дискретно, постепенно увеличивая деформацию от нулевого до максимального значения. Применение регулируемого мощного электромагнита в системе нагружения позволяло получать значительные крутящие моменты при деформировании образца при сравнительно небольшой величине рабочего тока на обмотке рамки установки. В качестве первичного результата измерений получали зависимость деформации образца ( $\gamma_i$ ) от величины тока ( $I_i$ ), необходимого для закручивания деформирующей системы с образцом при его нагружении и разгрузке. Графически эта зависимость в виде петли механического гистерезиса представлена на рис. 1.

#### Обсуждение результатов

При построении кривой в координатах напряжение — деформация (рис. 2) для расчета величины деформирующего напряжения использовали зависимость

$$\tau_i = KI_i, \tag{2}$$

где  $\tau_i$  — текущее сдвиговое напряжение, соответствующее деформации  $\gamma_i$ , МПа;  $I_i$  — текущее значение тока (мА), соответствующее деформации  $\gamma_i$ . Коэффициент K рассчитывали из соотношения

$$K = G \frac{\gamma'}{I'},\tag{3}$$

где G — модуль сдвига материала образца,  $H/MM^2$ ;  $\gamma'$  и I' — деформация и ток, отвечающие положению макроскопического предела упругости. Значения  $\gamma'$  и I' определяли по первоначально построенным кривым нагружения как координаты точки отклонения диаграммы деформации от линейности. Величину модуля сдвига G оценивали из соотношения  $G/E \approx 3/8$  при известном значении модуля нормальной упругости E изотропного материала [10].

Площадь *S* статической петли гистерезиса в координатах напряжение – деформация (см.

Рис. 1. Вид петли механического гистерезиса, полученной статическим нагружением образца чугуна кручением с последующей разгрузкой, в координатах сила тока – деформация

**Fig. 1.** Type of the mechanical hysteresis loop obtained by static loading of the cast iron specimen by torsion followed by unloading in the coordinates "current strength – deformation"

**Рис. 2.** Схема определения площади ПМГ (S) как разности площадей фигур при нагружении  $(S_1)$  и разгрузке  $(S_2)$  образца

**Fig. 2.** The scheme for determination of the PMG (S) area as the difference in the areas of figures  $S_1$  and  $S_2$  upon loading and unloading of the specimen, respectively

рис. 2) в этом случае может быть представлена как разность площадей  $S_1$  и  $S_2$  фигур, заключенных между диаграммой деформации при нагружении ( $S_1$ ) и диаграммой деформации при разгрузке ( $S_2$ ) образца и горизонтальной осью системы координат при  $\tau = 0$ .

γ

Площадь петли гистерезиса вычисляли путем интегрирования соответствующих функций  $f_{\rm H}(\gamma)$  (кривая нагружения) и  $f_{\rm p}(\gamma)$  (кривая разгрузки). В данном случае функции заданы на отрезке [0,  $\gamma_{\rm max}$ ]:

$\gamma_0 = 0$	$\tau_0 = f(\gamma_0)$
$Y_1$	$\tau_1 = f(\gamma_1)$
Y2	$\tau_2 = f(\gamma_2)$
$Y_n = Y_{max}$	$\tau_n = f(\gamma_n)$

Учитывая, что узлы интерполяции  $\gamma_i$  заданы с переменным шагом, применение приближенных методов интегрирования (методов прямоугольников, трапеций, Симпсона) не обеспечивает высокой точности определения площади фигур [11, 12].

Поэтому площади  $S_1$  и  $S_2$  находили в два этапа: подбирали математические модели кривых нагружения и разгрузки, а далее вычисляли площади петли механического гистерезиса путем численного интегрирования с использованием значений ординат в равноотстоящих точках.





Функции  $f_{\rm H}(\gamma)$  и  $f_{\rm p}(\gamma)$  находили путем интерполяции, используя подобранные математические модели [13].

Подбор и проверка адекватности моделей кривых нагружения и разгрузки. Для описания кривых нагружения и разгрузки при построении статической петли гистерезиса определяли параметры соответствующих моделей в виде полинома второй степени

$$y = b_0 + b_1 x + b_2 x^2, (4)$$

либо уравнения кубического полинома

$$y = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3, (5)$$

где  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  и  $b_3$  — коэффициенты регрессии в уравнениях обоих полиномов; x — значения относительной сдвиговой деформации  $\gamma$ , а y — касательного напряжения  $\tau$ .

В качестве математической модели статической петли гистерезиса использовали уравнения интерполяционного полигона с наименьшей суммой квадратов неувязок  $SS^2$  между эмпирическими и рассчитанными по уравнениям (4) и (5) значениями функций. Применение моделей в виде полиномов второй или третьей степени оценивали, ориентируясь на минимальную сумму квадратов неувязок. Исходными данными для оценки коэффициентов регрессии в уравнениях (4)

**Таблица 1.** Координаты точек диаграмм деформации образца при нагружении и разгрузке

**Table 1.** The coordinates of the points of the diagrams of specimen deformation during loading and unloading

Номер	Деформация ү	Напряжение т, МПа					
точки	x	У					
	При нагружении						
1	0	0					
2	0,0000146	0,714					
3	0,0000271	1,184					
4	0,0000542	2,183					
5	0,0000813	3,182					
6	0,0001084	4,218					
7	0,0001355	5,088					
8	0,0001626	5,920					
	При разгруз	зке					
1	0,0001626	5,920					
2	0,0001355	4,810					
3	0,0001084	3,885					
4	0,0000813	2,868					
5	0,0000542	1,887					
6	0,0000271	0,869					
7	0,0000135	0,370					
8	0	0					

и (5) являлись координаты x и y точек диаграмм деформации образца при его нагружении и разгрузке.

Параметры уравнений регрессии (4) и (5) получали с помощью метода наименьших квадратов с использованием программы STATGRA-PHICS Plus for Windows.

Площади фигур  $S_1$  и  $S_2$  рассчитывали с использованием ППП Excel по формуле [14]

$$\int_{0}^{5h} f(x)dx = \frac{3}{10}h\{f(0) + 5f(h) + f(2h) + 6f(3h) + f(4h) + 5f(5h) + f(6h)\} = 0,3h\sum kf(x), \quad (6)$$

где

$$h = (x_{\max} - x_{\min})/6$$
 — (7)

длина интервала разбиения на всем промежутке интегрирования; k = 1, 5, 1, 6, 1, 5, 1 — множители Уэддла [14];  $f(0) \dots f(6h)$  — значения функции в точках 0,  $h, \dots, 6h$ . Число интервалов разбиения принимали всегда равным шести, причем первая точка функции нагружения и последняя точка функции разгрузки всегда были равны нулю.

В качестве примера приведем алгоритм расчета площади статической петли гистерезиса для образца ферритного серого чугуна при его деформировании до значения  $\gamma = 1,6 \cdot 10^{-4}$ . Исходными данными для оценки коэффициентов регрессии в уравнениях (4) и (5) служили координаты точек кривых деформации при нагружении и разгрузке, приведенные в табл. 1.

Уравнения полиномов второй и третьей степеней для описания кривой деформации при нагружении имеют следующий вид:

$$y = 0,0476012 + 41977,3x - 3,56956 \cdot 10^{7}x^{2},$$
  

$$SS^{2} = 0,01151;$$
  

$$y = 0,0465783 + 42089,4x - 3,75298 \cdot 10^{7}x^{2} +$$
  

$$+ 7,48681 \cdot 10^{9}x^{3}, SS^{2} = 0,01150.$$

В связи с малостью значения  $b_0(b_0 \ll b_1)$  при последующих расчетах им пренебрегали ( $b_0 \approx 0$ ).

Поскольку рассчитанная сумма квадратов неувязок  $SS^2$  одинакова для обоих полиномов, коэффициенты регрессии можно определять по любому из них. Расчеты проводили по уравнению кубического полинома:

 $y = 42089, 4x - 3,75298 \cdot 10^7 x^2 + 7,48681 \cdot 10^9 x^3.$ 

Длину интервала разбиения на всем промежутке интегрирования при числе интервалов разбиения, равном шести, определяли, используя выражение (7):

$$h = (0,0001626 - 0,0000146)/6 = 0,0000247.$$

Значения функции f(x) для кривой нагружения приведены в табл. 2.

Площадь фигуры, ограниченной кривой деформации при нагружении и осью абсцисс  $(S_1)$ , в соответствии с формулой (6) равна

$$S_1 = 0.3 \cdot 0.0000247 \cdot 56.947 = 0.0004215.$$

Аналогично рассчитывали площадь фигуры, ограниченной кривой деформации при разгрузке и осью абсцисс ( $S_2$ ).

Уравнения полиномов второй и третьей степеней для описания кривой деформации при разгрузке имеют вид:

 $y = 34766, 3x + 1,12689 \cdot 10^7 x^2, \ SS^2 = 0,01178;$  $y = 34045, 2x + 2,30957 \cdot 10^7 x^2 - -4,83013 \cdot 10^{10} x^3, \ SS^2 = 0,01158.$ 

Поскольку сумма квадратов неувязок SS<sup>2</sup> больше для полинома второй степени, коэффициенты регрессии определяли по уравнению кубического полинома.

Длина интервала разбиения на всем промежутке интегрирования

h = (0,0001626 - 0,0000135)/6 = 0,0000248.

Значения функции *f*(*x*) для кривой разгрузки приведены в табл. 3.

Площадь фигуры, ограниченной кривой деформации при разгрузке и осью абсцисс  $(S_2)$ , согласно выражению (7) составляет

 $S_2 = 0.3 \cdot 0.0000248 \cdot 53.365 = 0.0003978.$ 

Площадь статической петли гистерезиса S определяли как

S = 0,0004215 - 0,0003978 = 0,0000238.

Поскольку координаты точек диаграммы x и у принимали без учета их размерностей, площади фигур  $S_1$  и  $S_2$  (см. рис. 2) оценивали в относительных единицах как  $S \cdot 10^6$ .

**Таблица 2.** Значения функции *f*(*x*) для диаграммы деформации образца при нагружении

**Table 2.** Values of f(x) function for the strain diagram of the sample under loading

x	f(x)	Множитель Уэддла <i>k</i>	Произведение $kf(x)$
0	0	1	0
0,0000247	1,016	5	5,079
0,0000493	1,986	1	1,986
0,0000740	2,913	6	17,478
0,0000987	3,796	1	3,796
0,0001233	4,635	5	23,176
0,0001480	$5,\!433$	1	5,432
		Сумма	56,947

Относительная погрешность определения площади петли гистерезиса в реальных условиях измерения параметров кривых нагружения и разгрузки для случая самых малых исследованных статических петель гистерезиса составила порядка 30 %. С увеличением амплитуды деформации и, соответственно, площади петли относительная погрешность существенно снижается.

Результаты расчета площади статических петель гистерезиса, полученные для ферритного серого чугуна (СЧ15) при нескольких ступенях нагружения до максимальных значений сдвиговой деформации на каждой ступени, представлены ниже.

$\gamma_{max} \cdot 10^4$	$S\cdot 10^{6}~(\Delta W),$ отн. ед.
0,81	8,2
1,63	23,8
2,44	126,7
3,63	187,5
4,68	246,3

Учитывая, что площадь статической петли гистерезиса пропорциональна потерям энергии при деформировании  $\Delta W$ , представляется возможным оценить внутреннее рассеяние энергии прямым методом [1]. За меру внутреннего рассеяния энергии принимали характеристику относительного рассеяния энергии

$$\Psi = \Delta W/W, \tag{8}$$

где  $\Delta W$  — площадь статической петли гистерезиса, соответствующая энергии, рассеянной в образце в цикле нагружение – разгрузка; W — величина потенциальной энергии, накапливаемой в единице объема материала при максимальной амплитуде деформирования  $\varepsilon_0$ , которая определяется как

$$W = E\varepsilon_0^2/2 \ [1]$$

**Таблица 3.** Значения функции f(x) для диаграммы деформации образца при разгрузке

**Table 3.** Values of function f(x) for the strain diagram of the sample during unloading

x	f(x)	Множитель Уэддла <i>k</i>	Произведение $kf(x)$
0	0	1	0
0,0000248	0,859	5	4,296
0,0000497	1,742	1	1,742
0,0000745	2,645	6	15,873
0,0000994	3,564	1	3,564
0,0001242	4,492	5	22,462
0,0001490	5,428	1	5,428
		Сумма	53,365



**Рис. 3.** Относительное рассеяние энергии в ферритном сером чугуне, полученное методом затухающих колебаний (1) и прямым измерением площади ПМГ (2)

**Fig. 3.** Estimates of the relative energy scattering in ferrite grey cast iron obtained by damped oscillations (1) and direct measurement of the PMG area (2)

#### Заключение

Значения относительного рассеяния энергии, полученные косвенным методом затухающих колебаний и прямым методом измерения площади статической петли гистерезиса на установках одинакового класса (рис. 3), хорошо согласуются. В интервале амплитуд деформации от  $8 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  ферритный серый чугун характеризуется высокими диссипативными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Головин С. А. Механическая спектроскопия и демпфирующая способность металлов и сплавов. Тула: ТулГУ, 2006. 76 с.
- 2. Аксенов О. И., Орлова Н. Н., Кабанов Ю. П., Аронин А. С. Измерение петель гистерезиса микропроводов, зафиксированных в растянутом состоянии, с помощью вибрационной магнитометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 32 – 35.
- Сандомирский С. Г. Расчет кривой намагничивания и частных петель гистерезиса ферромагнитных материалов по основным магнитным параметрам / Электричество. 2010. № 1. С. 61 – 64.
- Скворцов А. И. Анализ неупругости в высокодемпфирующих сплавах Zn Al, серых чугунах и сплавах железа с магнитомеханической природой внутреннего трения / Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 5. С. 42 45.
- Давиденков Н. Н. Обзор о рассеянии энергии при вибрациях / Журнал технической физики. 1938. Т. VII. № 6. С. 247 – 263.
- Карина А. Г. Исследование микропластичности отожженных поликристаллических Mn – Zn ферритов / Наука и бизнес: пути развития. 2017. № 6. С. 88 – 92.
- Макара В. А., Стебленко Л. П., Плющай И. В., Курилюк А. Н., Калиниченко Д. В., Крит А. Н., Науменко С. Н. Влияние слабого магнитного поля на микропластичность кристаллов кремния / Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 8. С. 1531 – 1538.
- Чуканов А. Н., Левин Д. М., Яковенко А. А. Использование и перспективы метода внутреннего трения в оценке деградации и деструкции железоуглеродистых сплавов / Изв. РАН. Сер. физическая. 2011. Т. 75. № 10. С. 1423 1427.

- ГОСТ 3443–87. Отливки чугуна с различной формой графита. Методы определения структуры. — М.: Изд-во стандартов, 2005. — 43 с.
- Левин Д. М., Петрушина А. Г. Разработка статистических моделей упругих и демпфирующих свойств ферритных графитизированных чугунов / Prospero. 2014. № 4. С. 53 – 57.
- Гречухин В. Н. Математическое описание петли гистерезиса / Вестник ИГЭУ. 2005. Вып. 1. С. 1 – 4.
- Лукичев А. А., Ильина В. В. Простая математическая модель петли гистерезиса для нелинейных материалов / Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13. № 4. С. 39 – 44.
- Бахвалов Н. С., Жидков Н. П., Кобельков Г. М. Численные методы: учеб. пособие вузов. Изд. 7-е. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 637 с.
- 14. Ганичева А. В. Прикладная статистика: учебное пособие. — Санкт-Петербург: Лань, 2017. — 172 с.

#### REFERENCES

- 1. Golovin S. A. Mechanical spectroscopy and damping capacity of metals and alloys. Tula: TulGU, 2006. 76 p. [in Russian].
- Aksenov O. I., Orlova N. N., Kabanov Yu. P., Aronin A. S. Measurement of hysteresis loops of microwires fixed in a stretched state using vibrational magnetometry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 5. P. 32 – 35 [in Russian].
- Sandomirskiy S. G. Calculation of the magnetization curve and partial hysteresis loops of ferromagnetic materials by basic magnetic parameters / Élektrichestvo. 2010. N 1. P. 61 – 64 [in Russian].
- 4. **Skvortsov A. I.** Analysis of inelasticity in high-damping alloys Zn Al, gray cast iron and iron alloys with magnetomechanical nature of internal friction / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2012. N 5. P. 42 45 [in Russian].
- Davidenkov N. N. An overview of energy scattering by vibrations / Zh. Tekhn. Fiz. 1938. Vol. VII. Issue 6. P. 247 – 263 [in Russian].
- Karina A. G. Investigation of microplasticity of annealed polycrystalline Mn – Zn ferrites / Nauka Biznes Puti Razv. 2017. N 6. P. 88 – 92 [in Russian].
- Makara V. A., Steblenko L. P., Plushay I. V., Kurylyuk A. N., Kalinichenko D. V., Krit A. N., Naumenko S. N. Influence of weak magnetic field on microplasticity of silicon crystals / Fiz. Tv. Tela. 2014. Vol. 56. N 8. P. 1531 – 1538 [in Russian].
- Chukanov A. N., Levin D. M., Yakovenko A. A. Use of and prospects for the internal friction method in assessing the degradation and destruction of iron-carbon alloys / Izv. RAN. Ser. Fiz. 2011. Vol. 75. N 10. P. 1423 – 1427.
- State Standard GOST 3443–87. Cast iron castings with different shape of graphite. Methods for determining the structure. Moskva: Izd. standartov, 2005. 43 p. [in Russian].
- Levin D. M., Petrushina A. G. Development of statistical models of elastic and damping properties of ferrite graphitized cast irons / Prospero. 2014. N 4. P. 53 – 57 [in Russian].
- 11. **Grechukhin V. N.** The mathematical description of the hysteresis loop / Vestn. IGEV. 2005. Vol. 1. P. 1 4 [in Russian].
- Lukichev A. A., Il'ina V. V. Simple mathematical model of hysteresis loop for nonlinear materials / Izv. Samar. Nauch. Tsentra. 2011. Vol. 13. N 4. P. 39 – 44 [in Russian].
- Bakhvalov N. S., Zhidkov N. P., Kobelkov G. M. Numerical methods: studies. Handbook of universities. 7<sup>th</sup> ed. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii, 2011. — 637 p. [in Russian].
- Ganicheva A. V. Applied statistics: textbook. St. Petersburg: Lan', 2017. — 172 p. [in Russian].

# Математические методы исследования Mathematical methods of investigation

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-65-72

# **Q-ОПТИМАЛЬНЫЕ И БЛИЗКИЕ К НИМ ПЛАНЫ ЭКСПЕРИМЕНТА** ДЛЯ ПОЛИНОМИАЛЬНОЙ РЕГРЕССИИ НА ОТРЕЗКЕ

### © Юрий Дмитриевич Григорьев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет («ЛЭТИ»), Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора А. Попова, 5; e-mail: yuri\_grigoriev@mail.ru

Статья поступила 14 мая 2019 г. Поступила после доработки 24 июня 2019 г. Принята к публикации 28 августа 2019 г.

Рассмотрена задача построения Q-оптимальных планов эксперимента для полиномиальной регрессии на отрезке [–1, 1]. Показано, что известные планы Малютова – Федорова, использующие спектр D-оптимальных планов (спектр Лежандра), Q-оптимальными не являются. Этот вывод является непосредственным следствием замечания Шабадоса к гипотезе Эрдеша, опровергающим ее. Сама гипотеза Эрдеша заключалась в том, что спектр насыщенных D-оптимальных планов для полиномиальной регрессии на отрезке одновременно является и спектром насыщенных Q-оптимальных планов. Приведен насыщенный точный Q-оптимальный план для полиномиальной регрессии степени s = 3, подтверждающий замечание Шабадоса. Далее это утверждение переносится на непрерывные планы. Для случаев s = 3, 4 показано, что известная теорема Малютова – Федорова о непрерывных Q-оптимальных планах также неверна, хотя и остается справедливой для степеней s = 1, 2. Исследованы планы Малютова – Федорова со спектром Лежандра с точки зрения их близости к Q-оптимальным. На примерах показано, что они достаточно близки для малых степеней *s* полиномиальной регрессии. Найдено универсальное выражение для *Q*-оптимального распределения весов  $p_i$  опорных точек  $x_i$  в случае произвольного спектра. В качестве примера с помощью полученного выражения проведено табулирование распределения весов для планов Малютова – Федорова для s = 3, ..., 6. Отмечена общность полученного выражения для Q-оптимальных весов с А-оптимальным распределением весов (распределение Пукельсхайма) при той же постановке задачи. В заключение дана краткая рекомендация о численном построении Q-оптимальных планов. Отмечено, что помимо традиционных численных методов в данном случае могут быть использованы программные системы символьных вычислений, использующие методы результантов и исключения. Приводимые в статье примеры Q-оптимальных планов построены с использованием именно этих методов.

Ключевые слова: полиномиальная регрессия; критерий *Q*-оптимальности; план эксперимента; планы эксперимента Малютова – Федорова; интерполяционные полиномы Лагранжа; спектр плана; метод результантов.

# *Q***-OPTIMAL EXPERIMENTAL DESIGNS AND CLOSE TO THEM EXPERIMENTAL DESIGNS FOR POLYNOMIAL REGRESSION ON THE INTERVAL**

#### © Yury D. Grigoriev

St. Petersburg State Electrotechnical University ("LETI"), 5 Professor A. Popov str., St. Petersburg, 197376, Russia; e-mail: yuri\_grigoriev@mail.ru

Received May 14, 2019. Revised June 24, 2019. Accepted August 28, 2019.

The problem of constructing Q-optimal experimental designs for polynomial regression on the interval [-1, 1] is considered. It is shown that well-known Malyutov – Fedorov designs using D-optimal designs (so-called Legendre spectrum) are other than Q-optimal designs. This statement is a direct consequence of Shabados remark which disproved the Erdős hypothesis that the spectrum (support points) of saturated D-optimal designs for polynomial regression on a segment appeared to be support points of saturated

Q-optimal designs. We present a saturated exact Q-optimal design for polynomial regression with s = 3 which proves the Shabados notion and then extend this statement to approximate designs. It is shown that when s = 3, 4 the Malyutov – Fedorov theorem on approximate Q-optimal design is also incorrect, though it still stands for s = 1, 2. The Malyutov – Fedorov designs with Legendre spectrum are considered from the standpoint of their proximity to Q-optimal designs. Case studies revealed that they are close enough for small degrees s of polynomial regression. A universal expression for Q-optimal distribution of the weights  $p_i$  for support points  $x_i$  for an arbitrary spectrum is derived. The expression is used to tabulate the distribution of weights for Malyutov – Fedorov designs at s = 3, ..., 6. The general character of the obtained expression is noted for Q-optimal weights with A-optimal weight distribution (Pukelsheim distribution) for the same problem statement. In conclusion a brief recommendation on the numerical construction of Q-optimal designs is given. It is noted that in this case in addition to conventional numerical methods some software systems of symbolic computations using methods of resultants and elimination theory can be successfully applied. The examples of Q-optimal designs considered in the paper are constructed using precisely these methods.

**Keywords:** polynomial regression; *Q*-optimality criterion; experimental design; Malyutov – Fedorov experimental designs; Lagrangian interpolation polynomials; design spectrum; method of the resultants.

#### Введение

При построении оптимальных планов эксперимента используют как аналитические [1 – 3], так и численные методы [4], при этом приоритет, если это возможно, отдают аналитическим методам. Такое часто имеет место в задачах нелинейного планирования (см., например, [5, 6]), а также для определенных классов линейно параметризованных моделей. К числу данных моделей относится, в частности, класс полиномиальных моделей.

Задача построения оптимальных планов для полиномиальной регрессии на отрезке [-1, 1] в настоящее время хорошо изучена. В этом направлении получено много аналитических и численных результатов. Тем не менее на некоторые вопросы ответы до сих пор не получены.

Работа посвящена уточнению некоторых теоретических результатов, касающихся *Q*-оптимальных планов, из которых, в частности, следует возможность рассмотрения планов типа Малютова – Федорова применительно к *A*-критерию.

Суть рассматриваемой проблемы состоит в следующем. В серии работ [7-9] Малютов и Федоров сформулировали результат, согласно которому планы со спектром *D*-оптимальных планов (спектр Лежандра) и соответствующим ему распределением весов являются *Q*-оптимальными. Однако оказалось, что для степеней полинома  $s \ge 3$  данный результат неверен. Это является следствием сделанного в 1966 г. замечания Шабадоса [10] к гипотезе Эрдеша [11], опровергающим ее.

В связи с этим обстоятельством в работе построены точные и непрерывные Q-оптимальные планы для s = 3, 4 и проведено их сравнение с точными планами, соответствующими гипотезе Эрдеша, и непрерывным планам Малютова – Федорова. Поскольку для данных значений s различие между Q-оптимальными и приближенными  $\xi_{MF}$ -планами со спектром Лежандра оказалось крайне незначительным, то в работе построены планы  $\xi_{MF}$  для последующих степеней s = 5, 6 в предположении, что и для этих степеней различие между ними и *Q*-оптимальными планами хотя и будет возрастать, но останется в разумных пределах.

Планы  $\xi_{MF}$  интересны в том отношении, что согласно найденному в работе аналитическому соотношению для весов, имеющему более общий характер, чем результат Малютова – Федорова, выражения для весов точек планов  $\xi_{MF}$  могут быть протабулированы для любого спектра. Соответствующее аналитическое выражение аналогично результату Малютова – Федорова и связано с фундаментальными интерполяционными полиномами Лагранжа.

Универсальное выражение для весов  $\xi_{MF}$ планов с произвольным спектром оказалось совершенно аналогичным распределению весов Пукельсхайма для *А*-оптимальных планов с произвольным спектром. Распределение Пукельсхайма определяется главной диагональю матрицы  $(FF^{T})^{-1}$ , где F — матрица плана, являющаяся в нашем случае матрицей Вандермонда.

Статья включает постановку задачи, необходимые обозначения. В ней приведены результаты из теории интерполяции, сформулирована гипотеза Эрдеша и представлен опровергающий ее пример Шабадоса. Рассмотрены непрерывные Q-оптимальные и связанные с ними планы Малютова – Федорова  $\xi_{MF}$  Приведены табулированные значения весов планов  $\xi_{MF}$  и оптимальный план для квадратичной регрессии на отрезке с областью усреднения Z, отличной от области планирования X = [-1, 1].

Отметим, что критерий *Q*-оптимальности в западной литературе называется *I*-критерием [12, 13], но мы сохраняем за ним название, более привычное отечественному читателю [9, с. 153].

#### Постановка задачи

Как критерий выбора интерполяционного базиса в задачах численного анализа критерий *Q*оптимальности появляется в работе [11]. С развитием теории оптимального планирования эксперимента он появляется в ней наряду с критерием *A*-оптимальности как один из многих других линейных критериев планирования. По его поводу В. В. Федоров пишет [9, с. 153]: «Если экспериментатора интересует общая закономерность зависимости изучаемой величины от контролируемых переменных, т.е. он может пожертвовать точностью описания в малых областях ради хорошего описания во всей области, то разумно потребовать, чтобы минимизировалась величина

$$\left(\int_{Z} \mathrm{d}z\right)^{-1} E\left(\int_{Z} [\eta(z,\hat{\theta}) - \eta(z,\theta)]^2 \,\mathrm{d}z\right) = \left(\int_{Z} \mathrm{d}z\right)^{-1} \int_{Z} \mathrm{d}(z,\xi) \,\mathrm{d}z,$$

где область Z необязательно совпадает с областью планирования X. Планирование эксперимента заключается в отыскании плана  $\xi^*$ , минимизирующего величину

$$Q[D(\xi)] = \int_{Z} d(z,\xi) \mathrm{d}z, \qquad (1)$$

где  $d(x, \xi)$  — дисперсия оценки функции отклика  $\eta(x, \theta)$ ». Далее будем рассматривать только случай Z = X = [-1, 1]. Введем необходимые определения.

Пусть задана модель наблюдений

$$y = \eta(x, \theta) + e = f(x)^{\mathsf{T}}\theta + e, \tag{2}$$

где  $y \in \mathbb{R}^n$  — вектор наблюдений;  $\eta(x, \theta) = f(x)^{\mathsf{T}}\theta$  — линейная по параметрам функция отклика;  $\theta \in \mathbb{R}^m$  — вектор оцениваемых параметров;  $n \ge m$ ;  $e = N(0, \sigma^2 I_n)$  — вектор ошибок, имеющих нормальное распределение с нулевым средним E[e] = 0 и дисперсией  $D[e] = \sigma^2 I_n$ . Далее полагаем  $\sigma^2 = 1$ , а в качестве функции отклика рассмотрим полиномиальную модель регрессии степени *s*:

$$\eta(x, \theta) = \sum_{i=0}^{s} \theta_i x^{s-i}, \ x \in X = [-1, 1].$$
(3)

Из (3) следует, что m = s + 1 — количество оцениваемых параметров. Положим n = m = s + 1 и пусть

$$\xi = (supp \ \xi, p) = \{(x_i, p_i)_{i=1}^n\}, \ x_i \in supp \ \xi,$$
$$p_i \ge 0, \ \sum_{i=1}^n p_i = 1 - -$$

насыщенный план эксперимента, где  $supp \xi = (x_1, ..., x_n)$  — спектр плана, удовлетворяющий условию

$$1 \le x_1 < x_2 < \dots < x_n \le 1,$$
 (4)

а  $p = (p_1, ..., p_n)$  — вероятностная мера, заданная на *supp*  $\xi$ .

Если  $p_1 = ... = p_n = n^{-1}$ , то соответствующий план называется точным, в противном случае непрерывным. Требуется найти план  $\xi^*$ , минимизирующий функционал (1), который определяется следующим образом.

Обозначим  $f(x)^{T} = (1, x, ..., x^{s}), P$  — диагональную матрицу с элементами  $P_{ii} = p_i$  на главной диагонали. Пусть

$$F = [f(x_1)^{\mathrm{T}}, ..., f(x_n)^{\mathrm{T}}] = x_i^{j-1}, i, j = 1, ..., n,$$
$$M(\xi) = F^{\mathrm{T}}PF -$$
(5)

матрица планирования, составленная из строк  $f(x_i)^{\mathrm{T}}$ , и информационная матрица плана  $\xi$  соответственно. В случае (5) определитель W = |F| сводится к известному определителю Вандермонда [14, с. 13], который не равен нулю в силу (4).

Поскольку в данном случае оценка наименьших квадратов

$$\widehat{\theta} = M(\xi)^{-1} F^{\mathrm{T}} P y = F^{-1} y,$$

то

$$D[\eta(x,\hat{\theta})] = f(x)^{\mathrm{T}} D[\hat{\theta}] f(x) = f(x)^{\mathrm{T}} M(\xi)^{-1} f(x) - (6)$$

дисперсия оценки  $\eta(x, \hat{\theta})$ . Полагая  $D(\xi) := D[\hat{\theta}] = M(\xi)^{-1}$ , определяем функцию дисперсии

$$d(x, \xi) = f(x)^{\mathsf{T}} D(\xi) f(x) = f(x)^{\mathsf{T}} M(\xi)^{-1} f(x),$$
$$x \in X = [-1, 1], \tag{7}$$

играющую основную роль в последующем изложении. План ξ<sup>\*</sup>, минимизирующий функционал

$$Q[D(\xi)] = \int_{-1}^{1} d(x,\xi) dx,$$
 (8)

называется Q-оптимальным. Наша задача — исследовать структуру Q-оптимальных планов, остановившись, в частности, на свойствах планов Малютова – Федорова [8], которые, как оказалось, не являются Q-оптимальными в классе непрерывных планов  $\Xi_n$  для  $s \ge 3$ .

#### Связь с теорией интерполяции

Пусть на отрезке [-1, 1] заданы n = s + 1произвольных точек (4). Положим  $\omega(x) = c(x - x_1)(x - x_2)...(x - x_n)$  ( $c \neq 0$ ) и пусть

$$l_i = \frac{\omega(x)}{\omega'(x)(x - x_i)}, \ i = 1, ..., n, -$$

фундаментальные интерполяционные многочлены Лагранжа, удовлетворяющие условиям  $l_i(x_j) = \delta_{ij}$ . Множество последовательностей (4), как отмечено выше, обозначаем  $\Xi_n$ .

Существует несколько задач наилучшей интерполяции, связанных с последовательностями (4) и порождаемыми ими многочленами  $l = (l_1, ..., l_n)^{\mathrm{T}}$ . Нас будут интересовать две из них, первая из которых имеет отношение к *D*-, а вторая — к *Q*-оптимальному планированию эксперимента.

Задача Фейера. Задача состоит в отыскании такой последовательности  $(x_1, ..., x_n) \in \Xi_n$ , для которой

$$\max_{x \in [-1,1]} \sum_{i=1}^{n} l_i^2(x)$$

достигает минимума. В 1932 году Фейер доказал [15], что этот минимум достигается на последовательности  $(x_1, ..., x_n) \in \Xi_n$ , элементы которой являются корнями многочлена  $(1-x^2)P'_{n-1}(x)$ , где  $P_n(x) - n$ -й многочлен Лежандра, при этом

$$\inf_{\xi \in \Xi_n} \max_{x \in [-1,1]} \sum_{i=1}^n l_i(x)^2 = 1$$

Это следует из имеющего место с точностью до константы *с* > 0 представления

$$\omega(x) = \int_{-1}^{x} P_{n-1}(t) dt = (x^2 - 1) P'_n(x),$$

$$P_n(x) = \frac{1}{n! \, 2^n} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} (x^2 - 1)^n, \ n \ge 1. \tag{9}$$

Выражения для  $P_n(x)$  и  $P'_n(x)$  приводятся в разных источниках, в частности [16, с. 271].

В современной постановке решение задачи Фейера эквивалентно задаче построения насыщенных D-оптимальных планов для полиномиальной регрессии степени s. В связи с этим (для краткости) спектр D-оптимальных планов назовем спектром Лежандра. Для s = 2, ..., 6 эти спектры представлены в табл. 1.

Гипотеза Эрдеша. В работе [11] при тех же условиях, что и выше, была сформулирована задача определения последовательности (4), для которой величина

$$Q(x_1, \dots, x_n) = \int_{-1}^{1} \sum_{i=1}^{n} l_i^2(x) dx, \ n = 2, 3, \dots,$$
(10)

минимальна.

Очевидно, что в терминах планирования эксперимента мы имеем задачу Q-оптимального планирования [9, с. 153]. Эрдеш предположил, что ее решение достигается на спектре Лежандра. Однако в [10] эта гипотеза была опровергнута для значений  $s \ge 3$ .

Пример 1. Пусть s = 3. Для точного плана  $\xi = \{x_{1,4} = \pm 1, x_{2,3} = \pm u\}$  с  $p_i = \xi(x_i) = 1/4$  согласно (8) запишем

$$Q(\xi) = 4 \int_{-1}^{1} \sum_{i=1}^{4} l_i^2(x) dx \frac{16}{105} \frac{35u^6 - 28u^4 + 23u^2 + 2}{(u^2 - 1)^2 u^2}.$$

Обозначим  $a = \sqrt[3]{36 + 21\sqrt{3}}$ . Стандартной оптимизацией по  $v = u^2$  получаем, что оптимальные значения  $u^*$  и  $Q(\xi^*)$  имеют вид:

$$v^* = \frac{2a^2 - 3a - 6}{21a}, \ u^* = 0,4307, \ Q(\xi^*) = 6,8430.$$

Таблица 1	Спектры Лежандра, или нули полиномов $(x^2 - 1)P'_n(x), s$ — степень полинома
Table 1. L	gendre spectra (support points) or the roots of polynomials $(x^2 - 1)P'_n(x), s$ – polynomial degree

0	Узлы <i>D</i> -оптимальных планов						
8	$x_{1,s + 1}$	$x_{2,s}$	$x_{3,s-1}$	$x_{4,s-2}$			
2	±1	0					
3	±1	$\pm \frac{1}{\sqrt{5}} = \pm 0,4472$					
4	±1	$\pm \frac{\sqrt{21}}{7} = \pm 0,6546$	0				
5	±1	$\pm \frac{\sqrt{147 + 42\sqrt{7}}}{21} = 0,7650$	$\pm \frac{\sqrt{147 - 42\sqrt{7}}}{21} = \pm 0,2852$				
6	±1	$\pm \frac{\sqrt{495 + 66\sqrt{15}}}{33} = \pm 0,8302$	$\pm \frac{\sqrt{495 - 66\sqrt{15}}}{33} = \pm 0,4688$	0			

В то же время для D-оптимального спектра  $\xi = \{x_{1,4} = \pm 1, x_{2,3} = \pm 1/\sqrt{5}\},$  тогда

$$u = 0,4472, Q(\xi) = 48/7 = 6,8571.$$

Поскольку  $Q(\xi) > Q(\xi^*)$ , то вывод Шабадоса подтверждается [10]. Отметим, что различие между D- и Q-оптимальными планами —  $\xi$  и  $\xi^*$  — соответственно крайне незначительно.

#### Непрерывные *Q*-оптимальные планы

Гипотезу Эрдеша можно распространить и на непрерывные планы. Возможно, руководствуясь ею, авторы работ [7 – 9, с. 155] сформулировали теорему о непрерывных *Q*-оптимальных планах для полиномиальной регрессии.

*Теорема 1* [8]. Пусть выполнены следующие условия:

1) 
$$\eta(x, \theta) = \sum_{i=0}^{s} \theta_i x^{s-i}$$
 — полиномиальная рег-

рессия степени  $s \ge 1$ ;

2) X = [-1, 1] — область планирования и усреднения функции дисперсии  $d(x, \xi)$ .

Тогда имеют место следующие утверждения:

1) спектр  $supp \xi = (x_1, ..., x_n)$  непрерывных *Q*-оптимальных планов совпадает с множеством корней полинома  $(1 - x^2)P'_s(x)$ , где  $P_s(x) - s$ -й многочлен Лежандра;

2) веса точек  $x_i \in supp \ \xi \ Q$ -оптимальных планов  $\xi$  определяются выражением

$$p_{i} = \frac{|P_{s}(x_{i})|^{-1}}{\sum_{j=1}^{s+1} |P_{s}(x_{j})|^{-1}}, i = 1, ..., s + 1.$$
(11)

Назовем планы  $\xi$  со спектром Лежандра и распределением весов (11) планами Малютова – Федорова и обозначим их  $\xi_{MF}$ . Оказывается, что в общем случае (для  $s \ge 3$ ) теорема 1 неверна. Контрпример для s = 3 приведен в [16, с. 160]. В качестве примера в табл. 2 представлены Q-оптимальные планы  $\xi^*$  и планы Малютова – Федорова  $\xi_{MF}$  для s = 3, 4, что дает возможность сравнить их между собой.

Сравнивая планы  $\xi^*$  и  $\xi_{MF}$  при s = 3, 4, заключаем, что различие между ними крайне незначительно, хотя с ростом *s* разность  $Q(\xi_{MF}) - Q(\xi^*)$  начинает возрастать. Возникает вопрос, каким на самом деле является спектр *Q*-оптимальных планов? Существует ли для него аналитическое выражение? Ответ на этот вопрос до сих пор не получен.

Тем не менее определенное продвижение в вопросе построения *Q*-оптимальных планов дает следующая теорема.

*Теорема 2*. Пусть выполнены следующие условия:

1) 
$$\eta(x, \theta) = \sum_{i=0}^{s} \theta_i x^{s-i}$$
 — полиномиальная рег-

рессия степени  $s \ge 1$ ;

2) X = [-1, 1] — область планирования и усреднения функции дисперсии  $d(x, \xi)$ ;

3)  $l = (l_1, ..., l_{s+1})^{T}$  — фундаментальные интерполяционные многочлены Лагранжа.

Тогда распределение весов  $p = (p_1, ..., p_{s+1})^{T}$ узлов плана  $\xi$ , Q-оптимальное относительно спектра  $supp \xi = (x_1, ..., x_{s+1})$ , имеет вид

$$p_{i} = \frac{\sqrt{L_{i}}}{\sum_{j=1}^{s+1} \sqrt{L_{j}}}, \ L_{i} = \int_{-1}^{1} l_{i}^{2}(x) dx, \ i = 1, ..., s + 1.$$
(12)

Доказательство. Согласно условиям 1) – 3) имеет место равенство [14, с. 334]

$$l(x) = (F^{\mathrm{T}})^{-1} f(x),$$

где  $f(x) = (1, x, ..., x_s)^{T}$  — вектор, определяемый согласно (2), а само равенство следует из того, что слева и справа в нем стоят многочлены степени *s*, совпадающие в *s* + 1 точках, т.е. они тожде-

**Таблица 2.** *Q*-оптимальные планы  $\xi^*$  (первые строки) и планы Малютова – Федорова  $\xi_{MF}$  (вторые строки), *s* — степень полинома **Table 2** *Q* optimel designs  $\xi^*$  (the first row) and Maluatov. Federev designs  $\xi_{MF}$  (the second row) *s* — polynomial degree

Table 2.	Q-optimal designs $\xi^*$	(the first row) and Malyutov	– Fedorov designs $\xi_{MF}$ (the second	ond row), $s$ – polynomial degree

2		Узлы и веса планов $\xi^*$ и $\xi_{MF}$			
3	$(x_{1,s\ +\ 1},p_{1,s\ +\ 1})$	$(x_{2,s}, p_{2,s})$	$(x_{3,s-1}, p_{3,s-1})$	$\mathcal{L}(\mathcal{S}), \mathcal{L}(\mathcal{S}_{MF})$	
	$(\pm 1, 0, 1549)$	$(\pm 0,\!4366,0,\!3451)$		5,9796	
3	$\left(\pm 1, \frac{\sqrt{5}-1}{8} = 0,1545\right)$	$\left(\frac{\pm 1}{\sqrt{5}},\frac{5-\sqrt{5}}{8}\right)$		$\frac{24+8\sqrt{5}}{8} = 5,9841$	
	$(\pm 1, 0, 1076)$	$(\pm 0,\!6436,0,\!2501)$	(0, 0, 2847)	7,7351	
4	$\left(\pm 1,\frac{3}{28}=0,\!1071\right)$	$\left(\pm\sqrt{rac{3}{7}},rac{1}{4} ight)$	$\left(\frac{0,2}{7}=0,2857\right)$	$\frac{3136}{405} = 7,7433$	

ственно равны. Поскольку  $M(\xi) = F^{T}PF$ , то отсюда и согласно (7) получим

$$d(x,\xi) = f(x)^{\mathrm{T}} M(\xi)^{-1} f(x) = \sum_{i=1}^{s+1} p_i^{-1} l_i^2(x).$$
(13)

Функционал (8) является выпуклым на множестве информационных матриц. Это означает, что при фиксированном спектре он имеет единственный минимум по p. Стандартной оптимизацией функционала (8) по p с использованием (13) приходим к результату (12), что и требовалось доказать.

Выражения для  $L_i$  могут быть протабулированы для различных спектров. В частности, это дает возможность продолжить табл. 2 применительно к планам  $\xi_{MF}$  (для спектров Лежандра) для значений  $s \ge 5$ . В табл. 3 они представлены для s = 2, ..., 6. Отметим, что в силу симметрии весов  $p = (p_1, ..., p_{s+1})$  выражения для  $L_i$  также симметричны и связаны соотношениями:

$$L_i = L_{n+1-i}, i = 1, ..., n-1-[n/2],$$
  
 $L_{n-[n/2]} = L_{[n/2]+1}, n = s + 1,$ 

где [*a*] — целая часть числа *a*.

Пример 2. Пусть s = 2, X = Z = [-1, 1]. Спектр Лежандра в этом случае имеет вид  $supp \xi = (-1, 0, 1)$ . Согласно (12) и табл. 3 для n = 3 получаем p = (1/4, 1/2, 1/4). С использованием теоремы эквивалентности Кифера – Вольфовица легко проверяется, что план Малютова – Федорова  $\xi_{MF} = \{(\pm 1, 1/4), (0, 1/2)\}$  в данном случае является Q-оптимальным, что согласуется с полученными выше выводами.

С помощью метода результантов в [16, с. 159] построен Q-оптимальный план  $\xi^*$  для области усреднения Z = [0, 2]. Спектр для него оказался совпадающим со спектром Лежандра, а вот распределение весов *p* оказалось иным:

$$p_1 = \frac{10 - \sqrt{46}}{27} = 0,1192, \ p_2 = \frac{5\sqrt{46} - 23}{27} = 0,4041,$$
$$p_3 = \frac{40 - 4\sqrt{46}}{27} = 0,4767.$$

Таким образом, замечание Шабадоса можно распространить и на случай, когда области планирования *X* и усреднения *Z* не совпадают.

В заключение отметим, что теорема 2 вполне аналогична ситуации с A-оптимальными планами  $\xi$ , минимизирующими след дисперсионной матрицы  $trD(\xi)$ . Для данных планов также неизвестен A-оптимальный спектр  $supp \xi$ , а при произвольном спектре A-оптимальное распределение весов p имеет вид [17]

$$p_{i} = \frac{\sqrt{B_{i}}}{\sum_{j=1}^{s+1} \sqrt{B_{j}}}, B_{i} = (FF^{T})_{ii}^{-1}, i = 1, ..., s + 1.$$

Величины *B<sub>i</sub>* также могут быть протабулированы для конкретных спектров, включая спектр Лежандра.

#### Вычислительный аспект

Численное построение планов эксперимента для полиномиальной регрессии на отрезке для различных критериев оптимальности, включая Q-оптимальность, возможно с помощью программных систем символьных вычислений типа MAPLE. При этом используются различные варианты метода результантов и метода исключений.

Обзор этих методов, включая вычисление базиса Гребнера [18] и метод Безу, приведен в [19, 20]. Краткое описание метода результантов и

n	$L = (L_1,, L_n)$						
	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$L_5$	$L_6$	$L_7$
3	4	16	4				
	15	15	15				
4	1	5	5	1			
	7	7	7	7			
5	4	196	256	196	4		
	45	405	405	405	45		
6	2	$14 - \sqrt{7}$	$14 + \sqrt{7}$	$14 + \sqrt{7}$	$14 - \sqrt{7}$	2	
	33	33	33	33	33	33	
7	4	$744 - 42\sqrt{15}$	$744 + 42\sqrt{15}$	1024	$744 + 42\sqrt{15}$	$744 - 42\sqrt{15}$	4
	91	2245	2245	$\overline{2245}$	2245	2245	91

**Таблица 3.** Веса  $p = (p_1, ..., p_n)^{T}$  точек планов  $\xi_{MF}$ , выраженные в координатах  $L = (L_1, ..., L_n), n = s + 1$ **Table 3.** The weights  $p = (p_1, ..., p_n)^{T}$  of design support points  $\xi_{MF}$  in the coordinates  $L = (L_1, ..., L_n), n = s + 1$ 

примеры его использования для построения оптимальных планов даны в [16]. В частности, Q-оптимальные планы  $\xi^*$  для s = 3, 4 в табл. 2 построены с помощью метода результантов.

Основным недостатком методов символьных вычислений является то, что их сложность и требуемый объем вычислений резко возрастают с ростом размерности задачи. Поэтому обычно при их использовании приходится ограничиваться тремя-четырьмя переменными, которыми являются точки спектра плана и их веса.

В этом смысле построение планов типа Малютова – Федорова не представляет затруднений, так как спектр планов задан, а распределение весов легко вычисляется. Это делает планы  $\xi_{MF}$  удобными в применении без большой потери эффективности планирования.

#### Заключение

В работе отмечена неточность в формулировке теоремы Малютова – Федорова о непрерывных Q-оптимальных планах, заключающаяся в том, что описываемые ею планы построены на базе спектра Лежандра, который на самом деле спектром Q-оптимальных планов в общем случае не является. Утверждение теоремы перестает быть справедливым для  $s \ge 3$ , где s — степень полиномиальной регрессии.

Показано, что планы Малютова – Федорова  $\xi_{MF}$  являются достаточно эффективными для малых значений *s*, что делает их удобными при использовании на практике, так как их вычисление не представляет затруднений.

В работе найдено универсальное выражение для *Q*-оптимального распределения затрат, не связанное с видом спектра. Частные случаи этого выражения протабулированы для значений *s* = = 2, ..., 6. Отмечена общность этого выражения с соответствующим результатом Пукельсхайма для *A*-оптимальных планов.

Методом результантов построено несколько непрерывных *Q*-оптимальных планов и отмечена трудность их построения методами символьных вычислений для больших значений *s*.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Guchenko R., Melas V. B. Efficient computation of Bayesian optimal discriminating designs / J. Comput. and Graphic. Statist. 2017. Vol. 24. N 2. P. 424 – 433.
- Melas V. B., Shpilev P. T-optimal discriminating designs for Fourier regression models / Comput. Statis. and Data Analysis. 2017. Vol. 113. P. 196 – 206.
- Guchenko R., Melas V. B., Wong W. K. Optimal discrimination designs for semi-parametric models / Biometrika. 2018. Vol. 105. N 1. P. 185 – 197.
- Ермаков С. М., Семенчиков Д. Н. О методах оптимизации в задачах планирования эксперимента / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. 1. С. 72 – 77.

- Григорьев Ю. Д., Мелас В. Б., Шпилев П. В. Избыточность локально *D*-оптимальных планов и гомотетии / Вестник СПбГУ. Сер. 1. Математика. Механика. Астрономия. 2017. Т. 4(62). № 4. С. 552 562.
- Grigoriev Yu. D., Melas V. B., Shpilev P. V. Excess of locally D-optimal designs for Cobb-Douglas model / Statistical Papers. 2018. Vol. 59. N 4. P. 1425 – 1439.
- Fedorov V. V., Malytov M. B. On the designs for certains weighted polynomial regression minimizing the average variance. Preprint. N 8, LSR. — Moscow: State University Press, 1969. — 12 p.
- Малютов М. Б., Федоров В. В. О планах взвешенной полиномиальной средней регрессии / Теория вероят. и примен. 1971. Т. 16. № 4. С. 734 – 738.
- 9. **Федоров В. В.** Теория оптимального эксперимента. М.: Наука, 1971. 312 с.
- Szabados J. On a problem of P. Erdos / Acta Math. Hungar. 1966. Vol. 17. P. 155 – 157.
- Erdos P Problems and results on the theory of interpolation. II / Acta Math. Acad. Sci. Hung. 1961. Vol. 12. P. 235 – 244.
- Bandemer H., Bellman A., Jung W., Richter K. Optimale Versuchsplanung. Bd. 131. — Berlin: Akademie-Verlag GmbH, Wissenschaftliche Taschenbücher, 1973. — 180 s.
- Imhof L. Optimum exact designs for polynomial regression. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, Der Reinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1997. — 40 p.
- 14. **Карлин С., Стадден В.** Чебышевские системы и их применение в анализе и статистике. — М.: Наука, 1976. — 568 с.
- Fejer L. Bestimmung derjenigen Abszissen eines Intervalles, für welche die Quadratsumme der Grundfunktionen der Lagrangeschen Interpolation im Intervalle ein möglichst kleines Maximum besitzt / Ann. Scuola Norm. Sup. 1932. Pisa Ser. II. N 1. P. 263 – 276.
- Григорьев Ю. Д. Методы оптимального планирования эксперимента: линейные модели. — СПб.: Лань, 2015. — 320 с.
- Pukelsheim F. Optimal design of experiments. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2006. 454 p.
- Бухбергер Б. Базисы Гребнера. Алгоритмический метод в теории полиномиальных идеалов. — В кн.: Компьютерная алгебра. Символьные и алгебраические вычисления. — М.: Мир, 1986. С. 331 – 372.
- Калинина Е. А., Утешев А. Ю. Теория исключения: Учеб. пособие. — СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 2002. — 72 с.
- Bikker P, Uteshev A. Yu. On the Bezout construction of the resultant / J. Symbolic Computation. 1999. Vol. 28. N 1. P. 45 – 88.

#### REFERENCES

- Guchenko R., Melas V. B. Efficient computation of Bayesian optimal discriminating designs / J. Comput. and Graphic. Statist. 2017. Vol. 24. N 2. P. 424 – 433.
- Melas V. B., Shpilev P. T-optimal discriminating designs for Fourier regression models / Comput. Statis. and Data Analysis. 2017. Vol. 113. P. 196 – 206.
- Guchenko R., Melas V. B., Wong W. K. Optimal discrimination designs for semi-parametric models / Biometrika. 2018. Vol. 105. N 1. P. 185 – 197.
- Ermakov S. M., Semenchikov D. N. On optimization methods in the problems of experiment design / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part I. P. 72 – 77 [in Russian].
- Grigoriev Yu. D., Melas V. B., Shpilev P. V. Excess of Locally D-optimal Designs and Homothetic Transformations / Vestn. St. Petersburg University. Mathematics. 2017. Vol. 50. N 4. P. 329 – 336.
- Grigoriev Yu. D., Melas V. B., Shpilev P. V. Excess of locally D-optimal designs for Cobb-Douglas model / Statistical Papers. 2018. Vol. 59. N 4. P. 1425 – 1439.
- 7. Fedorov V. V., Malytov M. B. On the designs for certains weighted polynomial regression minimizing the average vari-

ance. Preprint. N 8, LSR. — Moscow: State University Press, 1969. — 12 p.

- Malyutov M. B., Fedorov V. V. On weighted polynomial regression designs with minimum average variance / Theory Probab. Appl. 1971. Vol. 16. P. 716 – 720.
- Fedorov V. V. Theory of Optimal Experiments / Translated by W. J. Studden and E. M. Klimko. — New York: Academic Press, 1972. — 292 p.
- Szabados J. On a problem of P. Erdos / Acta Math. Hungar. 1966. Vol. 17. P. 155 – 157.
- 11. Erdos P. Problems and results on the theory of interpolation. II / Acta Math. Acad. Sci. Hung. 1961. Vol. 12. P. 235 244.
- Bandemer H., Bellman A., Jung W., Richter K. Optimale Versuchsplanung. Bd. 131. — Berlin: Akademie-Verlag GmbH, Wissenschaftliche Taschenbücher, 1973. — 180 s.
- Imhof L. Optimum exact designs for polynomial regression. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, Der Reinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1997. — 40 p.
- Karlin S., Studden W. J. Tchebycheff Systems: With Applications in Analysis and Statistics. — New York: Wiley, 1966. — 586 p.

- Fejer L. Bestimmung derjenigen Abszissen eines Intervalles, für welche die Quadratsumme der Grundfunktionen der Lagrangeschen Interpolation im Intervalle ein möglichst kleines Maximum besitzt / Ann. Scuola Norm. Sup. 1932. Pisa Ser. II. N 1. P. 263 – 276.
- Grigoriev Yu. D. The Methods of the Optimal Experimental Design: Linear Models. — St. Petersburg: Lan', 2015. — 320 p. [in Russian].
- Pukelsheim F. Optimal design of experiments. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2006. — 454 p.
- Buchberger B. Gröbner Bases: An Algorithmic Method in Polinomial Ideal Theory. In: Computer Algebra. Symbolic and Algebraic Computation. Publ. N 83-29.0. Nov. 1983.
- Kalinina E. A., Uteshev A. Yu. Exclusion Theory: Study Guide. — St. Petersburh: Izd. NII khimii SPbGU, 2002. — 72 p. [in Russian].
- Bikker P, Uteshev A. Yu. On the Bezout construction of the resultant / J. Symbolic Computation. 1999. Vol. 28. N 1. P. 45 – 88.