

№ 7 2020
Том 86

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

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

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

Учредитель

© ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2020

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

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

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

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

Подписано в печать 20.07.2020
Формат 60 × 88 ¹/₈.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

**ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ**
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

СОДЕРЖАНИЕ

КОЛОНКА РЕДКОЛЛЕГИИ

Орлов А. И. Вероятностно-статистические модели данных — основа методов прикладной статистики 5

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Дьяченко А. А., Блашенко Н. М., Самсонова Н. С., Галль Л. Н., Семенов А. А., Лизунов А. В., Галль Н. Р., Беляева О. А. Особенности регистрации аналитического сигнала бериллия методом масс-спектрометрии ЭРИАД при различных способах пробоподготовки 7

Плющенко И. В., Шахматов Д. Г., Родин И. А. Алгоритм сочетания хромато-масс-спектрометрического ненаправленного профилирования и многомерного анализа для выявления веществ-маркеров в образцах сложного состава 12

Михайлова К. А., Черепанов В. Д., Волегова А. Ю., Кузора И. Е. Определение суммарного содержания ароматических углеводородов методом ИК-Фурье спектроскопии в продукте гидроочистки дизельного топлива 20

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Замятин А. А., Маковецкий А. А., Шилов И. П., Лапшин Д. В. Исследование оптических параметров кварц-полимерного оптического волокна со светоотражающей оболочкой из термопластичного фторполимера 27

Горунов А. И. Исследование упрочненного многослойного покрытия, полученного методом холодного газодинамического напыления с использованием лазера 33

Гоголинский К. В., Ивкин А. Е., Алехнович В. В., Васильев А. Ю., Тюрина А. Е., Васильев А. С. Оценка показателей точности определения толщины покрытий методом шарового истирания 39

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Лепихин А. М., Махутов Н. А., Шокин Ю. И. Вероятностное многомасштабное моделирование разрушений структурно-неоднородных материалов и конструкций 45

Хван А. Д., Хван Д. В., Воропаев А. А. Однообразовый способ оценки эффекта Баушингера 55

Пустовойт В. Н., Гришин С. А., Дука В. В., Федосов В. В. Установка для исследования кинетики развития трещины при испытаниях на циклический изгиб 59

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гадолина И. В., Зайнетдинов Р. И., Грызлова Т. П., Петрова И. М. Моделирование непрерывного случайного процесса по заданной последовательности экстремумов 65

Абдушукуров А. А., Рахимова Г. Г. Асимптотические задачи последовательного интервального и точечного оценивания 72

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
Штресмайера, Хорватия, Осиек

КОТОУСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

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

№ 7 2020
VOL. 86

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

Published since 1932

Publisher Address:

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

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

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

Founder
© TEST-ZL Publishing, LLC, 2020

The reprint of the journal materials is allowed only
with the written permission of the editorial office.
When quoting a reference is required.

The journal is registered
with the Committee on Press
of the Russian Federation:
No. 016226 of June 18, 1997.
Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

Printed in the printing house
of the Folium Publishing Co.
157/6, Dmitrovskoe sh.
Moscow 127411, Russia.
Phone: +7 (499) 258-08-28

Signed in print 20.07.2020
Format 60 × 88 ¹/₈.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Logo "Заводская лаборатория. Диагностика материалов®" is a registered trademark of TEST-ZL Publishing, LLC. All rights are protected by law.

Contents

EDITORIAL COLUMN

Orlov A. I. Probabilistic and statistical data models: a basis of applied statistics methods 5

SUBSTANCES ANALYSIS

Dyachenko A. A., Blashenkov N. M., Samsonova N. S., Gall L. N., Semyonov A. A., Lizunov A. V., Gall N. R., Belyaeva O. A. Features of recording the analytical signal of beryllium using APESI mass-spectrometry and different procedures of sample preparation 7

Plyushchenko I. V., Shakhmatov D. G., Rodin I. A. Algorithm of combining chromatography mass spectrometry-untargeted profiling and multivariate analysis for identification of marker-substances in samples of complex composition 12

Mikhaylova K. A., Cherepanov V. D., Volegova A. Yu., Kuzora I. E. Determination of the total content of aromatic hydrocarbons by Fourier-transform IR spectroscopy in the products of diesel hydrofining 20

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

Zamyatin A. A., Makovetskii A. A., Shilov I. P., Lapshin D. V. Study of the optical parameters of a silica-polymeric optical fiber with a reflective coating made of a thermoplastic fluoropolymer 27

Gorunov A. I. Study of a hardened multilayer coating obtained by the cold gas-dynamic spraying with laser intensification 33

Gogolinsky K. V., Ivkin A. E., Alekhnovich V. V., Vasiliev A. Yu., Tyurnina A. E., Vasiliev A. S. Evaluation of the accuracy indicators in determination of the coating thickness by crater grinding method 39

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Lepikhin A. M., Makhutov N. A., Shokin Yu. I. Probabilistic multiscale modeling of fracture in heterogeneous materials and structures 45

Khvan A. D., Khvan D. V., Voropaev A. A. Single sample method for assessing the Baushinger effect 55

Pustovoit V. N., Grishin S. A., Duka V. V., Fedosov V. V. Setup for studying the kinetics of crack growth in cyclic bending tests 59

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

Gadolina I. V., Zainetdinov R. I., Gryzlova T. P., Petrova I. M. Simulation of continuous random process according to the specified sequence of extremes 65

Abdushukurov A. A., Rakhimova G. G. Asymptotical problems of sequential interval and point estimation 72

Editorial Board:

Editor-in-chief

KARPOV Yuri A.,

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

ALYMOV Mikhail I.,

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

BARINOV Sergey M.,

Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

BERTO Filippo,

Prof., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norge

BUBLIK Vladimir T.,

Prof., National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

GRIGOROVICH Konstantin V.,

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

DEDOV Alexey G.,

Academician of RAS, Gubkin Russian State Oil and Gas University, Moscow, Russia

ZHUKOVA Valentina A.,

Prof., University of the Basque Country, San Sebastian, Spain

ZOLOTOV Yuri A.,

Academician of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia

ISAEV Lev K.,

Doctor of Technical Sciences, All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia; e-mail: isaev-vm@vniims.ru

KAZARIAN Sergei G.,

Prof., Imperial College London, London, UK

KATSKOV Dmitry A.,

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

KLYUEV Vladimir V.,

Academician of RAS, Scientific Research Introscopy Institute "SPEKTR," Moscow, Russia

KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

KOŽAKH Dražan,

Prof., J. J. Strossmayer University of Osijek, Croatia

KUSELMAN Ilya,

Independent Consultant on Metrology, Modiin, Israel

MATVIENKO Yuri G.,

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

MATYUNIN Vyacheslav M.,

Prof., National Research "Moscow Power Engineering Institute," Moscow, Russia

MAKHUTOV Nikolay A.,

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

MOROZOV Evgeny M.,

Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Russia

MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

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

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

SHPIGUN Oleg A.,

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

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. T. Bublik** (Chairman of the subsection); Corresponding Member of RAS **M. I. Alymov**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **S. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V. Dobatkin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Corresponding Member of RAS **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Колонка редколлегии

Editorial column

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-5-6>ВЕРОЯТНОСТНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДАННЫХ —
ОСНОВА МЕТОДОВ ПРИКЛАДНОЙ СТАТИСТИКИ

© Александр Иванович Орлов

PROBABILISTIC AND STATISTICAL DATA MODELS:
A BASIS OF APPLIED STATISTICS METHODS

© Aleksandr I. Orlov

При обсуждении процедур анализа статистических данных обычно сосредотачивают внимание на расчетных формулах — не зная их, нельзя провести расчеты. Однако начинать надо с вероятностно-статистических моделей порождения изучаемых данных.

Например, в прикладной статистике наиболее распространенная модель выборки — это конечная последовательность независимых одинаково распределенных случайных величин¹, моделирующих результаты измерений (наблюдений, испытаний, опытов, анализов, обследований). Если общая функция распределения этих случайных величин произвольна, то обращаемся к методам непараметрической статистики. Для корректности математических рассуждений обычно принимают, что функция распределения результатов измерений непрерывна, следовательно, вероятность совпадения каких-либо двух результатов наблюдений (элементов выборки) равна нулю. Как известно, для реальных данных совпадения результатов встречаются достаточно часто. Следовательно, в таких случаях наблюдаются отклонения от непараметрической модели. Модель анализа совпадений при расчете непараметрических ранговых статистик представлена² в нашем журнале. Статистика интервальных данных создана для обработки округленных данных и данных с совпадениями.

До сих пор распространены реликтовые представления о том, что функция распределения результатов измерений относится к одному из популярных семейств распределений — нормальных, экспоненциальных, Вейбулла – Гнеденко, гамма-распределений и др. Для выборок из таких семейств в прошлом тысячелетии разработаны и изучены методы оценивания параметров и проверки статистических гипотез. Эта совокупность методов прочно заняла место в

учебниках по теории вероятностей и математической статистике.

Отметим устойчивость предрассудков. Например, до сих пор пропагандируется использование метода максимального правдоподобия, хотя одношаговые оценки имеют столь же хорошие свойства, что и оценки максимального правдоподобия. Однако во многих случаях система уравнений максимального правдоподобия не имеет явного решения и соответствующие оценки рекомендуются находить итерационными методами, сходимость которых не изучают, хотя есть примеры, в которых отсутствие сходимости продемонстрировано. Между тем одношаговые оценки вычисляют по конечным формулам, без всяких итераций.

Особенно заметна любовь теоретиков к многомерным нормальным распределениям. Именно для таких распределений найдены явные формулы для различных характеристик в многомерном статистическом анализе, прежде всего в регрессионном. Причина в том, что удается использовать хорошо развитую в линейной алгебре теорию квадратичных форм.

Распределения почти всех реальных данных ненормальны. Это утверждение хорошо обосновано экспериментально, путем анализа результатов измерений³. Теоретические аргументы в пользу нормального распределения также не выдерживают критики. Например, говорят, что зависимость значения случайной величины от многих факторов влечет нормальность. Иногда добавляют, что факторы являются независимыми и сравнимыми по величине. Однако нормальность распределения можно ожидать лишь в случае аддитивной модели, когда факторы складываются (в силу Центральной предельной теоремы). Если же случайная величина формируется путем перемножения

¹ Орлов А. И. Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 671 с.

² Орлов А. И. Модель анализа совпадений при расчете непараметрических ранговых статистик / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 11. С. 66 – 72.

³ Орлов А. И. Распределения реальных статистических данных не являются нормальными / Научный журнал КубГАУ. 2016. № 117. С. 71 – 90.

(мультипликативная модель), то ее распределение является (в асимптотике) логарифмически нормальным. Если справедлива модель «самого слабого» звена (или «самого сильного»), т.е. значение случайной величины равно крайнему члену вариационного ряда значений факторов (соответственно минимуму или максимуму), то имеем в пределе распределение Вейбулла – Гнеденко.

Модель на основе семейства нормальных распределений или распределений из иного параметрического семейства можно сравнить с моделью поиска под фонарем потерянных в темных кустах ключей. Очевидно, под фонарем искать легче. Можно продемонстрировать активность. Однако надеяться на благоприятный исход поисков нельзя.

Из проведенного анализа следует необходимость использования непараметрических моделей распределений результатов измерений. Отметим, что интервалы их возможных значений, как правило, ограничены, т.е. распределения являются финитными. Следовательно, все моменты рассматриваемых случайных величин существуют и их выборочные аналоги могут использоваться в вычислениях.

Рассмотрим роль вероятностно-статистических моделей в многомерном статистическом анализе. Используют четыре основных класса регрессионных моделей.

Начнем с моделей первого типа — метода наименьших квадратов с детерминированной зависимой переменной и параметрической зависимостью (линейной, квадратической и т.п.). Распределение отклонений произвольно (т.е. модель является непараметрической), для получения предельных распределений оценок параметров и регрессионной зависимости предполагаем выполнение условий Центральной предельной теоремы.

Второй тип моделей основан на выборке случайных векторов. Зависимость является параметрической, распределение двумерного вектора — произвольным. Об оценке дисперсии независимой переменной можно говорить только в модели на основе выборки случайных векторов, равно как и о коэффициенте детерминации как критерии качества модели⁴.

Третий тип моделей регрессионного анализа, основанный на выборке случайных векторов, — непараметрическая регрессия, в которой как зависимость, так и отклонения от нее являются непараметрическими. Зависимость (как условное среднее) оценивается с помощью непараметрических оценок плотности.

Четвертый тип — промежуточный вариант — модель, в которой тренд линеен, а периодическая и случайная составляющие являются непараметрическими.

В моделях четвертого типа малые погрешности имеются в значениях как зависимой, так и независимой переменных. В прошлом этот раздел прикладной статистики назывался конъюнктным анализом, сейчас он входит в статистику интервальных данных.

К регрессионному анализу примыкают задачи сглаживания временных рядов и статистики случайных процессов, в которых отклонения от функции времени зависимы.

Анализ многообразия моделей регрессионного анализа приводит к выводу, что не существует единой «стандартной модели»⁵. Другими словами, при решении задачи восстановления зависимости необходимо начинать с выбора и обоснования вероятностно-статистической модели.

Необходимо исходить из теории измерений, согласно которой первый шаг при анализе данных — выявление шкал, в которых они измерены. Известно, что для данных, измеренных в порядковой шкале, в качестве средних величин можно использовать только члены вариационного ряда, прежде всего медиану, а применение среднего арифметического или среднего геометрического недопустимо. Как следствие, поскольку ранги или баллы, как правило, измерены в порядковой шкале, складывать их нельзя. В частности, нельзя оценивать успеваемость учащихся по среднему баллу экзаменационных оценок.

Статистические выводы должны быть инвариантны относительно допустимых преобразований шкал измерения данных. Значит, следует выяснить, какими алгоритмами анализа данных из рассматриваемого семейства можно пользоваться в данной шкале. Обратная задача — для определенного алгоритма анализа данных выяснить, в какой шкале можно им пользоваться. Коэффициент линейной парной корреляции Пирсона соответствует шкале интервалов, а непараметрические ранговые коэффициенты корреляции Спирмена и Кендалла позволяют изучать взаимосвязи порядковых переменных.

С позиций теории измерений обсудим метод анализа иерархий. Исходные данные — результаты парных сравнений, измеренные в порядковых шкалах. Результаты же расчетов выражены в шкале интервалов. С точки зрения теории измерений такое недопустимо. Следовательно, методом анализа иерархий пользоваться не следует. Рекомендуем применять адекватные методы анализа экспертных оценок, в частности, методы средних арифметических рангов, медиан рангов, согласования кластеризованных ранжировок⁶.

⁴ Орлов А. И. Ошибки при использовании коэффициентов корреляции и детерминации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 3. С. 68 – 72.

⁵ Орлов А. И. Многообразие моделей регрессионного анализа (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 63 – 73.

⁶ Орлов А. И. Организационно-экономическое моделирование: учебник. В 3-х ч. Ч. 2. Экспертные оценки. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. — 486 с.

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-7-11>**ОСОБЕННОСТИ РЕГИСТРАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА
БЕРИЛЛИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ЭРИАД
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ПРОБОПОДГОТОВКИ**

© **Артем Александрович Дьяченко¹, Николай Михайлович Блашенков²,
Наталья Сергеевна Самсонова², Лидия Николаевна Галль^{1*},
Александр Александрович Семенов³, Алексей
Владимирович Лизунов³, Николай Ростиславович Галль²,
Ольга Андреевна Беляева⁴**

¹ Институт аналитического приборостроения РАН, Россия, 190103, г. Санкт-Петербург, Рижский пр-д, 26.

² Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26;
*e-mail: gall@ms.ioffe.ru

³ АО ВНИИИМ им. А. А. Бочвара, Россия, 123098, Москва, ул. Рогова, 5А.

⁴ ООО «МС-Био», Россия, 199155, г. Санкт-Петербург, Железноводская ул., 17/5 Д.

*Статья поступила 8 апреля 2020 г. Поступила после доработки 8 апреля 2020 г.
Принята к публикации 22 апреля 2020 г.*

Проведено сравнение метода масс-спектрометрии ЭРИАД (электрораспылительная ионизация при атмосферном давлении с атомизацией в источнике ионов) с рядом других распространенных методов масс-спектрометрического анализа для определения бериллия в растворах, показаны преимущества масс-спектрометрии ЭРИАД. Экспериментально изучена возможность регистрации аналитического сигнала бериллия в различных химических формах методом масс-спектрометрии ЭРИАД: для анализа использовали растворы сульфата, нитрата и хлорида бериллия. Приведена схема и описан принцип работы малогабаритного масс-спектрометра МИ-20 «LowMass» («МС-Био», Россия), предназначенного для определения бериллия в растворах. Предложена методика пробоподготовки раствора соли бериллия с использованием внутреннего стандарта — соли лития. В результате измерений получены масс-спектры, содержащие пики бериллия и лития, причем разрешение прибора позволило разделить изотопы лития (${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$). Показано, что при анализе хлорида и нитрата бериллия его зарегистрированные пики имеют близкие значения интенсивности. Полученный предел обнаружения для раствора хлорида бериллия в данных измерениях составил $\sim 1 - 2 \cdot 10^{-8}$ моль/л. В то же время аналитический сигнал бериллия не удается зарегистрировать при электрораспылении раствора его сульфата ни при каких экспериментальных условиях. Обосновано предположение, что данный эффект может быть связан с особенностями растворения сульфата бериллия, в частности, с гидролизом и образованием комплексных соединений с сульфатом, в том числе, сложных полимерных и коллоидных форм.

Ключевые слова: масс-спектрометрия; электрораспыление; ЭРИАД; элементный анализ; бериллий.

**FEATURES OF RECORDING THE ANALYTICAL SIGNAL
OF BERYLLIUM USING APESI MASS-SPECTROMETRY
AND DIFFERENT PROCEDURES OF SAMPLE PREPARATION**

© **Artem A. Dyachenko¹, Nikolay M. Blashenkov², Natalya S. Samsonova²,
Lidia N. Gall^{1*}, Aleksandr A. Semyonov³, Alexey V. Lizunov³,
Nikolay R. Gall², Olga A. Belyaeva⁴**

¹ Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, 26 Rizhsky pr., St. Petersburg, 190103, Russia.

² Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (Ioffe Institute), 26 Politekhnikeskaya ul., St. Petersburg, 194021, Russia; *e-mail: gall@ms.ioffe.ru

³ A. A. Bochvar All-Russian Scientific Research Institute for Inorganic Materials, 5a Rogova ul., Moscow, 123098, Russia.

⁴ LLC "MS-Bio", Zheleznovodskaya ul., 17/5 D, St. Petersburg, 199155, Russia.

Received April 8, 2020. Revised April 8, 2020. Accepted April 22, 2020.

The significance of the problem of determining the concentration of beryllium in solutions is substantiated. A method of APESI mass-spectrometry (atmospheric pressure electrospray ionization with in-source atomization) is compared with a number of other common procedures used for solving the aforementioned problem and a number of advantages of APESI mass spectrometry are highlighted. The possibility of measuring the beryllium concentration in various chemical forms using APESI mass-spectrometry is studied. We used sulfate, nitric acid and chloride salts of beryllium. The measurements were carried out on a specialized small-sized mass spectrometer MI-20 "LowMass" developed at MS-Bio Company, Russia. A schematic diagram of the device designed to determine the concentration of beryllium in solutions is presented and described. A technique of solution preparation and measurement procedure are proposed. Presented spectra obtained on the samples containing beryllium and lithium isotopes were used as an internal standard. It is shown that beryllium can be detected from the salts of chloride and nitric acids with close relative sensitivity coefficients. The obtained detection limit for beryllium chloride in those measurements was $\sim 1 - 2 \times 10^{-8}$ M. At the same time, the analytical signal of beryllium cannot be detected during electrospray of the solution of beryllium sulfate under any experimental conditions. It has been suggested that this effect may be attributed to the features of dissolution of beryllium sulfate, in particular, to hydrolysis and formation of complex compounds with sulfate, including complex polymer and colloidal forms.

Keywords: mass-spectrometry; electrospray APESI; elemental analysis; beryllium.

Введение

Бериллий находит широкое применение в самых разных областях промышленности: металлургии, авиационно-космической технике и приборостроении, атомной промышленности [1, 2]. В настоящее время в России происходит возрождение бериллиевых технологий, в связи с чем особое значение приобретает аналитическое обеспечение процесса получения и очистки бериллия [3]. Кроме того, из-за его высокой токсичности мировой и российской службами экологического надзора установлены достаточно жесткие нормы его нахождения в окружающей среде и, в

частности, в воздухе рабочих помещений бериллиевых комбинатов [4 – 6].

Атомно-эмиссионный анализ оказался мало-пригодным для определения бериллия из-за недостаточного числа значимых линий и их сильного перекрывания с молекулярными полосами воды. В то же время масс-спектрометрическое определение бериллия лишено этих недостатков из-за отсутствия каких-либо других линий в диапазоне массовых чисел, где находится ион Be^+ (9 а.е.м.). В работах [3, 7, 8] было показано, что использование низкоэнергетичной масс-спектрометрии ЭРИАД обеспечивает высокую чувствительность определения Be, в том числе, при анализе сложных смесей, а применяемый масс-спектрометр имеет небольшие габариты и прост в обслуживании.

Однако использовавшийся в работе [7] нитрат бериллия с технологической точки зрения не является удобным, так как металлический бериллий и его оксид плохо растворяются в азотной кислоте. Традиционная пробоподготовка при определении Be, применяемая как для технологических, так и экологических проб, основана на их вскрытии с помощью серной, реже — фтороводородной кислоты. Цель настоящей работы — экспериментальное изучение использования масс-спектрометрии ЭРИАД в комплексе с традиционными методами пробоподготовки для определения бериллия.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали новый отечественный масс-спектрометр МИ-20 LowMass производства ООО «МС-Био», который был разработан совместно ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН и Институтом аналитического приборостроения РАН [8], с источником ионов, основанным на электрораспылении пробы с ее последу-

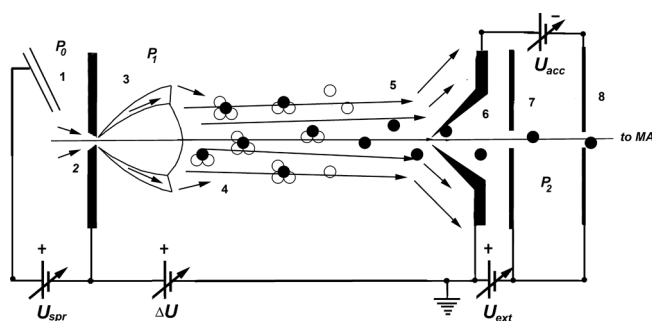


Рис. 1. Интерфейс ЭРИАД: 1 — капилляр подачи раствора; 2 — сопло газодинамической системы; 3 — «бочка Маха»; 4 — молекулярные и кластерные ионы; 5 — атомизированные ионы; 6 — скиммер; 7–8 — ионно-оптическая система [P_0 — атмосферное давление; P_1 — промежуточный вакуум (~ 200 Па); P_2 — область высокого вакуума; U_{spr} — напряжение распыления; ΔU — фрагментирующее напряжение; U_{ext} — напряжение вытягивания ионов; U_{acc} — ускоряющее напряжение масс-спектрометра]

Fig. 1. APESI interface: 1 — solution feed capillary; 2 — nozzle of the gas-dynamic system; 3 — “Mach barrel”; 4 — molecular and cluster ions; 5 — atomized ions; 6 — skimmer; 7–8 — ion-optical system [P_0 — atmospheric pressure; P_1 — intermediate vacuum (~ 200 Pa); P_2 — high vacuum region; U_{spr} — the spray voltage, ΔU — the fragmentation voltage; U_{ext} — the ion pulling voltage, U_{acc} — accelerating voltage of the mass spectrometer]

ющей атомизацией в газодинамическом интерфейсе за счет подачи фрагментирующего напряжения между соплом и скиммером (ЭРИАД) [7, 9]. Интерфейс масс-спектрометра МИ-20 представлен на рис. 1.

Возможность элементного анализа в такой системе реализуется за счет двух последовательных процессов. Во-первых, при электрораспылении на торце распылительного капилляра происходит разделение катионов и анионов, как присутствующих в растворе пробы, так и образовавшихся в результате захвата протонов; при этом торец распылительного капилляра работает как электрохимическая ячейка [9]. Положительные ионы в составе зараженных капель уносятся в масс-спектрометр, а отрицательные нейтрализуются на стенках капилляра. Во-вторых, после испарения капель положительные ионы, которые могут иметь молекулярную или кластерную форму, попадают в газодинамический интерфейс, где они движутся под совместным действием газовых потоков и приложенного электрического поля, возникающего за счет подачи значительного (до 1200 В) напряжения между соплом и скиммером. При таком движении происходит столкновительная атомизация ионов, и в масс-анализатор попадают атомарные ионы элементов, присутствовавших в пробе.

Ионы разделяются статическим масс-анализатором с постоянным магнитом, построенным по схеме типа Маттауха – Герцога и ориентированным на очень низкие массовые числа, 6 – 30 а.е.м. Пространственно-протяженный вторичный электронный умножитель ВЭУ-7 регистрирует одновременно два пика — бериллия (9 а.е.м.) и лития (7 а.е.м.), причем литий выступает как внутренний стандарт. Использование единого ВЭУ обеспечивает высокую точность относительных измерений. Для записи демонстрационного масс-спектра использовали развертку изменением ускоряющего напряжения.

Пробы готовили к анализу путем растворения изомолярных количеств солей бериллия и лития в бидистиллированной воде, последующего разбавления водой до концентрации 10^{-3} моль/л, а затем — водно-метанольной смесью в объемном соотношении 1:4 до концентрации 10^{-4} моль/л. После этого пробу набирали в одноразовые шприцы объемом 1 мл, которые устанавливали в шприцевой насос для подачи в распылительный капилляр. Скорость подачи составляла 2 мкл/мин, ток электрораспыления — 80 – 100 нА, напряжение — 2400 – 2600 В. Использовали нитрат лития и соли бериллия с различными анионами.

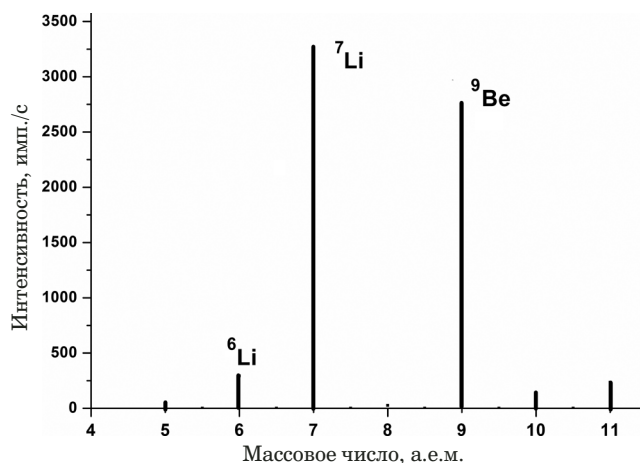


Рис. 2. Масс-спектр раствора хлоридов бериллия и лития: пик с массовым числом 7 а.е.м. соответствует изотопу лития ${}^7\text{Li}$, пик с массовым числом 9 — бериллий ${}^9\text{Be}$ (скорость распыления — 5 мкл/мин, фрагментирующее напряжение — 1100 В)

Fig. 2. Mass spectrum of the solution of beryllium and lithium chlorides: peak at a mass of 7 a.m. u corresponds to the lithium isotope ${}^7\text{Li}$, the peak at mass 9 is beryllium ${}^9\text{Be}$ (atomization rate — 5 $\mu\text{L}/\text{min}$, fragmentation voltage — 1100 V)

Обсуждение результатов

Масс-спектр смеси хлоридов Li и Be представлен на рис. 2. Видно, что пики близки по амплитуде: в соответствии с более ранними данными [7, 9] это свидетельствует о том, что абсолютные вероятности ионизации и сбора для разных элементов в методе ЭРИАД близки.

Эксперименты показали, что зависимости интенсивности от фрагментирующего напряжения ΔU для Li и Be близки: при $\Delta U = 0$ не наблюдается ионный ток ни для одного из элементов, затем он возникает и при приближении к $\Delta U = 150$ В достигает постоянного значения, причем его интенсивность для Be на 15 – 20 % превышает интенсивность тока Li для изомолярных концентраций. При дальнейшем увеличении ΔU интенсивности обоих пиков практически не меняются во всем диапазоне изменения фрагментирующего напряжения вплоть до 1000 В.

На наш взгляд, объяснение наблюдаемой картины следует искать в электрогазодинамических процессах, имеющих место в пространстве между соплом и скиммером. Отсутствие элементных пиков при $\Delta U = 0$ означает, что ионы обоих элементов попадают в интерфейс в молекулярной или кластерной форме. Фрагментация молекулярных ионов обоих элементов начинается при сравнительно небольших напряжениях: это соответствует относительно слабым связям в начальных формах этих ионов, которые, весьма вероятно, ограничены только их гидратацией.

Ситуация качественно меняется при переходе к сульфату бериллия. При измерениях использовали стандартный раствор сульфата бериллия производства компании «Экоаналитика», применяемый в качестве стандартного для методов атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Его последовательно разбавляли бидистиллированной водой и водно-метанольной смесью, как описано выше, до концентрации 10^{-4} моль/л. Однако при измерениях увеличение ΔU до 800 В не привело к появлению в спектре даже следов бериллия: наблюдали только пик лития и следы натрия, видимо, присутствующего в литии как технологическая примесь. Естественно было предположить, что подаваемого в интерфейс фрагментирующего напряжения недостаточно для атомизации бериллия из раствора его сульфата (в экспериментах с нитратом бериллия для атомизации было достаточно 200 В). После принятия мер, предотвращающих пробой и зажигание слаботочного тлеющего разряда в интерфейсе, фрагментирующее напряжение в нем было увеличено до ~ 2500 В. При этом вблизи максимального напряжения возникали короткие хаотичные всплески самозатухающего несамостоятельного разряда длительностью 100 – 800 мс. Однако ни в условиях разряда, ни при максимальном фрагментирующем напряжении пиков бериллия в спектре не наблюдали.

Была проведена дополнительная проверка используемого стандартного раствора на присутствие в нем бериллия. Для этого был приготовлен специальный тестовый раствор: 1,56 г металлического бериллия растворили в 5 мл серной кислоты. После этого раствор разделили пополам: половину раствора нейтрализовали карбонатом натрия, а половину оставили подкисленной; обе пробы разбавили, как описано выше, и провели измерения. Ни для одной из проб не наблюдали пиков бериллия, наблюдали только пики лития и натрия. Это позволяет сделать вывод: сульфат бериллия не может быть использован как реактив для источника ионов ЭРИАД, хотя сульфаты многих других элементов (Na, K, Fe, Cu и др.) дают хороший сигнал.

Полученный эффект мы связываем с особенностями растворения сульфата бериллия. Как известно, бериллий в сульфатных растворах склонен к образованию устойчивого основного сульфата [10 – 12], при этом он сильно гидролизует. Гидролиз бериллия по катиону происходит в соответствии с уравнением [11]:



Связь бериллия и сульфат-иона настолько устойчива, что сохраняется даже в сильнощелочной среде. Так, для перевода основного сульфата

бериллия в гидроксид требуется почти трехкратный избыток щелочи [13]. Кроме этого, известно, что в присутствии сульфат-иона бериллий склонен к образованию многоядерных полимерных форм и коллоидных частиц даже в сильно разбавленных растворах [13]. По-видимому, это и является объяснением того, почему при электро-распылении таких растворов в положительно заряженных каплях не удается обнаружить бериллий ни в каких химических формах ни при каких значениях фрагментирующего напряжения.

Была сделана попытка перевести сульфат бериллия в форму, способную давать сигнал в масс-спектрометрии ЭРИАД. Для этого в раствор, содержащий BeSO_4 , мы добавили изомольное количество хлорида бария, рассчитывая на то, что нерастворимый сульфат бария выпадет в осадок, который можно отфильтровать, а хлорид бериллия останется в растворе.

В эксперименте добавление хлорида бария действительно привело к появлению осадка, однако после фильтрования в растворе никаких следов бериллия обнаружено не было. Мы предполагаем, что полимерные и коллоидные продукты гидролиза бериллиевых солей захватываются образующимся сульфатом бария и выводятся из раствора.

Заключение

Таким образом, стандартный раствор сульфата бериллия, широко используемый в спектральных методах анализа с индуктивно-связанной плазмой, оказывается неприменим в масс-спектрометрии ЭРИАД. Можно ожидать, что подобная ситуация будет иметь место и в отношении алюминия, близкого к бериллию по своим химическим свойствам. Видимо, в качестве стандартных растворов для масс-спектрометрии ЭРИАД следует использовать только нитраты или хлориды, которые, как было установлено нами ранее, обеспечивают получение пиков всех элементов, исследованных до настоящего времени методом ЭРИАД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов А. А., Николаев Г. Н., Матясова В. Е. и др. Бериллий раскрывает свой потенциал / Металлы Евразии. 2014. № 6. С. 28 – 32.
2. Семенов А. А. Бериллиевые технологии АО «ВНИИНМ им. А. А. Бочвара»: прошлое, настоящее, будущее / Атомная энергия. 2015. Т. 119. № 5. С. 255 – 259.
3. Баженов А. Н., Галль Л. Н., Семенов А. А. и др. Аналитические возможности детектирования следовых количеств бериллия с помощью масс-спектрометрии ЭРИАД / Атомная энергия. 2015. Т. 118. № 1. С. 34 – 37.
4. Haynes W. M. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics. 92nd edition. — Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. P. 14 – 48.
5. International Programme On Chemical Safety. “Beryllium: environmental health criteria 106”. — NY: World Health Organization, 1990. Retrieved April 10, 2011.

6. **Силина Г. Ф., Зарембо Ю. И., Бертина Л. Э.** Бериллий: химическая технология и металлургия. — М.: Металлургия, 1960. — 120 с.
7. **Gall L. N., Fomina N. S., Giles R., et al.** Electrospray mass-spectrometry with controlled in-source atomization (ERIAD) as a promising elemental method: evaluation of analytical features / *Eur. J. Mass Spectrom.* 2015. Vol. 21. N 3. P 353 – 359. DOI: 10.1255/ejms.1363.
8. **Блашенков Н. М., Самсонова Н. С., Семенов А. А. и др.** Применение масс-спектрометрии ЭРИАД для детектирования следовых количеств бериллия / Материалы III съезда аналитиков России, Москва, 2017. С. 128.
9. **Галль Л. Н., Баженов А. Н., Шкуров В. А.** Масс-спектрометрия ЭРИАД как новый метод изотопного и элементного анализа / *Масс-спектрометрия*. 2007. Т. 4. № 1. С. 11 – 18.
10. **Munowitz M.** Principles of Chemistry. — New York: Norton & Company, 2000. — 1616 p.
11. **Enghag P.** Encyclopedia of the Elements. Wiley, 2004.
12. **Harber P., Bansal S., Balmes J.** Progression from Beryllium Exposure to Chronic Beryllium Disease: An Analytic Model / *Environmental Health Perspectives*. Vol. 117. N 6. P. 970 – 974. DOI: 10.1289/ehp.0800440.
13. **Новоселова А. В., Бацанова Л. Р.** Аналитическая химия бериллия. — М.: Наука, 1966. — 225 с.
3. **Bazhenov A. N., Fomina N. S., Gall' N. R., et al.** Analytical Possibilities of Detecting Trace Quantities of Beryllium by ERIAD Mass-Spectrometry / *At. Energy*. 2015. Vol. 118. N 1. P. 47 – 51. DOI: 10.1007/s10512-015-9954-0.
4. **Haynes W. M.** (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics. 92nd edition. — Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. P. 14 – 48.
5. International Programme On Chemical Safety. "Beryllium: environmental health criteria 106". — NY: World Health Organization, 1990. Retrieved April 10, 2011.
6. **Silina G. F., Zarembo Yu. I., Bertina L. E.** Beryllium: chemical technology and metallurgy — Moscow: Metallurgiya, 1960. — 120 p. [in Russian].
7. **Gall L. N., Fomina N. S., Giles R., et al.** Electrospray mass-spectrometry with controlled in-source atomization (ERIAD) as a promising elemental method: evaluation of analytical features / *Eur. J. Mass Spectrom.* 2015. Vol. 21. N 3. P. 353 – 359. DOI: 10.1255/ejms.1363.
8. **Blashenkov N. M., Samsonova N. S., Semenov A. A., et al.** Application of ERIAD mass spectrometry for detecting trace amounts of beryllium / *Proc. of 3rd Congress of Russian Analysts*, Moscow, October 2017. P. 128 [in Russian].
9. **Gall L. N., Bazenov A. N., Shkurov V. A., et al.** ERIAD (ESI) mass spectrometry as a new method for isotopic and elemental analysis / *Mass-spektrometriya*. 2007. Vol. 4. N 1. P. 11 – 18 [in Russian].
10. **Munowitz M.** Principles of Chemistry. — New York: Norton & Company, 2000. — 1616 p.
11. **Enghag P.** Encyclopedia of the Elements. Wiley, 2004.
12. **Harber P., Bansal S., Balmes J.** Progression from Beryllium Exposure to Chronic Beryllium Disease: An Analytic Model / *Environmental Health Perspectives*. Vol. 117. N 6. P. 970 – 974. DOI: 10.1289/ehp.0800440.
13. **Novoselova A. V., Batsanova L. R.** Analytical chemistry of beryllium. — Moscow: Nauka, 1966. — 225 p. [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-12-19>

АЛГОРИТМ СОЧЕТАНИЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО НЕНАПРАВЛЕННОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ И МНОГОМЕРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ-МАРКЕРОВ В ОБРАЗЦАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

© Иван Викторович Плющенко^{1*}, Дмитрий Геннадьевич Шахматов², Игорь Александрович Родин¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3; *e-mail: plyushchenko.ivan@gmail.com

² Государственный научный центр колопроктологии им. А. Н. Рыжих Минздрава России, Россия, 123423, Москва, ул. Салыма Адила, 2.

*Статья поступила 13 апреля 2020 г. Поступила после доработки 13 апреля 2020 г.
Принята к публикации 27 мая 2020 г.*

Лавинообразное развитие методов статистической обработки данных, вычислительных мощностей, техники хромато-масс-спектрометрического анализа и омиксных технологий в последние десятилетия так и не привело к созданию унифицированного протокола для ненаправленного профилирования. Влияние систематических ошибок снижает воспроизводимость и достоверность результатов исследования, одновременно затрудняя объединение и анализ данных масштабных многодневных хромато-масс-спектрометрических экспериментов. В работе предложен алгоритм проведения омиксного профилирования для выявления потенциальных веществ-маркеров в образцах сложного состава на примере анализа образцов мочи разных клинических групп пациентов. Профилирование проведено методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Выбор маркеров проводили методами многомерного анализа, в том числе машинного обучения и отбора переменных. Тестирование подхода выполняли с использованием независимого набора данных алгоритмами кластеризации и проецирования на главные компоненты.

Ключевые слова: жидкостная хроматография; масс-спектрометрия; метаболомика; многомерный анализ; хемометрика; машинное обучение.

ALGORITHM OF COMBINING CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY-UNTARGETED PROFILING AND MULTIVARIATE ANALYSIS FOR IDENTIFICATION OF MARKER-SUBSTANCES IN SAMPLES OF COMPLEX COMPOSITION

© Ivan V. Plyushchenko^{1*}, Dmitry G. Shakhmatov², Igor A. Rodin¹

¹ M. V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, 1/3 Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: plyushchenko.ivan@gmail.com

² State Scientific Center of Coloproctology, 2 ul. Salyama Adilya, Moscow, 123423, Russia.

Received April 13, 2020. Revised April 13, 2020. Accepted May 27, 2020.

A viral development of statistical data processing, computing capabilities, chromatography-mass spectrometry, and omics technologies (technologies based on the achievements of genomics, transcriptomics, proteomics, metabolomics) in recent decades has not led to formation of a unified protocol for untargeted profiling. Systematic errors reduce the reproducibility and reliability of the obtained results, and at the same time hinder consolidation and analysis of data gained in large-scale multi-day experiments. We propose an algorithm for conducting omics profiling to identify potential markers in the samples of complex composition and present the case study of urine samples obtained from different clinical groups of patients. Profiling was carried out by the method of liquid chromatography mass spectrometry. The markers were selected using methods of multivariate analysis including machine learning and feature selection. Testing of the approach was performed using an independent dataset by clustering and projection on principal components.

Keywords: liquid chromatography; mass spectrometry; metabolomics; multivariate analysis; chemometrics; machine learning.

Введение

В течение трех последних десятилетий развиваются так называемые «омиксные» технологии. Наиболее впечатляющие результаты достигнуты в области системной биологии [1]. Описание живых организмов на трех последовательных уровнях (геномном, протеомном, метаболомном) позволяет наиболее полно изучить воздействие экспериментальных факторов изменчивости на биологическую систему. Омиксные подходы, основанные на хромато-масс-спектрометрическом ненаправленном профилировании [2], завоевывают все большую популярность в последнее десятилетие, и число новых приложений постоянно растет. В качестве наиболее распространенных стоит упомянуть: гербаломику [3], петраломику [4], фудомику [5], типизацию нефтепродуктов и топлив [6], контроль качества лекарственных средств [7].

Хромато-масс-спектрометрическое ненаправленное профилирование служит для поиска веществ-маркеров, позволяющих проводить классификацию образцов по экспериментальным группам методами статистического анализа. К главным этапам исследования относятся: постановка задачи и отбор образцов нескольких классов, подготовка проб, хромато-масс-спектрометрическое профилирование, интегрирование хроматограмм и отбор веществ-маркеров методами статистического анализа (чаще всего — дискриминантного). Единого протокола обработки и проведения ненаправленного омиксного профилирования до сих пор не разработано. Можно выделить две ключевые проблемы. Одна из них — порядок выполнения объединенного расчета результатов экспериментов из нескольких исследований и аналитических последовательностей [8]. Совместное действие систематических ошибок отбора пробы и анализа наряду с влиянием случайных факторов вызывает смещение в данных, а также снижает воспроизводимость и достоверность результатов. Для повышения интерпретируемости данных необходимо максимально нивелировать влияние нежелательных факторов. Следующее затруднение — коррекция сигнала масс-спектрометрического детектора [9]. Необходимость этой процедуры связана с неустраняемым загрязнением источника ионизации и постоянно действующим искажением сигнала при анализе.

Целью настоящего исследования стала разработка подхода для выявления потенциальных веществ-маркеров. Предложенный алгоритм должен, по возможности, максимально эффективно удалять устранимые систематические смещения в данных и обеспечивать минимизацию искажения сигнала детектора. В качестве объекта исследова-

ния были проанализированы образцы мочи, отобранные у разных клинических групп пациентов. Профилирование образцов выполняли с использованием хромато-масс-спектрометрической системы. Отбор потенциальных веществ-маркеров проводили с применением методов многомерного анализа и машинного обучения. Применимость подхода контролировали с использованием независимого набора данных алгоритмами хемометрического моделирования.

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование. В работе использовали муравьиную кислоту (98 %, хч) и ацетонитрил (для ВЭЖХ) производства Panreac (Испания), а также деионизированную воду (Milli-Q, Millipore, США). В качестве основы для приготовления раствора внутреннего стандарта применяли раствор для инъекций «Папаверин Буфус» (Производственная фармацевтическая компания «Обновление», Россия).

Анализ проводили с использованием хроматографа 1290 Infinity II (Agilent Technologies, США) с автоматическим дозатором проб и термостатируемым отделением для проб. Температура автосэмплера составляла 4 °С. Детектором служил масс-спектрометр (МСД) типа «тройной квадруполь» 6470 (Agilent Technologies, США), оснащенный источником электрораспылительной ионизации (ИЭР) JetSpray (Agilent Technologies, США). Сбор данных и первичную обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения MassHunter B.08.02. (Agilent Technologies, США). Хроматографическое разделение осуществляли на колонке Aquity UPLC BEH C18 (Waters, США) на основе гидрофобизированного силикагеля с параметрами 2,1 мм × 100 мм и диаметром частиц сорбента 1,7 мкм. Для увеличения срока службы хроматографических колонок использовали универсальные предколонки для ВЭЖХ Security-Guard C18 (Phenomenex, США).

Для центрифугирования образцов использовали центрифугу CM-50 (Elmi, Латвия). Для конвертирования хроматограмм в формат .mzXML применяли программное обеспечение ProteoWizard [10].

Интегрирование пиков, их выравнивание по временам и массам в разных хроматограммах и составление общей таблицы пиков осуществляли с помощью программы iMet-Q [11].

Статистический анализ, обработку данных и машинное обучение проводили в программной среде R (версия 3.6.1) [12]. Для чтения и сохранения таблиц использовали функции пакета data.table. В целях ускорения проводили мультиядерные вычисления (5 виртуальных ядер) с

помощью пакетов `parallel`, `doParallel`. Для одномерного статистического анализа и заполнения пропущенных значений использовали базовые пакеты `base`, `stats`; для машинного обучения — пакет `caret` [13]; для отбора переменных — пакет `vssc` [14], отбора повторяющихся предикторов — `tuple`. Обучение без учителя проводили с использованием пакетов `factoextra`, `FactoMineR`, валидацию кластеризации — `NbClust`, `cluster`, `rafalib`. Для создания графики применяли пакеты `ggsci`, `cowplot`, `reshape2`, `ggplot2`. Программный код, информация о сессии и пакетах доступны по адресу: <https://github.com/plyush1993/Multistudy-experiments-with-Multiple-batches>.

Коррекцию сигнала МСД проводили на сервере NOREVA [15] и с помощью пакетов `vsn` [16], `ProteoMM` [17], `affy` [18].

Подготовка и хранение образцов. Образцы хранили в морозильной камере Liebherr G 1213 (Liebherr, Германия) при рабочей температуре -25°C .

Все анализируемые образцы мочи были предоставлены ФГБУ «Государственный научный центр колопроктологии имени А. Н. Рыжих» Министерства здравоохранения Российской Федерации. Образцы поступали двумя партиями: первую партию отбирали осенью – зимой 2016 г., вторую — летом – осенью 2017 г. Таким образом, весь эксперимент был разделен на две части: первую партию проанализировали весной 2017 г. (эксперимент 1), вторую — осенью 2017 г. (эксперимент 2). Краткое описание партий приведено в табл. 1.

Первая партия содержала всего 40 образцов: 20 образцов были отобраны до проведения операции (у пациентов с подтвержденным диагнозом колоректального рака), 8 — у контрольной группы (КГ) (пациенты с неонкологическими заболеваниями желудочно-кишечного тракта) и 12 — после проведения операции. Вторая партия содержала 48 образцов: 22 были отобраны до операции, 26 — у контрольной группы. Для приготовления образца контроля качества (КК) смешивали в равных долях все образцы из партии, перемешивали и переносили в индивидуальные ем-

кости, замораживая вместе с образцами. В день анализа использовали новый образец КК.

Перед анализом образцы размораживали при комнатной температуре, затем отбирали аликвоту и центрифугировали при $16\,000\text{ мин}^{-1}$ в течение 15 мин. Надосадочную жидкость отбирали, помещали в другую емкость, разбавляли деионизированной водой в пять раз (с добавкой раствора внутреннего стандарта — папаверин Буфус — до конечной концентрации $0,2\text{ мкг/мл}$) и повторно центрифугировали при $16\,000\text{ мин}^{-1}$ в течение 15 мин.

Проведение анализа. Определение проводили с использованием источника ИЭР в режиме регистрации положительно заряженных ионов по полному ионному току при следующих условиях: диапазон масс — $100 - 850\text{ m/z}$, время сканирования — 500 мс, напряжение фрагментатора — 130 В, ускоряющее напряжение в ячейке соударений — 7 В, температура осушающего газа — 325°C , поток осушающего газа — 10 л/мин, давление распыляющего газа — 45 psi, температура газа оболочки — 350°C , поток газа оболочки — 12 л/мин, температура источника — 350°C , напряжение капилляра — 3500 В, напряжение сопла — 500 В. Температура термостата колонки составляла 30°C , объем вводимой пробы — 5 мкл. Разделение пробы проводили в градиентном режиме подачи элюента, скорость потока составляла $0,3\text{ мл/мин}$. Программа бинарного градиентного элюирования: 0 мин 5 % В, 5 мин 5 % В, 35 мин 59 % В, 42 мин 95 % В, 52 мин 95 % В, 55 мин 5 % В, 60 мин 5 % В (фаза А — деионизованная вода с 0,1 % муравьиной кислоты, фаза В — ацетонитрил). При этом для уменьшения загрязнения камеры ионизации в первые 2,5 мин и последние 15 мин поток из колонки направляли на слив.

Первый ввод пробы служит для уравнивания системы и проверки ее чистоты — это всегда был холостой образец (вода). Следующим анализируемым образцом был КК. Затем вводили 5 анализируемых образцов, затем воду, снова 5 образцов и после образец КК. Такой цикл повторяли необходимое число раз. Ввод холостого образца между анализами необходим для проверки чистоты системы, КК — для проверки ее стабильности. В конце последовательности еще раз анализировали образец контроля качества, затем хроматографическую систему промывали смесью ацетонитрил:вода (95:5) в течение 3 ч. После каждой последовательности иглу электроспрея и камеру ионизации очищали смесью изопропанол:вода (50:50) в соответствии с рекомендациями производителя. Калибровку масс-анализатора проводили перед каждой аналитической последовательностью. Эксперимент 1 был выполнен за 5

Таблица 1. Характеристики партий образцов

Table 1. Characteristics of the sample sets

Номер эксперимента	Группа	Количество образцов
1	До	20
	После	12
	КГ	8
2	До	22
	КГ	26

аналитических последовательностей, эксперимент 2 — за 8.

Для проверки стабильности системы сравнивали образцы КК между собой как внутри одной последовательности, так и между разными. В качестве первичной оценки служило наложение хроматографических профилей в режиме полного ионного тока. Затем сравнивали площади и времена удерживания пиков на хроматограммах по базовым ионам. Отклонение времен удерживания должно быть не более 30 с, а площадей — не более 10 %.

Для каждого образца проводили два последовательных определения. Пики на хроматограммах по базовым ионам должны максимально совпадать (абсолютное отклонение времен элюирования — менее 10 с, площадей пиков — менее 10 %).

Обсуждение результатов

Расчет таблицы пиков. Для интерпретации полученных хромато-масс-спектрометрических профилей была сгенерирована таблица пиков. Полученные хроматограммы конвертировали в формат .mzXML с помощью программного обеспечения ProteoWizard. В программе MSConvert были установлены фильтры по подбору пиков (PeakPicking) для 1-го уровня масс-спектров и маркер заголовка (TitleMarker).

Для интегрирования и разметки пиков использовали программное обеспечение «iMet-Q». Диапазон времен выравнивания пиков (rtTol) определяли по разнице времен элюирования папаверина в первом и последнем образце: он составил 0,4 мин. Разница во временах удерживания объясняется загрязнением колонки или модификацией поверхности сорбента. При этом разница во временах элюирования может не быть одинаковой для всех соединений. Для более надежного установления диапазона дрейфа времен удерживания сравнивали времена удержива-

ния соединений на хроматограммах по базовым пикам в образцах КК, проанализированных в разных аналитических последовательностях. Максимальная разница во временах элюирования для всех пиков была не более 0,4 мин. Поэтому был выбран диапазон в 0,4 мин, соответствующий максимальному разбросу времен удерживания. Диапазон выравнивания по отношению масса/заряд (mzTol) определяется исходя из характеристик масс-спектрометра, в первую очередь — разрешения. Для современных МСД типа «тройной квадруполь» эта величина составляет около 0,1 Да. Параметр mzWidth определяется как ширина пика (в Да): этот параметр подбирали эмпирически, критерием служило сравнение интенсивностей пиков внутреннего стандарта (папаверина) во всех образцах в iMet-Q и MassHunter. Наилучшее совпадение наблюдалось при значении mzWidth, равном 0,1 Да. Соотношение сигнал/шум было установлено по умолчанию и составляло 3 ед. Диапазоны масс и времен элюирования соответствовали условиям анализа (100 – 850 Да, 2,5 – 45 мин). Результаты интегрирования для повторных измерений усредняли автоматически, параметры интегрирования и выравнивания пиков были одинаковыми для обоих экспериментов.

Выбор метода коррекции МСД. Эксперимент 2 использовали для тренировки и настройки моделей, а также отбора потенциальных веществ-маркеров, так как объем выборки и сбалансированность классов в нем выше, чем в эксперименте 1. Эксперимент 1 служил проверочным для оценки применимости подхода.

На первом этапе проводили заполнение пропущенных значений по алгоритму половины минимального значения по признаку для каждой таблицы пиков. Затем отбирали наилучшие методы коррекции сигнала в терминах минимального относительного стандартного отклонения (OCO) внутри каждой аналитической последовательности и между всеми на сервере NOREVA.

Таблица 2. Результаты сравнения методов коррекции МСД в терминах ОСО

Table 2. Comparison of MSD correction procedures in terms of RSD

Тип коррекции МСД	Процент от общего числа пиков с ОСО, меньшим или равным указанного значения				
	10 %	15 %	20 %	30 %	50 %
«Сырые» данные	1	7	30	51	65
Auto Scaling	30	30	30	30	30
Cubic Spline	69	69	69	69	69
Cyclic Loess	20	32	42	54	66
EigenMS	69	69	69	69	69
MSTUS	5	21	35	51	65
Quantile	69	69	69	69	69
VSN	69	69	69	69	69

Для этого в таблице пиков эксперимента 2 были отобраны только образцы КК. Так как образцы КК во всех последовательностях были одинаковыми, число признаков (пиков) с минимальным ОСО должно быть максимальным. В табл. 2 приведены результаты сравнения всех последовательностей данных по проценту пиков от общего числа с ОСО, меньшим или равным 10, 15, 20, 30 и 50 %.

Анализируя данные табл. 2, можно заключить, что потенциально оптимальными методами коррекции сигнала стоит считать VSN, Quantile, Cubic Spline и EigenMS. Они обеспечивают ОСО, меньшее или равное 10 %, почти для 70 % всех пиков в образцах КК.

Следующий этап отбора метода коррекции МСД — оптимизация по точности классификации. Для правильной коррекции недостаточно снизить значения среднего ОСО, необходимо также убедиться, что полезная информация будет сохранена. Для этого проводили расчет для четырех выбранных методов коррекции в эксперименте 2 в среде R.

Затем для каждой из четырех таблиц с методом коррекции МСД проводили фильтрацию предикторов (пиков) по р-значению (ОСФ — одномерный статистический фильтр). Первый этап ОСФ — тест нормальности Шапиро – Уилка и тест гомогенности дисперсии Бартлетта. Если р-значение для предиктора в тесте Шапиро – Уилка меньше 0,05, вычисляли непараметрический тест Уилкоксона с поправкой Бенджамини – Хохберга на множественные сравнения и оставляли признаки с р-значением, меньшим 0,05. Аналогичным образом проводили тест Уэлча (в случае негомогенной дисперсии и нормального распределения) и тест Стьюдента (нормальное распределение, гомогенная дисперсия). Во всех случаях уровень фильтрации признаков был установлен по р-значению равным 0,05 с поправкой Бенджамини – Хохберга.

Следующий шаг — расчет точности классификации для моделей статистического обучения. Применяли 5-блочную кросс-валидацию с тремя

повторами, оптимизацию проводили по показателю точности классификации. Были выбраны четыре модели машинного обучения и в каждой — один параметр для оптимизации в диапазоне пяти значений: к-ближайших соседей (KNN, параметр оптимизации — число соседей), проекция на латентные структуры (PLS, число компонент), машина опорных векторов с радиальной ядерной функцией (SVM, параметр C), случайный лес (RF, число предикторов для дерева). Таким образом, настройку каждой модели проводили 75 раз (пять блоков кросс-валидации с тремя повторами и еще пять раз для параметра оптимизации модели). В табл. 3 приведены показатели точности классификации моделей машинного обучения для четырех наборов данных после применения разных методов коррекции МСД и для «сырых» данных. Из данных табл. 3 следует, что оптимальным методом коррекции МСД является EigenMS (все методы демонстрируют точность выше 85 %).

Отбор веществ-маркеров. Для отбора веществ-маркеров сначала отсортировали 50 самых важных предикторов в каждой модели (для каждого алгоритма используется своя метрика определения важности переменных). Затем объединили все 200 признаков в один список и выделили наиболее стабильные предикторы, т.е. те, которые встречаются минимум дважды (СПФ), и провели автоматический отбор переменных (АОП) по алгоритму vssc. Алгоритм vssc проводит одновременную минимизацию внутригрупповой дисперсии при максимальной межгрупповой дисперсии. Сочетание этих двух критериев автоматически выделяет переменные, которые лучше всего разделяют образцы между группами. Параллельно с применением описанных алгоритмов на каждой стадии проводили независимый контроль процедуры сокращения признакового пространства. Для этого вычисляли среднее для всех переменных значение площади под ROC-кривой (AUROC): если на каждой стадии удаляли только неинформативные предикторы,

Таблица 3. Точность классификации (%) для наборов данных после проведения методов коррекции МСД с применением различных методов

Table 3. Accuracy of classification (%) for datasets after implementation of different MSD correction procedures

Метод коррекции	Модель машинного обучения			
	KNN	SVM	RF	PLS
Quantile	51	67	80	70
Cubic Spline	50	69	80	69
VSN	80	87	82	87
EigenMS	86	99	96	91
«Сырые» данные	67	71	81	98

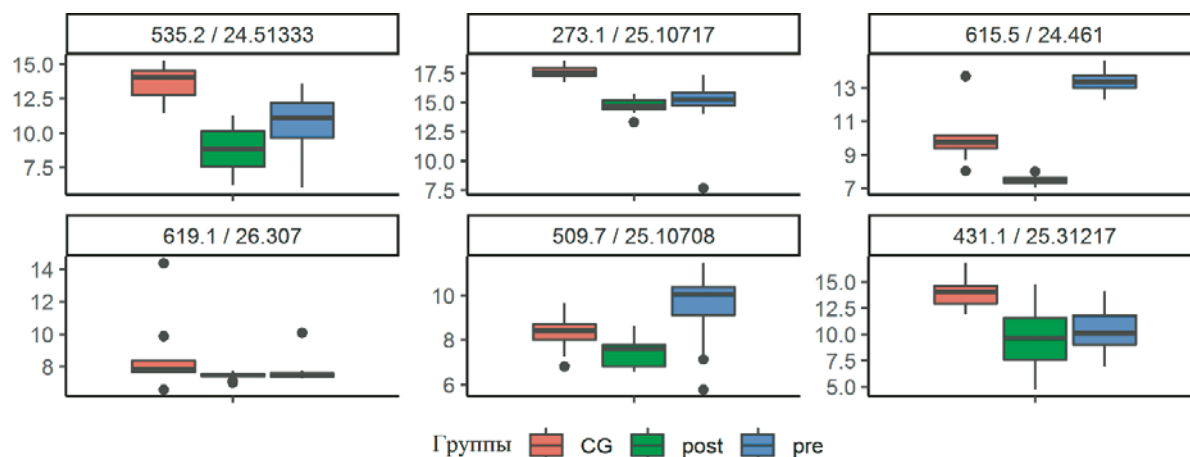


Рис. 1. Диаграммы размаха признаков из усеченного набора эксперимента 1: CG — контрольная группа; pre — до операции, post — после операции (обозначения предикторов: mz /время удерживания, мин)

Fig. 1. Box plots for features from a reduced dataset of experiment 1: CG — control group, pre — before operation, post — after operation. Predictor notation: mz /retention time, min

среднее значение AUROC увеличивалось после каждой стадии.

Валидация результатов. После отбора переменных в эксперименте 2 провели расчет коррекции EigenMS для таблицы пиков эксперимента 1. Затем вручную отобрали вещества-маркеры в эксперименте 1 из выбранных по алгоритму v_{sc} в эксперименте 2. Выбор осуществляли по значению m/z (с точностью 0,1 Да) и временам удерживания (с точностью 0,3 мин). Из 11 веществ-маркеров, выбранных после проведения статистического анализа в эксперименте 2, удалось обнаружить 6 компонентов в таблице пиков эксперимента 1. Вероятно, обнаружить все вещества-маркеры не удалось из-за затруднений в интегрировании пиков для образцов сложного состава, а также из-за возможных различий в процедуре сбора образцов. Полученный усеченный набор данных использовали для дальнейшей валидации. Диаграммы размаха для каждо-

го соединения в усеченном наборе эксперимента 1 приведены на рис. 1.

Объем выборки слишком мал для надежной оценки распределения признаков между группами, однако видно, что во всех случаях 25 и 75 перцентили отличаются по крайней мере между двумя группами, а для двух маркеров (509.7/25.10708 и 615.5/24.461) — между всеми группами. Характеристики основных процедур многомерного статистического анализа, примененных последовательно для каждого эксперимента, приведены в табл. 4.

Из табл. 4 следует, что каждый этап статистической обработки последовательно уменьшает число предикторов при постоянном росте среднего значения AUROC и точности классификации. Эти обстоятельства подтверждают применимость используемых процедур для уменьшения признакового пространства и выделения наиболее информативных переменных.

Таблица 4. Характеристики основных этапов статистического анализа

Table 4. Characteristics of the main stages of statistical analysis

Набор данных	Число предикторов	Среднее AUROC	Точность классификации			
			KNN	SVM	RF	PLS
Эксперимент 2	«Сырые» данные	4174	67*	71*	81*	98*
	EigenMS	4174	86	99	96	91
	ОСФ	341				
	СПФ	51	85	97	98	96
	АОП	11	91	96	94	90
Эксперимент 1	«Сырые» данные	3440	60*	67*	95*	76*
	EigenMS	3440	100*	100*	100*	100*
	EigenMS + АОП	6	96	92	93	98

Примечание. Приведена точность классификации после применения ОСФ.

На финальном этапе проверки применимости разработанного подхода проводили многомерное проецирование методами обучения без учителя (рис. 2) и валидацию кластеризации (рис. 3).

График счетов первых двух главных компонент для усеченного набора данных эксперимента 1 (см. рис. 2, а) позволяет визуальное оценить расположение образцов. Наблюдения каждой

группы расположены близко друг к другу и пространственно отделены от других групп, и, хотя есть несколько выбросов, большую часть образцов можно верно классифицировать по графику. Дендрограмма наблюдений (см. рис. 2, б) позволяет однозначно и правильно классифицировать все образцы по трем группам. Разница высоты рассечения дендрограммы для двух и трех клас-

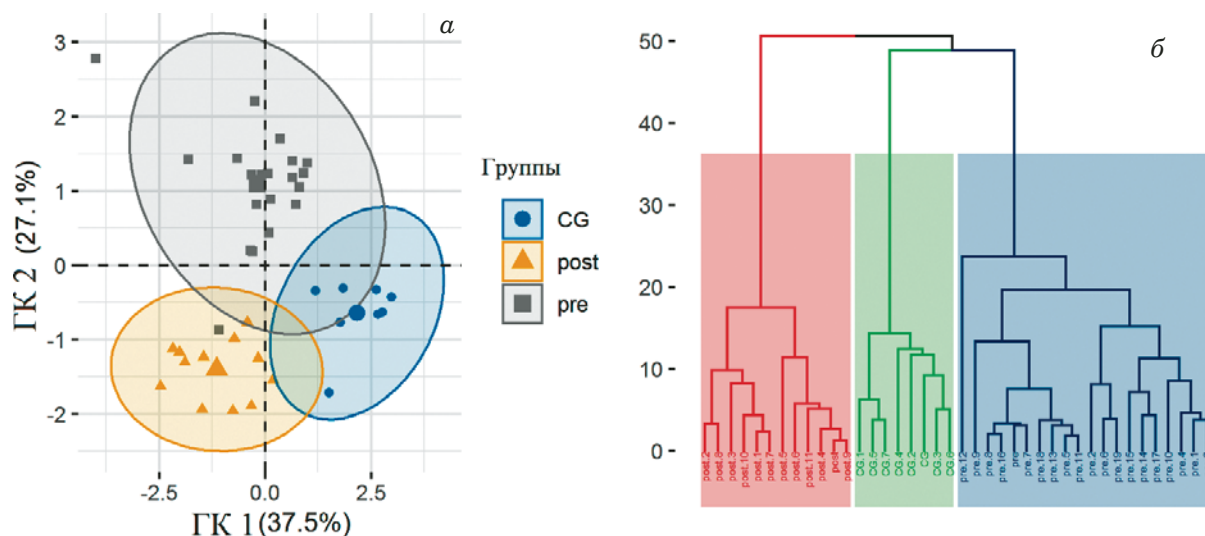


Рис. 2. Многомерное проецирование методами обучения без учителя для эксперимента 1: а — проекция наблюдений на главные компоненты (цвета соответствуют группам: CG — контрольная группа, pre — до операции, post — после операции; эллипсы соответствуют доверительной вероятности 95 %); б — дендрограмма наблюдений: расстояние манхэттена, объединение по алгоритму Уорда (цвета листьев соответствуют их классу в исходном наборе данных; названия листьев аналогичны наблюдениям исходного набора данных; ветви дендрограммы и области вокруг них окрашены по условию наличия трех групп в данных: кластеризация проведена для трех классов)

Fig. 2. Multidimensional projection via methods of unsupervised learning for experiment 1: а — projection of observations on the principal components (colors correspond to the groups: CG — control group, pre — before the operation, post — after the operation, ellipses — correspond to 95% confidence interval); б — dendrogram of observations (Manhattan distance, aggregation by Ward algorithm (ward.D2)). Colors of the leaves correspond to their class in the initial dataset; leaf names correspond to the observations of the original dataset; branches of the dendrogram and the areas around them are colored according to the condition of three groups present in the dataset (clustering was carried out for three classes)

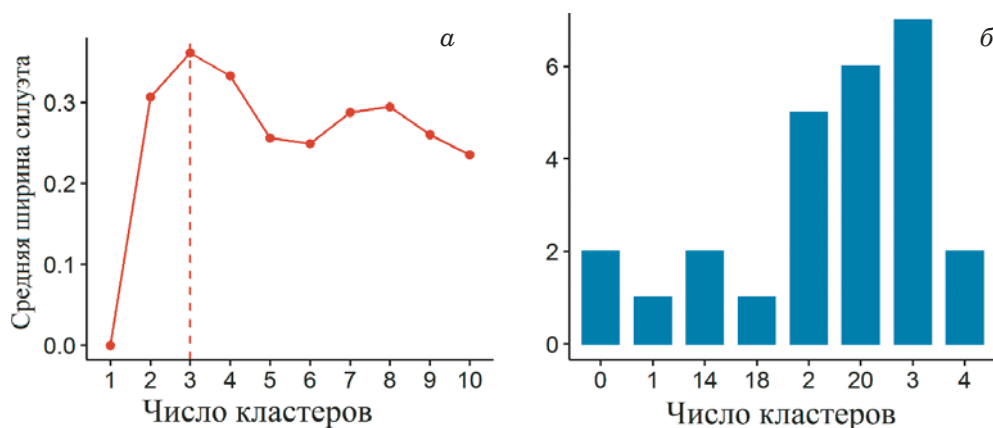


Рис. 3. Результаты валидации кластеризации по алгоритму среднего силуэта (а) и гистограмма распределения статистики результатов определения числа кластеров по 26 индексам (б) (расстояние манхэттена, объединение по алгоритму Уорда (ward.D2))

Fig. 3. The results of clustering validation according to the algorithm of an average silhouette (а) and histogram of the distribution of statistics on the results of determination of the number of clusters by 26 indices (б) (Manhattan distance, aggregation by Ward algorithm (ward.D2))

сов менее пяти единиц. Разница высоты рассеечения дендрограммы для трех и четырех классов более 20 единиц. Дальнейшее разбиение на классы дает разницу менее 5 – 10 единиц. Даже без изначальной гипотезы о числе групп в наборе данных структура дендрограммы указывает, что наиболее предпочтительное число классов равно трем, как и в исходном наборе эксперимента 1. Дополнительно была проведена проверка кластеризации независимыми методами (см. рис. 3).

Из результатов расчета статистики среднего силуэта (см. рис. 3, а) следует, что оптимальное число кластеров равно трем, как и в наборе данных. Аналогичные результаты дает оценка числа кластеров по 26 различным метрикам (см. рис. 3, б, описание метрик см. в документации пакета NbClust, функция NbClust аргумент index = «all»).

Заключение

Таким образом, разработан и апробирован на независимом наборе данных подход для определения потенциальных веществ-маркеров, позволяющий проводить многомерную классификацию образцов сложного состава. Предложенный подход может быть воспроизводимо реализован и использован для любых исследований с хромато-масс-спектрометрическим определением для выборок разного объема. В качестве потенциальных приложений наиболее востребованными представляется анализ образцов и материалов многокомпонентного состава в целях определения характеристичных компонентов для систематизации и контроля качества.

Финансирование

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) (№ гранта: Аспиранты 19-33-90071).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Arivaradarajan P., Misra G. (Eds.). Omics approaches, technologies and applications: integrative approaches for understanding OMICS data. 1st edition. — Singapore: Springer Nature, 2018. P. 158. DOI: 10.1007/978-981-13-2925-8_4.
2. Gorrochategui E., Jaumot J., Lacorte S., Tauler R. Data analysis strategies for targeted and untargeted LC-MS metabolomic studies: overview and workflow / TrAC. 2016. Vol. 82. P. 425 – 442. DOI: 10.1016/j.trac.2016.07.004.
3. Argueso C. T., Assmann S. M., Birnbaum K. D., et al. Directions for research and training in plant omics: Big Questions and Big Data / Plant direct. 2019. Vol. 3. N 4. P. e00133. DOI: 10.1002/pld3.133.
4. Lozano D. C. P., Thomas M. J., Jones H. E., Barrow M. P. Petroleomics: Tools, Challenges, and Developments / Annu. Rev. Anal. Chem. 2020. Vol. 13. P. 20. 1 – 20. 26. DOI: 10.1146/annurev_anchem-091619-091824.
5. Ferranti P. The future of analytical chemistry in foodomics / Curr. Opin. Food Sci. 2018. Vol. 22. P. 102 – 108. DOI: 10.1016/j.cofs.2018.02.005.
6. Bolotnik T. A., Timchenko Y. V., Plyushchenko I. V. Use of Chemometric Methods of Data Analysis for the Identification and Typification of Petroleum and Petroleum Products / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 13. P. 1336 – 1340. DOI: 10.1134/S1061934819130045.
7. Kharyuk P., Nazarenko D., Oseledets I., et al. Employing fingerprinting of medicinal plants by means of LC-MS and machine learning for species identification task / Sci. Rep. 2018. Vol. 8. N 1. P. 17053. DOI: 10.1038/s41598-018-35399-z.
8. Cui X., Tang J., Yang Q., et al. Assessing the effectiveness of direct data merging strategy in long-term and large-scale pharmacometabonomics / Front. Pharmacol. 2019. Vol. 10. P. 127. DOI: 10.3389/fphar.2019.00127.
9. Yang Q., Hong J., Li Y., et al. A novel bioinformatics approach to identify the consistently well-performing normalization strategy for current metabolomic studies / Brief. Bioinform. 2019. DOI: 10.1093/bib/bbz137.
10. Holman J. D., Tabb D. L., Mallick P. Employing ProteoWizard to convert raw mass spectrometry data / Curr. Protoc. Bioinformatics. 2014. Vol. 46. N 1. P. 13.24.1 – 13.24.9. DOI: 10.1002/0471250953.bi1324s46.
11. Chang H. Y., Chen C. T., Lih T. M., et al. iMet-Q: a user-friendly tool for label-free metabolomics quantitation using dynamic peak-width determination / PLOS one. 2016. Vol. 11. N 1. P. e0146112. DOI: 10.1371/journal.pone.0146112.
12. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2019.
13. Kuhn M., Johnson K. Applied predictive modeling. 1st edition. — New York: Springer, 2013. — 615 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-6849-3.
14. Andrews J. L., McNicholas P. D. Variable selection for clustering and classification / J. Classif. 2014. Vol. 31. N 2. P. 136 – 153. DOI: 10.1007/s00357-013-9139-2.
15. Li B., Tang J., Yang Q., et al. NOREVA: normalization and evaluation of MS-based metabolomics data / Nucleic Acids Res. 2017. Vol. 45. N W1. P. W162 – W170. DOI: 10.1093/nar/gkx449.
16. Huber W., Von Heydebreck A., Sültmann H., et al. Variance stabilization applied to microarray data calibration and to the quantification of differential expression / Bioinformatics. 2002. Vol. 18. N 1. P. S96 – S104. DOI: 10.1093/bioinformatics/18.suppl_1.S96.
17. Karpievitch Y. V., Taverner T., Adkins J. N., et al. Normalization of peak intensities in bottom-up MS-based proteomics using singular value decomposition / Bioinformatics. 2009. Vol. 25. N 19. P. 2573 – 2580. DOI: 10.1093/bioinformatics/btp426.
18. Gautier L., Cope L., Bolstad B. M., Irizarry R. A. Affy-analysis of Affymetrix GeneChip data at the probe level / Bioinformatics. 2004. Vol. 20. N 3. P. 307 – 315. DOI: 10.1093/bioinformatics/btg405.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-20-26>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ В ПРОДУКТЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© Ксения Андреевна Михайлова, Вадим Дмитриевич Черепанов*,
Арина Юрьевна Волегова, Игорь Евгеньевич Кузора

АО «Ангарская нефтехимическая компания», Россия, 665830, Иркутская обл., г. Ангарск, а/я 65;

*e-mail: Cherepanovvd@anhk.rosneft.ru

*Статья поступила 13 января 2020 г. Поступила после доработки 16 апреля 2020 г.
Принята к публикации 27 мая 2020 г.*

С учетом недостатков существующих методов определения ароматических углеводородов (АУВ) в компонентах дизельного топлива предложена методика контроля содержания АУВ в средних дистиллятах с использованием ИК-Фурье-спектроскопии. В качестве объекта исследования был выбран один из компонентов для компаундирования дизельных топлив, получаемый в АО «АНХК» при гидроочистке сырья в жестких условиях (30 МПа, 380 – 400 °С). Зарегистрировав спектр поглощения очищенного компонента, выбрали условия ИК-спектроскопического анализа (значение волнового числа — 1606,5 см⁻¹, материал кюветы — NaCl, толщина поглощающего слоя — 0,1 см). Для построения градуировочной зависимости в образцах исследуемого гидрогенизата, отобранных в разные моменты времени и содержащих в среднем 1 – 8 % АУВ (в зависимости от параметров непрерывно работающей установки), определяли суммарное содержание АУВ методом ВЭЖХ, а затем методом ИК-спектроскопии — соответствующее значение оптической плотности образца. Метрологические характеристики предложенной методики оценили в соответствии с требованиями РМГ 76–2014. Правильность полученных результатов определения АУВ подтвердили путем сравнения с данными независимого метода анализа (титриметрического). Для использования разработанной методики при анализе других компонентов дизельного топлива необходимы дополнительные исследования по определению мешающих веществ и оценке их влияния на точность определения АУВ.

Ключевые слова: ароматические углеводороды; ИК-спектроскопия; высокоэффективная жидкостная хроматография; дизельное топливо; гидроочистка.

DETERMINATION OF THE TOTAL CONTENT OF AROMATIC HYDROCARBONS BY FOURIER-TRANSFORM IR SPECTROSCOPY IN THE PRODUCTS OF DIESEL HYDROFINING

© Kseniya A. Mikhaylova, Vadim D. Cherepanov*, Arina Yu. Volegova, Igor E. Kuzora

JSC “Angarsk Petrochemical Company”, POB 65, Angarsk, Irkutsk obl., 665830, Russia;

*e-mail: Cherepanovvd@anhk.rosneft.ru

Received January 13, 2020. Revised April 16, 2020. Accepted May 27, 2020.

A comparative analysis of current methods for determination of aromatic hydrocarbons in the components of diesel fuel revealed that IR spectrometry appeared to be the most optimal method for operational control of the content of aromatic hydrocarbons in medium distillate products of the hydrogenation process. We developed a procedure for quantitative determination of aromatic hydrocarbons in the components of diesel fuel using IR Fourier spectroscopy. The analysis of absorption spectra of the components of diesel fuel revealed that the optical density of the stretching vibration band of the aromatic ring is proportional to the quantitative content of aromatic hydrocarbons (AHC) in the components of diesel fuel. One of the components for compounding diesel fuels obtained at JSC “ANKhK” during hydrotreating of raw materials under severe conditions (30 MPa, 380 – 400 °C) was selected as an object of the study. Conditions of IR spectrometric analysis (wave number — 1606.5 cm⁻¹, cell material — NaCl, absorbing layer thickness — 0.1 cm) were specified after recording of the absorption spectrum of the purified component. To construct a calibration dependence the total AHC content and corresponding optical density of the sample were determined by the methods of HPLC and IR spectrometry, respectively. The samples of hydrogenate under study (taken at different timepoints) contained 1 – 8% AHC on average depending on the parameters of a continuously operating unit. The characteristics of the proposed procedure were evaluated in accordance with the requirements of RMG 76–2014. The correctness of the obtained results of AHC

determination was confirmed in comparison with the data of independent (tetrimetric) analysis. The use of the developed method in analysis of other components of diesel fuel, requires additional studies to determine the interfering substances and assess their impact on the accuracy of AHC determination.

Keywords: aromatic hydrocarbons; FT-IR spectroscopy; HPLC; diesel fuel; hydrofining.

Введение

Содержание ароматических углеводородов (АУВ) — важная характеристика дизельного топлива и других нефтепродуктов, определяющая не только количество несгорающих углеводородов и твердых частиц в отработанных газах дизельных двигателей, но также экологические и технологические свойства топлива в целом. Повышенное содержание АУВ увеличивает нагарообразование и выброс в атмосферу твердых частиц; снижает цетановое число дизельного топлива; ухудшает экологические показатели топлива за счет высокой токсичности самих АУВ и увеличения выброса оксидов азота в атмосферу, объем которого зависит от содержания АУВ [1 – 3]. Именно поэтому на сегодняшний день методам контроля содержания ароматических углеводородов уделяется особое внимание.

Наиболее распространенным является титриметрический метод по ГОСТ 6994–74¹, основанный на реакции непредельных и ароматических углеводородов испытуемого нефтепродукта с концентрированной серной кислотой (98,5 – 99,0 % масс.): в делительную воронку вносят определенную массу нефтепродукта, добавляют 30 см³ серной кислоты и встряхивают пробу 30 мин, после чего отстаивают ее в течение одного часа; затем декантируют нижний сернокислотный слой, а верхний переносят в коническую колбу и титруют раствором гидроксида натрия (0,5 моль/дм³) до появления слабо-розового окрашивания.

Другой метод определения АУВ — метод анилиновых точек по ГОСТ 12329–77² — применим в интервале содержаний АУВ от 1 до 5 % масс. в прямогонных бензинах. Рефрактометрический метод также имеет низкий предел обнаружения АУВ, а небольшое различие в показателях преломления ароматической и парафино-нафтенной фракций усложняет определение. В качестве аналога рефрактометрического способа используют метод магнитного двулучепреломления [4]. Одним из новейших методов определения АУВ в товарном дизельном топливе по ГОСТ Р ЕН

12916–2008³ является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с рефрактометрическим детектированием, который позволяет определить моно-, ди- и полиароматические углеводороды, но отличается высокой стоимостью и длительным проведением анализа.

Таким образом, применяемые методы определения АУВ имеют ряд недостатков: сложность подготовки и длительность выполнения анализа, высокая стоимость, невозможность автоматизации, повышенная опасность работы с концентрированной серной кислотой и др.

В настоящее время для этой цели широкое распространение получил метод ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, который обладает рядом преимуществ по сравнению с перечисленными выше: спектрометры с преобразованием Фурье позволяют регистрировать спектры жидких и твердых образцов с высокой точностью (до 10^{–4} см^{–1}) примерно за 1 с; наложение нескольких спектров позволяет избавиться от шумов, что обеспечивает определение следовых количеств веществ; Фурье-спектрометры не нуждаются во внешних стандартах для градуировки волновых чисел, а разрешающую способность можно корректировать, изменяя величину хода зеркал. Кроме того, метод ИК-спектроскопии позволяет определять ароматические соединения в продукте напрямую, без предварительной подготовки [5 – 9].

Использование метода ИК-спектроскопии регламентировано для определения ароматических углеводородов в электроизоляционных маслах — ГОСТ 28640–90 (МЭК 590–77, DIN IEC 60590), а также для определения бензола в автомобильных и авиационных бензинах — ГОСТ 31871–2012.

В работе [10] была исследована возможность использования метода ИК-спектроскопии для определения АУВ в различных по происхождению и фракционному составу продуктах нефтепереработки, в том числе и средних дистиллятах. Рассмотренные в данной работе нефтепродукты обладали «узким» фракционным составом и содержали мешающие компоненты — гетероатомные соединения. Полученные результаты

¹ ГОСТ 6994–74. Нефтепродукты светлые. Метод определения ароматических углеводородов. — М.: Стандартинформ, 2006. — 5 с.

² ГОСТ 12329–77. Нефтепродукты и углеводородные растворители. Метод определения анилиновой точки и ароматических углеводородов. — М.: Стандартинформ, 2006. — 4 с.

³ ГОСТ Р ЕН 12916–2008. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. — М.: Стандартинформ, 2008. — 14 с.

хорошо коррелировали с результатами других методов.

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в разработке способа определения суммарного содержания АУВ (ΣАУВ) в компоненте дизельного топлива методом ИК-Фурье спектроскопии.

Экспериментальная часть

Анализируемый образец. В АО «АНХК» одним из компонентов для компаундирования дизельных топлив является продукт, получаемый в процессе гидрооблагораживания сырья в жестких условиях (при давлении до 30,0 МПа и температуре 380 – 400 °С), что обеспечивает полное удаление азот-, серо- и кислородсодержащих органических соединений и непредельных углеводородов, а также частичное удаление АУВ. Основные показатели качества очищенного компонента дизельных топлив представлены в табл. 1.

Как видно из представленной таблицы, объект исследования не содержит серу, азот и металлы, в нем практически полностью отсутствуют непредельные углеводороды. Ароматические углеводороды представлены исключительно производными бензола.

Операционный контроль процесса гидрооблагораживания проводят по остаточному содержанию АУВ как наиболее трудно гидрируемых соединений с использованием титриметрического метода по ГОСТ 6994–74 (время выполнения анализа — 210 мин). Поэтому данный продукт

был выбран в качестве объекта исследования. Пробы образца отбирали в соответствии с ГОСТ 2517–2012⁴. Объединенную пробу отбирали из вертикальных резервуаров с помощью стеклянной бутылки в металлическом каркасе.

Оборудование. ИК-спектры образца регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометра IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония). Кювета была изготовлена из NaCl, что позволяло регистрировать спектр поглощения в области валентных колебаний ароматических соединений (5000 – 625 см⁻¹) [11, 12].

На выбор толщины кюветы могут влиять количество имеющегося в распоряжении образца или его растворимость. Толщину поглощающего слоя выбирают таким образом, чтобы интенсивность полосы валентных колебаний интересующей функциональной группы была не ниже 0,01 и не выше 1 [9, 12, 13]. Оптимальная толщина кюветы для анализа гидрогенизата составляла 0,1 см.

Для контрольных хроматографических измерений использовали жидкостной хроматограф ProStar (Varian Inc., США), время анализа при проведении двух параллельных определений составляло 360 мин.

Обсуждение результатов

В исследуемом образце определили АУВ методом ВЭЖХ по ГОСТ 12916–2008: установили,

⁴ ГОСТ 2517–2012. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. — М.: Стандартинформ, 2018. — 31 с.

Таблица 1. Основные показатели качества гидрогенизата — очищенного компонента дизельного топлива

Table 1. Main quality indicators of hydrogenate (a purified component of diesel fuel)

Характеристика	НД на метод испытаний	Значение
Плотность при 15 °С, кг/м ³	ГОСТ Р 51069–97	836
Массовая доля серы, мг/кг	ГОСТ ISO 20884–16	Менее 5
Массовая доля азота, мг/кг	ASTM D 4629–17	Менее 0,3
Содержание металлов, мг/кг:	IP501:15	
натрий		Менее 1
никель		Менее 1
ванадий		Менее 1
алюминий		Менее 5
кремний		Менее 10
Йодное число, г I ₂ /100 г	ГОСТ 2070–82	0,4
Наличие водорастворимых щелочей	ГОСТ 6307–75	Нет
Испытание на медной пластинке при 100 ± 1 °С в течение 3 ч	ГОСТ 6321–92	Выдерживает
Содержание ароматических углеводородов, %:	ГОСТ 12916–2018	
моно-		1,0 – 8,0
би-		Менее 0,1
три- и более		Менее 0,1

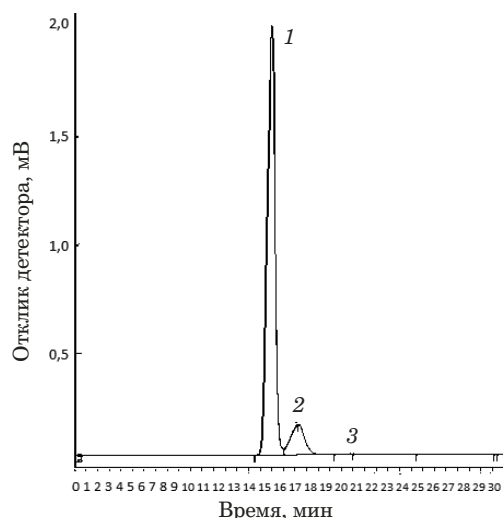


Рис. 1. Хроматограмма исследуемого компонента дизельного топлива: 1 — неароматические; 2 — моноароматические; 3 — диароматические углеводороды

Fig. 1. Chromatogram of the studied component of diesel fuel: 1 — non-aromatic hydrocarbons; 2 — monoaromatic hydrocarbons; 3 — diaromatic hydrocarbons

что в продукте гидрирования содержатся только моно-АУВ (рис. 1) [14].

Выбор спектрального диапазона определения АУВ обусловлен наличием скелетных колебаний $C=C$ -связи при $1600 - 1500 \text{ см}^{-1}$. В зависимости от взаимного влияния других функциональных групп положение полосы валентных колебаний углеродных связей ароматического кольца может изменяться в диапазоне $1595 - 1625 \text{ см}^{-1}$ ⁵ [10, 15]. Кроме того, полосы валентных колебаний $C-H$ связей в АУВ наблюдаются в интервале $3100 - 3000 \text{ см}^{-1}$ и ближней ИК-области спектра (900 и 675 см^{-1}).

На рис. 2 приведен ИК-спектр исследуемого компонента дизельного топлива. Видно, что в областях «отпечатков пальцев» и 3000 см^{-1} не наблюдаются характеристические полосы АУВ, а в диапазоне $1595 - 1622 \text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы, относящиеся к валентным колебаниям углеродных связей ароматического кольца. Поэтому оптическую плотность образцов, линейно зависящую от содержания АУВ, измеряли при значении волнового числа $1606,5 \text{ см}^{-1}$, соответствующем канту полосы.

В качестве образцов сравнения мы использовали пробы гидрогенизата, отобранные в разные моменты времени: изменение параметров непрерывно работающей установки для очистки дизельного топлива (в частности, температуры) обуславливает различное содержание АУВ в получаемом гидрогенизате. В этих образцах опреде-

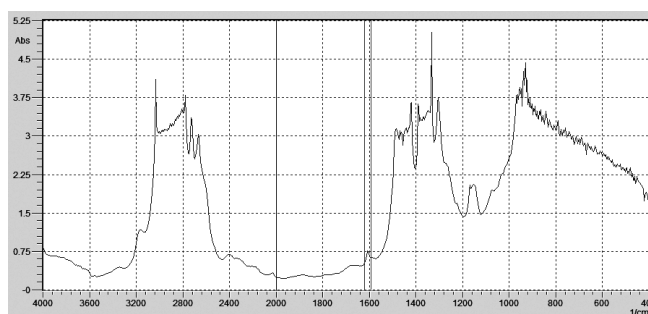


Рис. 2. ИК-спектр исследуемого компонента дизельного топлива

Fig. 2. IR spectrum of the diesel fuel component under study

ляли АУВ методом ВЭЖХ и для построения градуировочной зависимости использовали пробы, в которых содержание АУВ было примерно целочисленным: такие пробы анализировали методом ИК-Фурье-спектроскопии и строили градуировочный график в координатах «суммарное содержание АУВ — оптическая плотность образцов сравнения» (табл. 2).

Градуировочная зависимость описывается уравнением $y = 0,0503x - 0,0251$ ($R^2 = 0,9945$).

Правильность результатов определения АУВ по предложенной методике проверяли с использованием референтного титриметрического метода (ГОСТ 6994), который предполагается заменить разработанной методикой. Для проведения сравнительных испытаний ежедневно с «потока» в соответствии с требованиями ГОСТ 2517-2012 отбирали пробы очищенного компонента дизельного топлива и анализировали указанными методами (табл. 3).

Как видно из представленных данных, расхождение между двумя методами не превышали $0,9 \%$ масс., при этом необходимо учитывать, что результат по ГОСТ 6994 приводится с точностью до целых значений, а сходимость составляет 1% абс., что дополнительно накладывает по-

Таблица 2. Результаты анализа образцов сравнения методом ИК-Фурье-спектроскопии ($n = 5$; $P = 0,95$)

Table 2. Results of FT IR analysis of the referenced samples ($n = 5$; $P = 0.9$)

Средняя массовая доля АУВ, определенная методом ВЭЖХ, %	Оптическая плотность образца
1,0	$0,0125 \pm 0,0011$
3,1	$0,1299 \pm 0,0014$
4,0	$0,1862 \pm 0,0008$
5,0	$0,2381 \pm 0,0007$
6,0	$0,2766 \pm 0,0009$
7,0	$0,3224 \pm 0,0005$
8,0	$0,3700 \pm 0,0011$

⁵ Анисимова Н. А. Идентификация органических соединений: уч. пособие. — Горно-Алтайск: РИО Горно-Алтайского госун-та, 2009. — 95 с.

Таблица 3. Результаты определения ароматических углеводородов в очищенном компоненте дизельного топлива референтным и разработанным методами**Table 3.** Results of AHC determination in the purified component of diesel fuel by the developed method and reference procedures

Номер образца	Содержание АУВ, % масс.		Δ , %	Номер образца	Содержание АУВ, % масс.		Δ , %
	ИК-спектрометрия	ГОСТ 6994			ИК-спектрометрия	ГОСТ 6994	
1	5,7	5	0,7	31	3,0	3	0,0
2	5,5	5	0,5	32	3,0	3	0,0
3	5,7	5	0,7	33	1,7	1	0,7
4	5,8	5	0,8	34	1,7	2	0,3
5	5,9	5	0,9	35	2,3	2	0,3
6	5,8	5	0,8	36	2,5	2	0,5
7	2,3	2	0,3	37	2,5	3	0,5
8	10,5	10	0,5	38	1,8	2	0,2
9	7,8	7	0,8	39	1,7	2	0,3
10	2,3	2	0,3	40	1,7	1	0,7
11	2,3	3	0,7	41	3,1	3	0,1
12	2,5	3	0,5	42	2,5	3	0,5
13	2,3	2	0,3	43	3,3	3	0,3
14	2,8	2	0,8	44	3,6	3	0,6
15	2,3	2	0,3	45	3,6	3	0,6
16	0,5	1	0,5	46	3,7	3	0,7
17	2,6	3	0,4	47	3,7	3	0,7
18	2,4	2	0,4	48	3,7	3	0,7
19	2,4	2	0,4	49	3,2	4	0,8
20	2,8	2	0,8	50	3,9	3	0,9
21	2,8	2	0,8	51	3,7	3	0,7
22	2,7	2	0,7	52	2,9	2	0,9
23	3,7	3	0,7	53	2,9	2	0,9
24	3,4	3	0,4	54	2,6	2	0,6
25	3,4	3	0,4	55	2,6	2	0,6
26	2,8	2	0,8	56	2,3	2	0,3
27	2,8	3	0,3	57	2,3	2	0,3
28	2,6	3	0,4	58	2,1	2	0,1
29	2,7	3	0,3	59	2,5	2	0,5
30	3,7	3	0,7	60	2,9	2	0,9

грешность при сравнении. Проведенный расчет стандартного отклонения между результатами двух методов составил 0,473 % масс., что входит в повторяемость по ГОСТ 6994.

Для внутреннего контроля качества результатов определения суммарного содержания АУВ методом ИК-Фурье-спектрометрии рассчитали метрологические характеристики анализа согласно требованиям РМГ 76–2014⁶ (табл. 4).

⁶ РМГ 76–2014. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: Стандартинформ, 2016. — 111 с.

Повторяемость результатов анализа оценили по критерию Кохрена, предварительно рассчитав среднее арифметическое и выборочную дисперсию: оценка показала, что процедура выполнения анализа соблюдена. Для оценки внутрилабораторной прецизионности проверили средние значения на наличие выбросов по критерию Граббса (выбросы отсутствуют). Показатель правильности оценили с помощью критерия Стьюдента: установлено, что смещение результатов анализа незначимо на фоне случайного разброса [6].

Таблица 4. Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения АУВ в очищенном компоненте дизельного топлива**Table 4.** Quality indicators of IR spectrometric determination of AHC in a purified component of diesel fuel

Характеристика	Значение
Среднеквадратическое отклонение результатов анализа, полученных в условиях повторяемости $\sigma_{гд}$, %	0,02
Предел повторяемости r_d , %	0,06
Среднеквадратическое отклонение результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{Рд}$, %	0,08
Предел внутрилабораторной прецизионности R_d , %	0,23
Показатель точности результатов анализа Δ_d , %	0,16

Заключение

Таким образом, разработана методика ИК-Фурье-спектрометрического определения суммарного содержания АУВ в очищенном компоненте дизельного топлива. В отличие от регламентируемых ГОСТ методик (хроматографической и титриметрической), предложенный способ является экспрессным: время выполнения анализа составляет 31 мин. Для оценки правильности методики результаты ИК-спектрометрического определения АУВ сравнили с результатами независимого метода (титриметрического): расхождение результатов, полученных двумя методами, статистически незначимо.

Следует отметить, что разработанная методика определения ароматических углеводородов в гидрогенизате дизельного топлива предполагает отсутствие мешающих веществ (фенолов, полиолефинов, серосодержащих и карбонильных соединений) в пробе. Использование данной методики для определения АУВ в других компонентах дизельного топлива нецелесообразно без проведения дополнительных исследований по определению мешающих веществ, оценки их влияния на точность методики и разработки способа пробоподготовки таких образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- Охотина Н. А., Шапиров Э. Н., Ильязов М. Ф., Ефимов М. В. Проблемы загрязнения продуктами резиновой промышленности полициклическими ароматическими углеводородами. Часть 1 / Вест. Казанского техн. ун-та. 2013. Т. 20. № 21. С. 129 – 131.
- Ахметов А. Ф., Красильникова Ю. В. Производство топлив с улучшенными экологическими свойствами / Башкирский хим. журн. 2009. Т. 16. № 2. С. 160 – 164.
- Рахманин Ю. А., Леванчук А. В. Количественная пространственно-временная оценка загрязняющих веществ, поступающих в атмосферный воздух в результате сгорания топлива автомобильного транспорта / Гигиена и санитария. 2016. Т. 11. № 95. С. 1021 – 1024.
- Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. — Л.: Химия, 1983. — 352 с.
- Тарасевич Б. Н. Основы ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК-спектроскопии. — М.: МГУ имени М. В. Ломоносова, 2012. — 22 с.

- Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Вест. Башкирского ун-та. 2008. Т. 13. № 4. С. 869 – 874.
- Скиданов Р. В., Бланк В. А., Морозов А. А. Исследование изображающего спектрометра на основе дифракционной линзы / Компьютерная оптика. 2015. Т. 39. № 2. С. 218 – 223.
- Галанов Е. К., Бодунов Е. Н. Инфракрасный спектрометр для исследования состава газов жидкостей и твердых тел / Известия ПГУПС. 2011. № 3. С. 138 – 143.
- Вершинин В. И. Новые подходы к спектрофотометрическому анализу неразделенных смесей органических веществ / Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 1. С. 9 – 20.
- Mohammed A., Hankish K. Determination of Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Fractions by Infrared Spectroscopy / Analyst. 1985. Vol. 110. N 12. P. 1477 – 1480. DOI: 10.1039/AN9851001477.
- Ибрагимова М. Д., Сеидова С. А., Гусейнов Г. Дж. и др. Исследование структурно-группового состава рафината и экстракта, полученных деароматизацией смеси прямогонной дизельной фракции с продуктами вторичной переработки нефти / Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. № 8. С. 14 – 20.
- Морозов А. Н., Кочиков И. В., Новгородская А. В. и др. Статистическая оценка вероятности правильного обнаружения веществ в ИК-Фурье спектрометрии / Компьютерная оптика. 2015. Т. 39. № 4. С. 614 – 620.
- Алаторцев Е. И., Иванов В. А. Критерии оценки достоверности методов испытаний нефтепродуктов / Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 11. С. 14 – 16.
- Вершинин В. И., Коптева Е. В., Троицкий В. В. Компьютерная ИК-спектрометрия как способ определения структурно-группового состава бензинов / Аналитическая химия. Оборудование лабораторий. 2005. № 5. С. 1 – 6.
- Мозохин А. Е., Колесникова И. А., Дроздов В. Г. Обоснование возможности качественного анализа химического состава льяной тресты методом ИК-спектрометрии ближайшей области / Вестн. Костромского гос. ун-та. 2012. Т. 18. № 1. С. 31 – 36.

REFERENCES

- Okhotina N. A., Shapiro E. N., Ilyazov M. F., Efimov M. V. Problems of pollution by rubber products with polycyclic aromatic hydrocarbons. Part 1 / Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ. 2013. Vol. 20. N 21. P. 129 – 131 [in Russian].
- Akhmetov A. F., Krasilnikova Yu. V. Production of fuels with improved environmental properties / Bashkir. Khim. Zh. 2009. Vol. 16. N 2. P. 160 – 164 [in Russian].
- Rakhmaninov Yu. A., Levanchuk A. V. Quantitative spatiotemporal assessment of pollutants entering the atmospheric air as a result of the combustion of fuel from motor vehicles / Gigiena Sanit. 2016. Vol. 11. N 95. P. 1021 – 1024 [in Russian].
- Ioffe B. V. Refractometric methods in chemistry. — Leningrad: Khimiya, 1983. — 352 p. [in Russian].

5. **Tarasevich B. N.** Fundamentals of FTIR. Sample preparation in IR spectroscopy. — Moscow: Izd. MGU, 2012. — 22 p. [in Russian].
6. **Ivanova L. V., Safieva R. Z., Koshelev V. N.** IR spectrometry in the analysis of oil and oil products / Vestn. Bashkir. Univ. 2008. Vol. 13. N 4. P. 869 – 874 [in Russian].
7. **Skidanov R. V., Blank V. A., Morozov A. A.** Study of an imaging spectrometer based on a diffraction lens / Komp'yut. Optika. 2015. Vol. 39. N 2. P. 218 – 223 [in Russian].
8. **Galanov E. K., Bodunov E. N.** Infrared spectrometer for studying the composition of gases of liquids and solids / Vestn. PGUPS. 2011. N 3. P. 138 – 143 [in Russian].
9. **Vershinin V. I.** New approaches to spectrophotometric analysis of undivided mixtures of organic substances / Khimiya Interes. Ust. Razv. 2013. Vol. 21. N 21. P. 9 – 20 [in Russian].
10. **Mohammed A., Hankish K.** Determination of Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Fractions by Infrared Spectroscopy / Analyst. 1985. Vol. 110. N 12. P. 1477 – 1480. DOI: 10.1039/AN9851001477.
11. **Ibragimova M. D., Seidova S. A., Huseynova G. J., et al.** Study of the structural-group composition of raffinate and extract obtained by dearomatization of a straight-run diesel fraction mixture with products of secondary oil refining / Neftepererab. Neftekhim. 2018. N 8. P. 14 – 20 [in Russian].
12. **Morozov A. N., Kochikov I. V., Novgorodskaya A. V., et al.** Statistical Estimation of the Probability of the Correct Substance Detection in FT IR Spectroscopy / Komp'yut. Optika. 2015. Vol. 39. N 4. P. 614 – 620. DOI: 10.18287/0134-2452-2015-39-4-614-621.
13. **Alatortsev E. I., Ivanov V. A.** Criteria for assessing the reliability of testing methods for oil products / Neftepererab. Neftekhim. 2015. N 11. P. 14 – 16 [in Russian].
14. **Vershinin V. I., Kopteva E. V., Troitsky V. V.** Computer IR spectrometry as a method for determining the structural-group analysis of gasolines / Analit. Khim. Oborud. Lab. 2005. N 5. P. 1 – 6 [in Russian].
15. **Mozokhin A. E., Kolesnikova I. A., Drozdov V. G.** Substantiation of the possibility of a qualitative analysis of the chemical composition of flax trusts by IR spectrometry of the nearest area / Vestn. Kostrom. Univ. 2012. Vol. 18. N 1. P. 31 – 36 [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/10.26896/1028-6861-2020-86-7-27-32>

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КВАРЦ-ПОЛИМЕРНОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА СО СВЕТООТРАЖАЮЩЕЙ ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ФТОРПОЛИМЕРА

© **Александр Александрович Замятин, Александр
Андреевич Маковецкий*, Игорь Петрович Шилов,
Денис Владимирович Лапшин**

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Россия, 141190, Московской обл., г. Фрязино, пл. Акад. Введенского 1; *e-mail: maz226@ms.ire.rssi.ru

*Статья поступила 10 марта 2020 г. Поступила после доработки 22 апреля 2020 г.
Принята к публикации 27 апреля 2020 г.*

Кварцевые оптические волокна (ОВ) с диаметром световедущей сердцевины 400 – 800 мкм, изготовленные из биосовместимых материалов, широко применяют в лазерной медицине. В работе представлены результаты исследования оптических параметров кварц-полимерного ОВ со светоотражающей оболочкой из термопластичного сополимера тетрафторэтилена с этиленом и влияния на эти параметры условий нанесения оболочки. Покрытие из расплава полимера наносили на поверхность кварцевого волокна фильерным способом на вытяжной установке непосредственно во время вытяжки. Числовую апертуру определяли по распределению выходящего из ОВ лазерного излучения в дальнем поле, оптические потери — по распределению рассеянного светоотражающей оболочкой излучения по длине ОВ. Параметры рассеяния проходящего по ОВ лазерного излучения оценивали по интенсивности и индикатрисе рассеяния. Исследовали образцы ОВ с кварцевой сердцевиной (диаметр — 400 мкм) и светоотражающей оболочкой (толщина — 70 – 90 мкм) длиной до 50 м, у которых светоотражающая оболочка выполняла одновременно и защитную функцию. Выявили, что качество нанесенного покрытия и оптические параметры волокна зависят от скорости вытяжки ОВ (скорости нанесения покрытия) V_d . При $V_d \leq 2$ м/мин формировалось гладкое покрытие, при $V_d > 2$ м/мин — шершавое, которое (при $V_d = 6$ м/мин) переходило в так называемую «акулью кожу». Установили также, что рассеяние проходящего по ОВ излучения вызвано структурой полимера, которая в своем составе имеет кристаллическую и аморфную фазы с различными показателями преломления. Наименьшее рассеяние фиксировали у образцов ОВ с гладким покрытием. Суммарные оптические потери на длине волны $\lambda = 532$ нм у них составили 300 – 720 дБ/км, номинальная числовая апертура — 0,44. Кроме того, полученные данные показали, что короткие (1,5 – 3 м) образцы обеспечивают пропускание 80 – 93 % введенной мощности.

Ключевые слова: кварц-полимерное оптическое волокно; светоотражающая оболочка из термопластичного фторполимера; рассеяние света; числовая апертура; оптические потери.

STUDY OF THE OPTICAL PARAMETERS OF A SILICA-POLYMERIC OPTICAL FIBER WITH A REFLECTIVE COATING MADE OF A THERMOPLASTIC FLUOROPOLYMER

© **Aleksandr A. Zamyatin, Aleksandr A. Makovetskii*, Igor P. Shilov, Denis V. Lapshin**

Fryazino Branch Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, RAS, 1, pl. Akad. Vvedenskogo, Fryazino, Moscow obl., 141190, Russia; *e-mail: maz226@ms.ire.rssi.ru

Received March 10, 2020. Revised April 22, 2020. Accepted April 27, 2020.

Silica optical fibers (OF) having a core diameter of 400 – 800 μm made of biocompatible materials are widely used in laser medicine. The results of studying the optical parameters of novel silica-polymeric optical fiber with a reflective thermoplastic copolymer coating (tetrafluoroethylene – ethylene) and the influence of coating conditions on these optical parameters are presented. Coatings from polymer melt were applied to the silica fiber surface by orifice drawing. The numerical aperture of the drawn OF was measured by distribution of the laser radiation emerging from OF in the far field. The optical losses were determined by the distribution of the radiation scattered by the reflective coating along the OF length. The scattering parameters of the laser radiation transmitted through OF were estimated by the intensity and indicatrix of scattering. We studied OF samples up to 50 m in length with a silica core of about 400 μm in diameter and reflective coating with a thickness of 70 – 90 μm , the reflective coating also performed a protective function. The quality of applied coating and optical parameters of the OF samples depended on the speed of fiber drawing (coating speed) V_d . A smooth coating was obtained at $V_d \leq 2$ m/min. When $V_d > 2$ m/min the coating became rough, turning into the so-called “shark skin” at $V_d = 6$ m/min. Observed scattering of radiation passing through the studied OF samples was attributed to the polymer structure which contained both crystalline and amorphous phases with different values of the refractive index. The smallest scattering was observed in a smooth-coated OF. The total optical loss at a wavelength $\lambda = 532$ nm amounted to 300 – 720 dB/km (a nominal numerical aperture was 0.44). Short (1.5 – 3 m) OF samples were shown to provide a transmission of 80 – 93% of the input power.

Keywords: silica-polymeric optical fiber; thermoplastic fluoropolymer reflective coating; light scattering; numerical aperture; optical losses.

Введение

Кварцевые оптические волокна (ОВ) с диаметром световедущей сердцевины 400 – 800 мкм широко применяют в лазерной медицине для транспортировки лазерного излучения в оптическом и ближнем ИК-диапазонах излучения [1 – 4]. Существует два основных типа таких ОВ: кварц-кварцевые и кварц-полимерные. У первых в качестве светоотражающей оболочки используют кварцевое стекло, легированное фтором, у вторых — кремнийорганические эластомеры [5, 6]. Поверх оболочек наносят защитное покрытие из биосовместимого термопластичного полимера. Недостаток кварц-кварцевых ОВ — низкая числовая апертура (0,22). У кварц-полимерных ОВ числовая апертура выше (0,4), но для их формирования требуется двойное полимерное покрытие.

Использование в качестве материала для покрытия термопластичных полимеров с высоким содержанием фтора (показатель преломления меньше, чем у кварцевого стекла) [7] позволяет изготовить многомодовые кварц-полимерные ОВ с высокой ($>0,4$) числовой апертурой. В этом случае светоотражающая оболочка одновременно выполняет и защитную функцию.

Цель работы — исследование оптических параметров кварц-полимерного ОВ со светоотражающей оболочкой из термопластичного сополимера тетрафторэтилена с этиленом и влияния на эти параметры условий нанесения оболочки.

Оборудование, материалы, методы

Покрытие из расплава полимера наносили на поверхность кварцевого волокна фильерным способом на вытяжной установке (высота установ-

ки — 3,5 м) непосредственно во время вытяжки. Установка включала: механизм подачи заготовки (скорость $V_f = 0,5 - 10$ м/мин), высокотемпературную печь с графитовым нагревательным элементом (температура $T_m = 500 - 2200$ °C), измеритель диаметра вытягиваемого волокна, механизм вытягивания (скорость $V_d = 0,5 - 10$ м/мин).

Для плавления термопласта использовали трубчатую печь сопротивления, внутрь которой перед вытяжкой помещали стеклянную фильеру с гранулами термопласта (диапазон температуры — 100 – 350 °C, точность поддержания температуры — 0,5 °C). Плавление гранул происходило непосредственно в фильере. Покрытие на вытягиваемое кварцевое волокно наносилось за счет адгезии расплава к поверхности ОВ при его прохождении через фильеру с расплавом [8].

Фильеры изготавливали из тонкостенных стеклянных труб марки СЛ-96-1 (внешний диаметр — 26 или 32 мм) с коническими участками на концах. Длина цилиндрической части фильеры составляла 150 – 160, конической — 35 – 40 мм. Внутренний выходной диаметр фильеры — 0,7 – 1 мм.

Измерения проводили с использованием лазера LG 303 (длина волны $\lambda = 532$ нм). Числовую апертуру оценивали по распределению выходящего из ОВ лазерного излучения в дальнем поле. За величину апертурного угла принимали угол, при котором интенсивность поля излучения уменьшалась до уровня 0,05 от максимальной интенсивности.

Схемы определений оптических параметров ОВ приведены на рис. 1. Входную апертуру возбуждающего луча измеряли с помощью регулируемого сдвига оси лазера относительно оси объ-

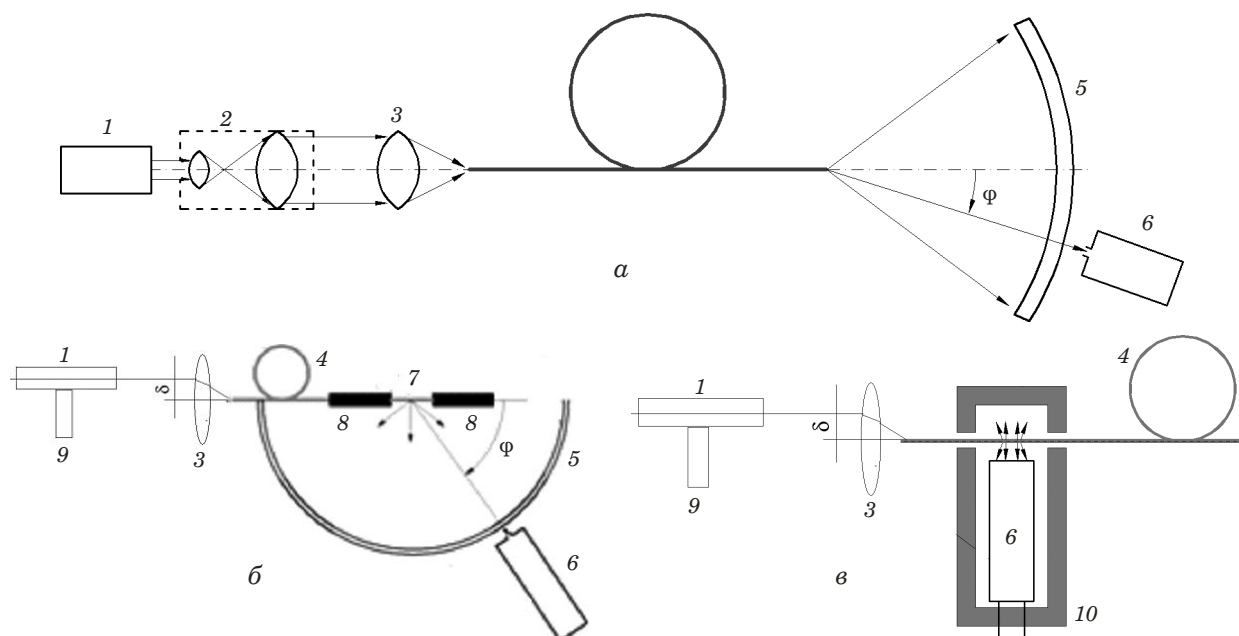


Рис. 1. Схемы измерений профиля поля излучения ОБ в дальней зоне (а), индикатрисы рассеяния (б) и регистрации рассеянного светотражающей оболочкой лазерного излучения (в): 1 — лазер LG 303; 2 — расширитель лазерного луча; 3 — фокусирующий объектив; 4 — исследуемый образец ОБ; 5 — гониометр; 6 — фотоприемник ФЭУ-51; 7 — открытый участок оболочки ОБ длиной 10 мм; 8 — экранирующие трубочки на ОБ; 9 — юстировочный столик, обеспечивающий сдвиг оси лазера относительно оси объектива; 10 — кожух ФЭУ; φ — угол наблюдения

Fig. 1. The measurement schemes of the far-field radiation profiles of the OF (a), scattering indicatrix (b), and scheme for registration of laser radiation scattered by reflective coating (c): 1 — laser LG 303; 2 — laser beam expander; 3 — focusing lens; 4 — OF sample; 5 — goniometer; 6 — photodetector FEU-51; 7 — open section of the OF coating (length — 10 mm); 8 — screening tubes on the OF; 9 — the laser feed mechanism providing a shift of the laser axis relative to the lens axis; 10 — photodetector cage; φ — viewing angle

ектива на величину $\delta < 5$ мм. Максимальный сдвиг ($\delta = 5$ мм) соответствовал входной апертуре 0,4. Диаметр входной диафрагмы фотоприемника ФЭУ-51 составлял 10, расстояние от диафрагмы до открытого участка оболочки — 120 мм.

Для повышения чувствительности регистрации рассеянного излучения и возможности измерения распределения его интенсивности по длине ОБ расстояние от светочувствительного слоя фотоприемника до рассеивающей оболочки ОБ составляло ~ 20 мм (аналогичное расстояние при измерении индикатрисы рассеяния — 120 мм).

Оптические потери в ОБ оценивали методом бокового рассеяния излучения [9]. Поскольку интенсивность рассеяния $I_s(l)$ пропорциональна интенсивности проходящего по ОБ излучения $I(l)$, для оптических потерь справедлива формула

$$\alpha_\lambda = \frac{10}{l} \lg \frac{I_s(0)}{I_s(l)}, \quad (1)$$

где l — расстояние вдоль оси ОБ от входного торца до места регистрации излучения.

Для световедущих сердцевин использовали штабики из оптического кварцевого стекла марок КУ-1 (для УФ-диапазона), КВ (для видимого диапазона) и КУВИ-1 (для ближнего ИК-диапазона).

В качестве материала для покрытия применяли сополимер тетрафторэтилена с этиленом марки Tefzel.

Обсуждение результатов

Исследовали образцы ОБ с кварцевой сердцевинной (диаметр — 400 мкм) и светотражающей оболочкой (толщина — 70–90 мкм) длиной до 50 м, у которых светотражающая оболочка одновременно выполняла и защитную функцию. Установили, что качество наносимого покрытия и оптические параметры ОБ зависят от скорости вытяжки волокна (скорости нанесения покрытия) V_d . При $V_d < 2$ м/мин формировалось гладкое покрытие, при $V_d \geq 2$ м/мин — шершавое, которое с возрастанием V_d (при $V_d = 6$ м/мин) переходило в так называемую «акулю кожу» [10]. При дальнейшем увеличении скорости ($V_d \geq 7$ м/мин) фиксировали срыв наносимого покрытия, что предположительно можно объяснить переходом расплава полимера из вязкотекучего в высокоэластичное состояние.

На рис. 2 приведены ОБ с покрытиями, сформированными при различных скоростях вытяжки. Видно, что с ростом скорости качество покрытия ухудшается. Это связано с неустойчивостью течения расплава в фильере, обусловленной воз-

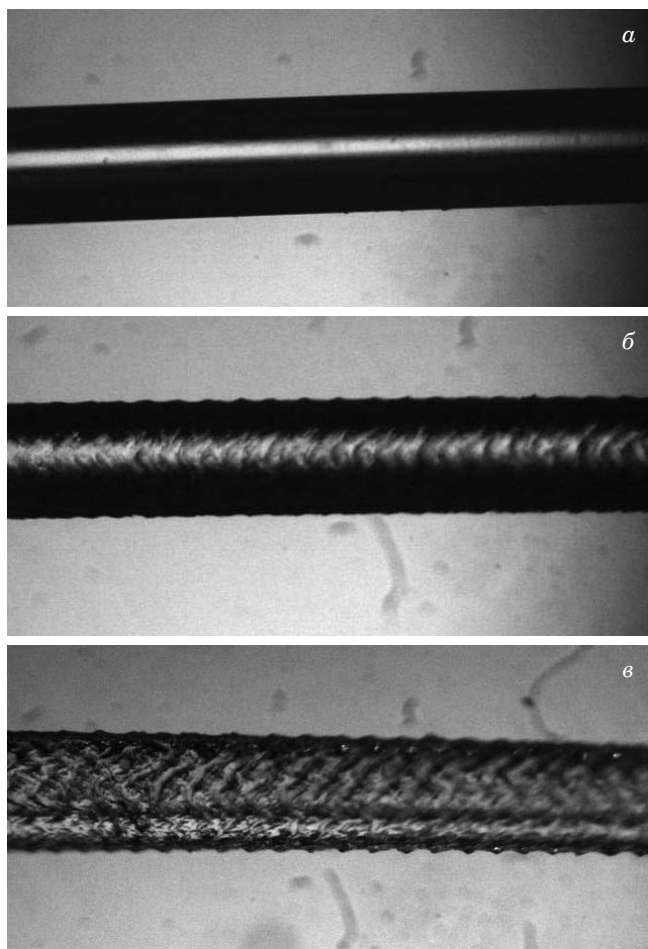


Рис. 2. Кварцевые волокна с покрытием, вытянутые при скоростях 2 (а), 3 (б) и 6 м/мин (в) (температура расплава $T = 270^\circ\text{C}$, диаметр фильеры $d_a = 720\text{ мкм}$, толщина покрытия $\sim 70\text{ мкм}$)

Fig. 2. Coated silica fibers drawn at a speed of 2 (a), 3 (b) and 6 m/min (c) (melt temperature $T = 270^\circ\text{C}$, die diameter $d_a = 720\text{ }\mu\text{m}$, coating thickness $\sim 70\text{ }\mu\text{m}$)

никающими в расплаве упругими (высокоэластичными) напряжениями, которые накладываются на сдвиговые напряжения вязкого течения. Заметим, что неустойчивость типа «акульей кожи» (эластичная турбулентность) возникает при напряжениях сдвига $\tau_c = 0,1 - 0,3\text{ МПа}$ [11].

При прохождении лазерного излучения по сформированному ОБ фиксировали его рассеяние оболочкой, что вызвано структурой полимера, имеющего в своем составе кристаллическую и аморфную фазы с различными значениями показателя преломления. Интенсивность рассеянного излучения, которое можно было наблюдать под любым углом наблюдения к оси ОБ, зависела от качества нанесенного покрытия и апертуры введенного излучения.

Как известно, индикатриса рассеяния света характеризует оптическую неоднородность материала, по которому он распространяется [12 – 15]. На рис. 3 приведены индикатрисы рассеяния

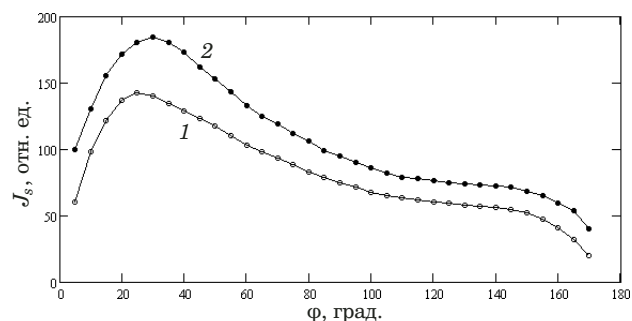


Рис. 3. Зависимости интенсивности рассеянного светотражающей оболочкой излучения от угла наблюдения для ОБ, сформированных при скоростях нанесения покрытия 2 (1) и 7 м/мин (2)

Fig. 3. Dependences of the intensity of radiation scattered by the reflective coating on the viewing angle for OF formed at different speed of coating 2 (1) and 7 m/min (2)

для образцов ОБ, сформированных при разных скоростях вытяжки. Видно, что форма кривой практически не зависит от скорости нанесения покрытия. Отметим, что форма индикатрисы рассеяния не зависит и от апертуры введенного в ОБ излучения.

Зависимости интенсивности рассеяния J_s от входной апертуры введенного излучения NA_{in} для различных скоростей нанесения покрытия представлены на рис. 4. Рассеянное излучение регистрировали на участках ОБ, отстоящих на расстоянии 30 см от входного торца ОБ. Измерения проводили на коротких (0,4 – 0,6 м) отрезках ОБ, для которых апертура возбуждающего излучения NA_{in} совпадала с выходной апертурой NA_{out} . Последнюю оценивали по формуле

$$NA_{out} \approx \sin[\arctg(H/2D)], \quad (2)$$

где D — диаметр пятна излучения; $H = 60\text{ мм}$ — расстояние от выходного торца ОБ.

Видно, что чем больше апертура введенного излучения, тем выше интенсивность рассеяния. Это связано с тем, что глубина проникновения моды излучения в оболочку тем больше, чем больше ее апертура. Увеличение интенсивности рассеяния при повышении скорости нанесения покрытия связано с ростом шероховатости нанесенного покрытия.

На рис. 5 представлены распределения интенсивности рассеянного излучения по длине волокна $J_s(x)$ для ОБ длиной 18,5 м, измеренные при различных значениях апертуры возбуждающего луча NA_{in} . Видно, что чем больше апертура, тем выше интенсивность рассеяния на начальном участке ОБ и тем сильнее она ослабевает при увеличении расстояния x до входного торца ОБ. Это свидетельствует о значительном вкладе рассеяния в суммарные оптические потери, особенно при большой ($>0,3$) апертуре. Расчеты пока-

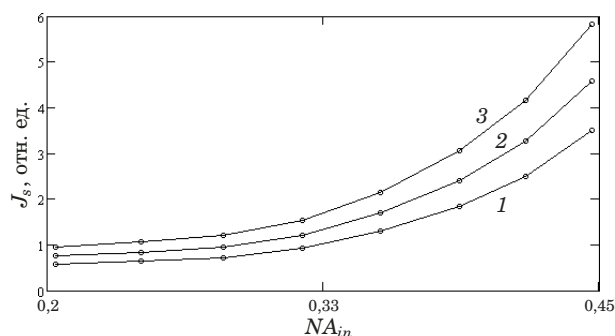


Рис. 4. Зависимости интенсивности рассеянного оболочкой излучения J_s от входной апертуры возбуждающего луча NA_{in} для ОБ, сформированных при скоростях вытяжки 1 (1), 3 (2) и 7 м/мин (3)

Fig. 4. Dependences of the intensity of radiation scattered by the coating J_s on the input aperture of the excitatory beam NA_{in} for OF formed at different drawing speed 1 (1), 3 (2), and 7 m/min (3)

зывают, что при $NA_{in} = 0,4$ суммарное рассеянное оболочкой излучение может в несколько (3–5) раз превышать излучение, прошедшее через ОБ.

Суммарные оптические потери α (длина волны $\lambda = 532$ нм) оценивали, используя формулу (1). Получили: $\alpha = 720$ дБ/км — при $NA_{in} = 0,4$, $\alpha = 500$ — при $NA_{in} = 0,3$ и $\alpha = 320$ дБ/км — при $NA_{in} = 0,2$. Полученные значения существенно выше данных по оптическим потерям в кварц-полимерных ОБ со светоотражающей оболочкой из кремнийорганического эластомера марки СИЭЛ 159/167 и защитным покрытием из полиамида П610 [6]. Однако короткие (1,5–3 м) куски исследуемых ОБ обеспечивают пропускание 80–90 % введенного излучения и имеют номинальную числовую апертуру 0,4, что позволяет использовать их в лазерной медицине.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что многомодовые ОБ с кварцевой сердцевинной и светоотражающей оболочкой из термопластичного сополимера тетрафторэтилена с этиленом характеризуются значительным боковым рассеянием света светоотражающей оболочкой. Интенсивность рассеяния зависит от условий ввода излучения (чем выше апертура введенного излучения, тем интенсивнее рассеяние). При этом доля рассеянного излучения может составлять существенную часть введенного в ОБ излучения. Несмотря на дополнительные оптические потери вследствие рассеяния светоотражающей оболочкой короткие (1,5–3 м) отрезки многомодовых ОБ имеют высокую числовую апертуру (0,4) и обеспечивают пропускание до 90 % введенного излучения.

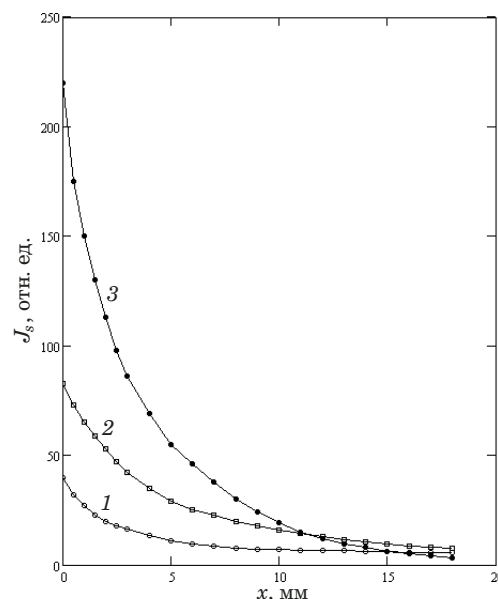


Рис. 5. Зависимости интенсивности рассеянного оболочкой излучения J_s от расстояния x между входным торцом ОБ и местом регистрации излучения (вдоль оси ОБ) для $NA_{in} = 0,2$ (1), 0,3 (2) и 0,42 (3) (скорость вытяжки $V_d = 2$ м/мин)

Fig. 5. Dependences of the intensity of radiation scattered by the coating J_s on the distance x between the input endface and the site of radiation registration (along the OF axis) for $NA_{in} = 0.2$ (1), 0.3 (2), and 0.42 (3) (drawing speed $V_d = 2$ m/min)

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тучин В. В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. — М.: Издательство физико-математической литературы, 2010. — 501 с.
2. Даниелян Г. Л., Шилов И. П., Кочмарев Л. Ю. и др. Волоконно-оптические зонды на основе кварцевых световодов повышенной числовой апертуры для люминесцентной диагностики опухолей / Медицинская физика. 2014. № 1. С. 51–58.
3. Qiu Y., Wang Y., Xu Y., et al. Quantitative optical coherence elastography based on fiber-optic probes for in situ measurement of tissue mechanical properties / Biomedical Optics Express. 2016. Vol. 7. N 2. P. 688–700. DOI: 10.1364/BOE.7.000688.
4. Зубов Б. В., Даниелян Г. Л., Чевокин В. Л. и др. Световоды и сенсоры на основе многоканальных волоконных жгутов для биомедицины и научных исследований / Фотон-экспресс. 2019. № 6. С. 326–327. DOI: 10.24411/2308-6920-2019-16170.
5. Danielyan G., Shilov I., Zamyatin A., et al. Multi channels fiber optic reflex probes for fluorescent and UV-VIS-NIR spectroscopy based on novel types of multimode fiber optics bundles / Proc. SPIE 11075, Novel Biophotonics Techniques and Applications V. 2019. DOI: 10.1117/12.2526606.
6. Боганов А. Г., Бубнов М. М., Дянов Е. М. и др. Волоконный световод из безводного кварцевого стекла с отражающей оболочкой из силиконовой резины / Квантовая электроника. 1981. Т. 8. № 1. С. 176–178.
7. French R. H., Rodríguez-Parada J. M., Yang M. K., et al. Optical properties of polymeric materials for concentrator photovoltaic systems / Solar Energy Materials and Solar Cells. 2011. Vol. 95. N 8. P. 2077–2086. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.02/025.

8. Пат. 2402497 РФ, МПК C03B37/02. Способ изготовления оптического волокна / Замятин А. А., Иванов Г. А., Маковецкий А. А., Шилов И. П.; заявитель и патентообладатель ФИРЭ им. В. А. Котельникова РАН. — № 2008 147430/03; заявл. 02.12.2008; опубл. 27.10.2010. Бюл. № 30.
9. Кизеветтер Д. В. Методы измерения затухания в волоконных световодах. — СПб.: Политех-Пресс, 2019. — 81 с.
10. Miller E., Rothstein J. Control of the sharkskin instability in the extrusion of polymer melts using induced temperature gradient / *Rheologica Acta*. 2004. Vol. 44. N 2. P. 160 – 173. DOI: 10.1007/s00297-004-0393-4.
11. Малкин А. Я. Неустойчивость при течении растворов и расплавов полимеров / Высокомолекулярные соединения. 2006. Т. 48. № 7. С. 1241 – 1262.
12. Алексеев В. В., Лихачев М. Е., Бубнов М. М. и др. Исследование индикатрисы рассеяния в высоколегированных волоконных световодах на основе кварцевого стекла / *Квантовая электроника*. 2011. Т. 41. № 10. С. 917 – 923. DOI: 10.1070/QE2011v041n10ABEH014695.
13. Лойко Н. А., Мискевич А. А., Лойко В. А. Рассеяние поляризованного и естественного света монослоем сферических однородных пространственно упорядоченных частиц при освещении по нормали / *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125. № 5. С. 800 – 805. DOI: 10.1134/S0030400X18110188.
14. Фарафонов В. Г., Устимов В. И., Прокопьева М. С. и др. Рассеяние света малыми частицами: эллипсоидальная модель с использованием квазистатистического подхода / *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125. № 6. С. 623 – 634. DOI: 10.1134/S0030400X1812007X.
15. Levin A. D., Shmytkova E. A., Khlebtsov B. N. Multipolarization Dynamic Light Scattering of Nonspherical Nanoparticles in Solution / *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121. P. 3070 – 3077. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10226.
- for Biomedicine and scientific research / *Foton-Ékspress*. 2019. N 6. P. 326 – 327. DOI: 10.24411/2308-6920-2019-16170 [in Russian].
5. Danielyan G., Shilov I., Zamyatin A., et al. Multi channels fiber optic reflex probes for fluorescent and UV-VIS-NIR spectroscopy based on novel types of multimode fiber optics bundles / *Proc. SPIE 11075, Novel Biophotonics Techniques and Applications V*. 2019. DOI: 10.1117/12.2526606.
6. Boganov A. C., Bubnov M. M., Dianov E. M., et al. Glass fiber waveguide made of anhydrous quartz glass with a reflecting silicone-rubber cladding / *Quantum Electronics*. 1981. Vol. 11. N 1. P. 101 – 102.
7. French R. H., Rodríguez-Parada J. M., Yang M. K., et al. Optical properties of polymeric materials for concentrator photovoltaic systems / *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. Vol. 95. N 8. P. 2077 – 2086. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.02/025.
8. RF Pat. 2402497, IPC C03B 37/02. A method of manufacturing an optical fiber / Zamyatin A. A., Ivanov G. A., Makovetskii A. A., Shilov I. P.; applicant and patent holder FIRE — N 2008 147430/03; appl. 02.12.2008; publ. 27.10.2010. Byull. N 30 [in Russian].
9. Kisevetter D. V. Methods of measuring attenuation in optical fibers. — St. Petersburg: Politekh-Press, 2019. — 81 p. [in Russian].
10. Miller E., Rothstein J. Control of the sharkskin instability in the extrusion of polymer melts using induced temperature gradient / *Rheologica Acta*. 2004. Vol. 44. N 2. P. 160 – 173. DOI: 10.1007/s00297-004-0393-4.
11. Malkin A. Ya. Flow instability in polymer solutions and melts / *Vysokomol. Soed.* 2006. Vol. 48. N 7. P. 1241 – 1262 [in Russian].
12. Alekseev V. V., Likhachev M. E., Bubnov M. M., et al. Angular distribution of light scattered from heavily doped silica fibres / *Kvant. Élektronika*. 2011. Vol. 41. N 10. P. 917 – 923. DOI: 10.1070/QE2011v041n10ABEH014695 [in Russian].
13. Loiko N. A., Miskevich A. A., Loiko V. A. Scattering of Polarized and Natural Light by a Monolayer of Spherical Homogeneous Spatially Ordered Particles under Normal Illumination / *Optika Spektrosk.* 2018. Vol. 125. N 5. P. 800 – 805. DOI: 10.1134/S0030400X18110188 [in Russian].
14. Farafonov V. G., Ustimov V. I., Prokopenko M. S., et al. Light Scattering by small particles: an ellipsoidal model that uses a quasistatic approach / *Optika Spektrosk.* 2018. Vol. 125. N 6. P. 623 – 634. DOI: 10.1134/S0030400X1812007X [in Russian].
15. Levin A. D., Shmytkova E. A., Khlebtsov B. N. Multipolarization Dynamic Light Scattering of Nonspherical Nanoparticles in Solution / *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121. P. 3070 – 3077. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10226.

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-33-38>

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОЧНЕННОГО МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРА

© Андрей Игоревич Горунов

Казанский национальный исследовательский технический университет имени А. Н. Туполева (КАИ), Россия, 420111, г. Казань, ул. К. Маркса 10; e-mail: gorunow.andrej@yandex.ru

*Статья поступила 31 июля 2019 г. Поступила после доработки 21 января 2020 г.
Принята к публикации 24 января 2020 г.*

При воссоздании изделий, полученных с помощью аддитивных технологий, основанных на послойном плавлении металлического порошка концентрированными потоками энергии, используют методы, минимизирующие плавление исходного порошка и снижающие структурную неоднородность в материале. Один из таких методов — холодное газодинамическое напыление с интенсификацией процесса лазерным излучением (ХГНЛ). Многослойные ХГНЛ-покрытия имеют гомогенную структуру металла. Вместе с тем значительная шероховатость поверхности обусловлена размером частиц исходного порошка. В работе представлен способ постобработки многослойных ХГНЛ-покрытий, позволяющий получать упрочненный слой на их поверхности. Упрочненный слой формируется путем внедрения порошковых частиц карбида бора ВС в расплавленную лазером область на поверхности покрытия (использовали нержавеющую сталь 316L). Акустическая волна, вызванная «микровзрывом», инициированным лазерным импульсом над поверхностью, толкает частицы карбида в различных направлениях. Часть из них внедряется в «ванну» расплава на поверхности покрытия. Таким образом осуществляется лазерное микродетонационное шаржирование поверхности ХГНЛ-покрытия. В результате исследования упрочненного слоя установлено высокое содержание в нем таких элементов, как В, С, Cr, Fe, Ni. Кроме того, в структуре слоя формируются твердые карбиды ромбической формы. Химический и элементный анализы показали, что ромбообразные карбиды — карбиды типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{B}_y$ — содержат высокую концентрацию Cr, Fe и относительно небольшой процент С. Вероятно, они формируются за счет взаимодействия хрома, входящего в состав исходного упрочняемого покрытия, с бором, который высвобождается с поверхности частиц ВС при взаимодействии с лазером. При упрочнении поверхности ХГНЛ-покрытия предложенным способом осуществляется плавление поверхности покрытия лазером с одновременной подачей частиц ВС, что обеспечивает высокую твердость получаемого упрочненного слоя. Представленный способ упрочнения может быть использован с применением различных порошковых материалов.

Ключевые слова: аддитивное производство; лазерная наплавка; микроструктура; твердость.

STUDY OF A HARDENED MULTILAYER COATING OBTAINED BY THE COLD GAS-DYNAMIC SPRAYING WITH LASER INTENSIFICATION

© Andrey I. Gorunov

A. N. Tupolev Kazan National Research Technical University, 10, ul. K. Marxa, Kazan, 420111, Russia;
e-mail: gorunow.andrej@yandex.ru

Received July 31, 2019. Revised January 21, 2020. Accepted January 24, 2020.

When reconstructing products obtained using additive technologies based on layer-by-layer melting of metal powder by concentrated energy flows, it is advisable to use methods that minimize melting of the initial powder and reduce structural heterogeneity of the material. Cold gas-dynamic spraying with laser-induced intensification of the process (CGDSL) is one of them. The multilayer coatings obtained by the CGDSL method have a homogeneous metal structure though a significant surface roughness attributed to the particle size of the original powder is observed. The goal of the study is to develop a new method of post-processing of multilayer coatings obtained by CGDSL which can provide a hardened layer on their surface. A hardened layer is formed through introduction of boron carbide powder particles into the laser-molten region formed on the surface of the coating based on 316L stainless steel. An acoustic wave triggered by a “microexplosion” induced by a laser pulse above the surface pushes carbide particles

in different directions. Some of them are embedded into the melt pool on the surface of the coating. Thus, the laser microdetonation cartooning of the surface of the CGDSL coating is implemented. Study of the hardened layer revealed a high content of B, C, Cr, Fe, and Ni. Moreover, it is shown that solid carbides of rhombic form are formed in the hardened layer. Chemical and elemental analyzes showed that diamond-shaped carbides — carbides of the type $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}_2$ — contain a high concentration of Cr, Fe and a relatively small percentage of C. Most likely formation of diamond-shaped carbides occurs due to interaction of chromium which is a part of the initial hardened coating with boron that released from the surface of BC particles under laser impact. The developed method provides hardening of the surface layer of the coating previously obtained by CGDSL by embedding the BC powder particles into the surface. The technology of hardening CGDSL coatings can be implemented using other powder materials.

Keywords: additive manufacturing; laser cladding; microstructure; hardness.

Введение

Прямое лазерное нанесение металла (ПЛНМ) — метод, разработанный на основе лазерной наплавки (ЛН), используют при создании покрытий с заданными физико-механическими свойствами. При ПЛНМ-методе (как и в случае ЛН) металлический порошок расплавляется расфокусированным лазером. При этом происходит частичное плавление подложки, за счет чего достигается необходимый контакт между покрытием и подложкой.

В последние годы в аддитивном производстве применяют холодное газодинамическое напыление (ХГН) [1], при котором порошок ускоряется сверхзвуковым потоком газа в сопле Лаваля. Соударение металлических частиц с подложкой приводит к их пластической деформации. Вследствие повышения кинетической энергии осуществляется процесс сваривания частиц между собой и подложкой. Таким образом достигается адгезия частиц к подложке при температуре ниже температуры плавления исходных материалов [2, 3].

Использование при ХГН лазера (ХГНЛ) расширяет возможности напыления за счет плавления порошковых частиц. Это позволяет проводить шаржирование поверхности образца частицами порошкового материала [4]. Лазерное излучение, повышая кинетическую энергию частиц,

способствует увеличению пластической деформации в момент их столкновения с подложкой и, соответственно, хорошей адгезии [5, 6]. Смягчая подложку и частицы порошка, лазер обеспечивает условия формирования плотного покрытия при скоростях удара примерно в два раза меньше, чем при классическом ХГН [7]. Кроме того, дополнительный лазерный нагрев позволяет снижать температуру транспортного газа [8], эффективность напыления возрастает, исходная микроструктура ХГНЛ-покрытий сохраняется [9 – 12].

Цель работы — разработка способа постобработки многослойных ХГНЛ-покрытий, позволяющего получать упрочненный слой на их поверхности.

Материалы, методика, оборудование

Упрочнение поверхности ХГНЛ-покрытия осуществляли в автоматическом режиме на установке для ПЛНМ. Для подачи газопорошковой смеси карбида бора ВС (размер частиц — 20 – 250 мкм, расход — 0,2 г/с) в зону контакта лазера с поверхностью покрытия из нержавеющей стали 316L (исходный размер частиц — 45 – 100 мкм) использовали коаксиальное сопло. Для шаржирования применяли иттербиевый волоконный лазер (длина волны — 1070 нм, импульсный ре-

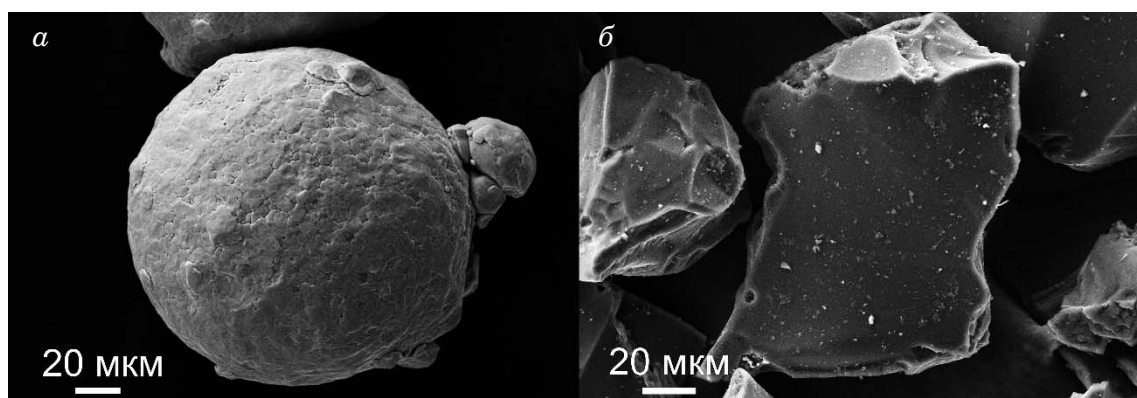


Рис. 1. Частицы порошков нержавеющей стали 316L (а) и карбида бора (б)

Fig. 1. Powder particles of stainless steel 316L (a) and boron carbide (b)

жим, время между импульсами — 50 мс). Для транспортировки порошкового материала использовали аргон (расход — 3 л/мин), для формирования газопорошкового потока — дополнительный газ (расход — 5 л/мин). Рабочее расстояние между соплом и подложкой составляло 5 мм. На рис. 1 представлены исходные порошковые материалы.

Микротвердость определяли с помощью автоматизированного твердомера Tukon 2500, шероховатость и профиль поверхности покрытия — профилографа-профилометра «Абрис-ПМ7». Образцы перед анализом макро- и микроструктуры последовательно шлифовали алмазными шлифовальными дисками (120, 220 и 500 grit) и полировали с использованием алмазных суспензий (9 и 3 мкм). Травление проводили в подготовленном реактиве азотной кислоты. Для анализа микроструктуры использовали оптический микроскоп Axio Observer D1m Carl Zeiss с программным обеспечением Tixomet. Металлографический анализ проводили с помощью универсального инвертированного микроскопа Carl Zeiss Axiovert-200M. Электронно-микроскопическое (РЭМ) изображение поверхности образцов и их элементный состав получали с использованием Auriga CrossBeam.

Исходный фазовый состав металла покрытия был представлен γ -Fe [15]. Химический состав стали 316L, % масс.: 18 Cr, 3 Mo, 14 Ni, 0,03 C, 2 Mn, 0,75 Si, 0,045 P, 0,03 S.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлена схема упрочнения ХГНЛ-покрытия. Порошковые частицы ВС подавались на поверхность покрытия через кольцевой канал коаксиального сопла. Фокус лазера располагался над поверхностью упрочняемого покрытия на расстоянии 1 мм. В момент выхода лазера на пиковую мощность (7 кВт) происходил «микровзрыв» над поверхностью, вызванный бы-

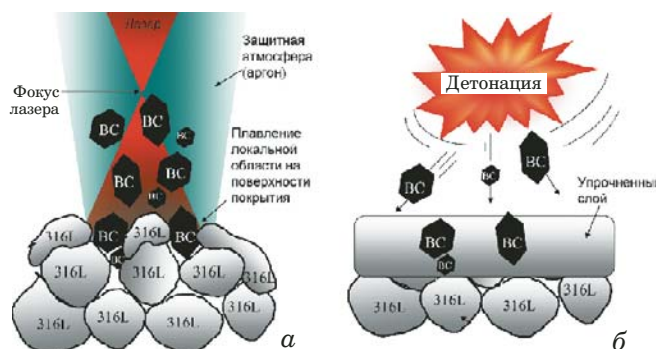


Рис. 2. Схема упрочнения поверхности ХГНЛ-покрытия в моменты включения лазера (а) и максимальной его мощности в импульсе (б)

Fig. 2. Scheme of hardening the surface of the CGDSL coating at the moment of the laser switch-on (a) and at the moment when the laser power reaches the maximum value in the pulse (b)

стрым локальным разогревом газовой среды. Для расплавления локального участка на поверхности было достаточно одного импульса. «Микровзрыв», инициированный лазерным импульсом, создавал акустическую волну, которая толкала частицы ВС в различных направлениях. Часть из них внедрялась в «ванну» расплава.

На рис. 3 приведены РЭМ-изображение и элементный состав поперечного сечения шлифа ХГНЛ-покрытия с упрочненным слоем. Видно, что верхний слой на поверхности покрытия насыщен частицами ВС, а распределения основных элементов (Cr, Fe, Ni, Mo, Mn) в покрытии и упрочненном слое характеризуются однородностью.

На рис. 4 представлена зависимость микротвердости упрочненного ХГНЛ-покрытия от глубины H . Твердость частиц ВС, внедренных в покрытие, составляла 2300 – 2500 $HV_{0,02}$, твердость металла покрытия до упрочнения — 190 $HV_{0,02}$.

Можно предположить, что мощный лазерный импульс вызывает плавление металла поверх-

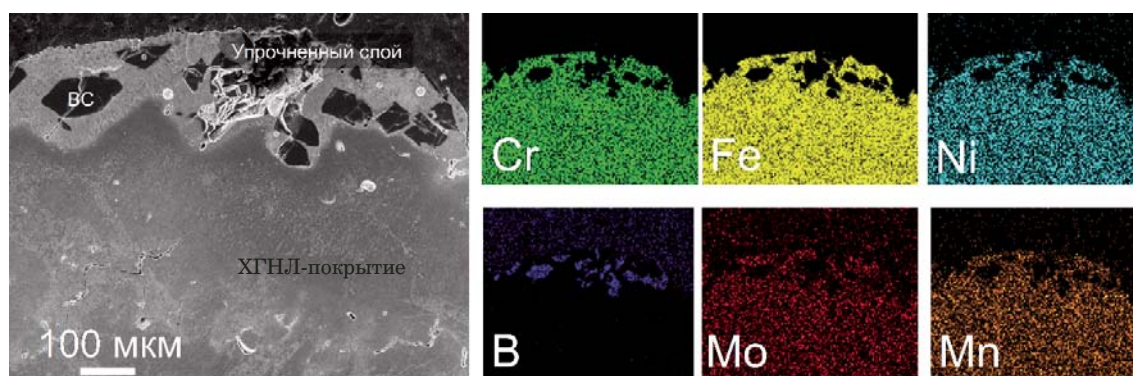


Рис. 3. Микроструктура ХГНЛ-покрытия с упрочненным слоем в поперечном сечении и элементный состав

Fig. 3. The microstructure of the CGDSL coating with a hardened layer in the cross section and elemental composition

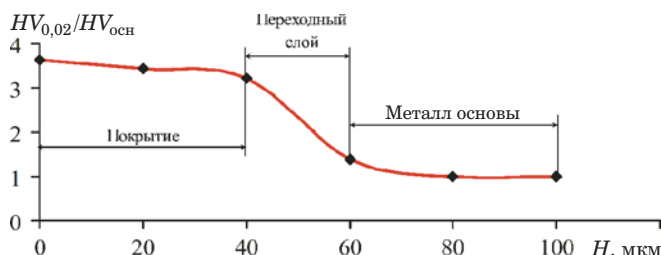


Рис. 4. Зависимость микротвердости упрочненного ХГНЛ-покрытия от глубины

Fig. 4. Change in the microhardness of the CGDSL coating in depth

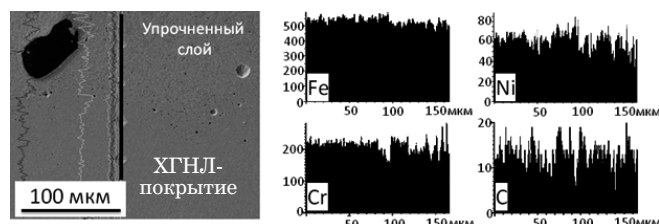


Рис. 5. Микроструктура переходного слоя между упрочненным слоем и металлом основы ХГНЛ-покрытия и элементный состав

Fig. 5. The microstructure and elemental composition of the transition layer between the hardened layer and base metal of the coating

ности покрытия и мелких порошковых частиц ВС, а в результате перемешивания в расплаве происходит образование новых фаз.

На участке измерения микротвердости исследовали фазовый состав металла упрочненного слоя с помощью EDS-анализа (рис. 5). Установили, что среднее значение интенсивностей Cr, Ni и Fe при переходе от металла покрытия к упрочненному слою остается примерно одинаковым. Отдельные пики Cr, Ni и Fe прослеживаются на локальных участках упрочненного слоя.

В переходной области (рис. 5) видно, что граница между основным металлом покрытия и упрочненным слоем нечеткая, возможно, вследствие формирования соединений типа $\gamma + (\text{Fe}, \text{Ni})_x\text{C}$. EDS-исследование упрочненного слоя показало высокое содержание B, C, Cr, Fe, Ni. При этом в металле слоя различимы темно-серые включения ромбической и прямоугольной форм. Предположительно, темно-серые включения ромбической формы могут быть определены как соединения типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{B}$ [16].

Сигнал бора в переходной области между покрытием и упрочненным слоем практически не различим. Однако относительное содержание углерода в матрице упрочненного металла в два раза выше, чем в переходной области и металле ХГНЛ-покрытия. По всей видимости, частицы карбида бора под действием мощного лазерного

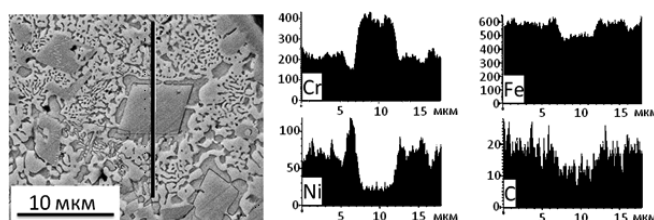


Рис. 6. Включения ромбической формы в структуре металла упрочненного слоя покрытия и их элементный состав

Fig. 6. Inclusions of the rhombic form in the metal structure of the hardened coating layer and their elemental composition

импульса плавятся. В результате взаимодействия с хромом, железом и никелем в матрице упрочненного слоя образуются соединения типа Cr_xC_y , $\gamma\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Ni}_x\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{B}$ [16, 17].

На рис. 6 представлены включения ромбической формы (отмечены вертикальной линией), обнаруженные в структуре металла упрочненного слоя. EDS-анализ, осуществленный вдоль линии сканирования, показал значительное увеличение интенсивности Cr. Причем на периферийных участках включения интенсивность Cr несколько выше по сравнению с центральными зонами. Ромбическая форма кристаллов, вероятно, определяется формой элементарной кристаллографической атомной решетки материала, используемого в качестве затравки [18]. Участки металла, примыкающие к включению, характеризуются повышенным содержанием Ni и Fe, а содержание Cr, напротив, понижено. Отметим, что концентрированные источники энергии позволяют формировать соединения типа $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Cr}$ [17].

Элементный анализ приграничной области отдельной частицы карбида бора в упрочненном слое показал, что по границам частицы образуется слой толщиной 20 мкм (рис. 7). При этом наблюдаются всплески Cr, C, Ni и B относительно металла матрицы. Можно предположить, что данный слой содержит наноразмерные частицы $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{C}$ и Cr_xBC_x [16]. В матрице металла прослеживаются вытянутые прямоугольные темные включения размером 40 – 50 мкм, предположительно, также соединения типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{C}$, так как на линии сканирования, пересекающей включения, присутствуют, соответственно, пики Fe, Cr и C.

Закключение

Таким образом, предложенный метод позволяет проводить упрочнение поверхности ХГНЛ-покрытия путем внедрения порошковых частиц ВС (их твердость в 10 раз выше твердости металла покрытия). Образование вторичных карбидов

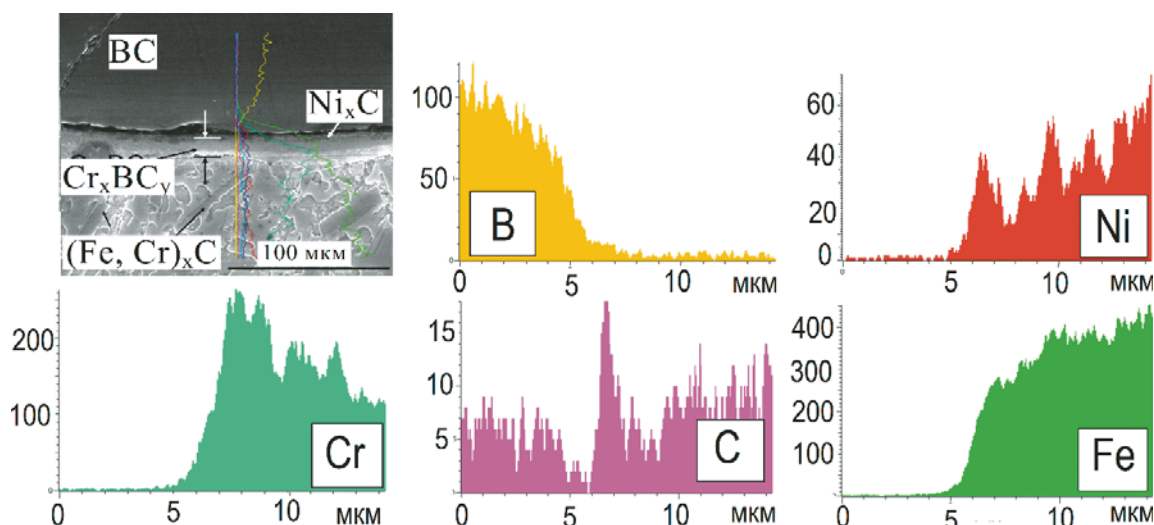


Рис. 7. Микроструктура и элементный анализ границы между отдельной частицей ВС и металлом упрочненного слоя ХГНЛ-покрытия

Fig. 7. The microstructure and elemental analysis of the boundary between a single BC particle and metal of the hardened layer of the CGDSL coating

в упрочненном слое приводит к общему повышению твердости поверхности покрытия. Импульсное лазерное воздействие и его фокусировка над поверхностью покрытия обеспечивают «микровзрыв» газовой среды, а резкий локальный разогрев и охлаждение поверхности вызывают образование карбидов ромбической формы. Частицы ВС имеют переходный слой на своей поверхности с повышенным содержанием Cr, Ni и C, что дает основание предполагать наличие в нем фаз типа NiC, Cr_xC_y .

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 19-79-00039 (разработка метода упрочнения многослойного покрытия ХГНЛ за счет акустических эффектов, создаваемых лазером, исследования структуры и химического состава упрочненного слоя) и гранта Президента РФ № МК-3745.2019.8 (получение многослойных покрытий методом ХГНЛ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bagherifard S., Monti S., Zuccoli M., et al. Cold spray deposition for additive manufacturing of freeform structural components compared to selective laser melting / *Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 721. P. 339 – 350.
2. Bandar AL-Mangour, Phuong Vo, Rosaire Mongrain, Eric Irissou, Stephen Yue. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of stainless steel 316L coatings produced by cold spray for biomedical applications / *Thermal spray technology*. 2014. N 23(4). P. 641.
3. Coddet P., Verdy C., Coddet C., Debray F., Lecouturier F. Mechanical properties of thick 304L stainless steel deposits processed by He cold spray / *Surface & Coatings Technology*. 2015. Vol. 277. P. 74 – 80.
4. Gorunov A. I. Features of Coatings Obtained by Supersonic Laser Deposition / *Thermal spray technology*. 2018. Vol. 27. Issue 7. P. 1194 – 1203.
5. Jianhua Yao, Zhihong Li, Bo Li, Lijing Yang, Jianhua Yao. Characteristics and bonding behavior of Stellite 6 alloy coating processed with supersonic laser deposition / *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 661. P. 526 – 534.
6. Lupoi R., Sparkes M., Cockburn A., O'Neill W. High speed titanium coatings by supersonic laser deposition / *Materials Letters*. 2011. Vol. 65. P. 3205 – 3207.
7. Singh R., Rauwald K.-H., Wessel E., et al. Effects of substrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718 / *Surface & Coatings Technology*. 2017. Vol. 319. P. 249 – 259.
8. Yuan Lin-jiang, Luo Fang, Yao Jian-hua, et al. Deposition behavior at different substrate temperatures by using supersonic laser deposition / *Journal of Iron and Steel Research International*. 2013. Vol. 20. N 10. P. 87 – 93.
9. Jianhua Yao, Lijing Yang, Bo Li, et al. Characteristics and performance of hard Ni60 alloy coating produced with supersonic laser deposition technique / *Materials & Design*. 2015. Vol. 83. P. 26 – 35.
10. Bo Li, Yan Jin, Jianhua Yao, et al. Solid-state fabrication of WCp-reinforced Stellite-6 composite coatings with supersonic laser deposition / *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 321. P. 386 – 396.
11. Bo Li, Yan Jin, Jianhua Yao, Zhihong Li, et al. Influence of laser irradiation on deposition characteristics of cold sprayed Stellite-6 coatings / *Optics and Laser Technology*. 2018. Vol. 100. P. 27 – 39.
12. Горунов А. И. Формирование износостойких покрытий на основе никеля методом сверхзвуковой лазерной наплавки / *Физика и химия обработки материалов*. 2016. № 5. С. 59 – 64.
13. Sova A., Grigoriev S., Okunkova A., Smurov I. Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on an aluminum surface with the following laser post-treatment / *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 235. P. 283 – 289.
14. Ivannikov A. Yu., Kalita V. I., Komlev D. I., et al. Investigation into improving microstructure and properties of plasma sprayed Ni coating via electromechanical treatment / *Journal of Materials Processing Technology*. 2019. Vol. 266. P. 442 – 449.
15. Горунов А. И. Исследование структуры и механических свойств покрытия из коррозионностойкой стали, сформированного методом газодинамического напыления с актива-

цией процесса лазерным излучением / Деформация и разрушение материалов. 2016. № 9. С. 2 – 7.

16. Макаров А. В., Соболева Н. Н., Малыгина И. Ю., Осинцева А. Л. Формирование износостойкого хромоникелевого покрытия с особо высоким уровнем теплостойкости комбинированной лазерно-термической обработкой / Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 3(717). С. 39 – 46.
17. Калита В. И., Яркин В. В., Багмутов В. П. и др. Формирование покрытий с аморфной и наноструктурой / Металлы. 2007. № 6. С. 95 – 101.
18. Gorunov A. I. Investigation microstructure of carbon fibers reinforced composite on Fe and Ni-based obtained by laser metal deposition / Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 364. P. 279 – 288.

REFERENCES

1. Bagherifard S., Monti S., Zuccoli M., et al. Cold spray deposition for additive manufacturing of freeform structural components compared to selective laser melting / Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 721. P. 339 – 350.
2. Bandar AL-Mangour, Phuong Vo, Rosaire Mongrain, Eric Irissou, Stephen Yue. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of stainless steel 316L coatings produced by cold spray for biomedical applications / Thermal spray technology. 2014. N 23(4). P. 641.
3. Coddet P., Verdy C., Coddet C., Debray F., Lecouturier F. Mechanical properties of thick 304L stainless steel deposits processed by He cold spray / Surface & Coatings Technology. 2015. Vol. 277. P. 74 – 80.
4. Gorunov A. I. Features of Coatings Obtained by Supersonic Laser Deposition / Thermal spray technology. 2018. Vol. 27. Issue 7. P. 1194 – 1203.
5. Jianhua Yao, Zhihong Li, Bo Li, Lijing Yang, Jianhua Yao et. Characteristics and bonding behavior of Stellite 6 alloy coating processed with supersonic laser deposition / Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 661. P. 526 – 534.
6. Lupoi R., Sparkes M., Cockburn A., O'Neill W. High speed titanium coatings by supersonic laser deposition / Materials Letters. 2011. Vol. 65. P. 3205 – 3207.
7. Singh R., Rauwald K.-H., Wessel E., et al. Effects of substrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718 / Surface & Coatings Technology. 2017. Vol. 319. P. 249 – 259.
8. Yuan Lin-jiang, Luo Fang, Yao Jian-hua, et al. Deposition behavior at different substrate temperatures by using supersonic laser deposition / Journal of Iron and Steel Research International. 2013. Vol. 20. N 10. P. 87 – 93.
9. Jianhua Yao, Lijing Yang, Bo Li, et al. Characteristics and performance of hard Ni60 alloy coating produced with supersonic laser deposition technique / Materials & Design. 2015. Vol. 83. P. 26 – 35.
10. Bo Li, Yan Jin, Jianhua Yao, et al. Solid-state fabrication of WCP-reinforced Stellite-6 composite coatings with supersonic laser deposition / Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 321. P. 386 – 396.
11. Bo Li, Yan Jin, Jianhua Yao, Zhihong Li, et al. Influence of laser irradiation on deposition characteristics of cold sprayed Stellite-6 coatings / Optics and Laser Technology. 2018. Vol. 100. P. 27 – 39.
12. Gorunov A. I. Formation of wear-resistant coatings based on nickel by supersonic laser surfacing / Fiz. Khim. Obrab. Mater. 2016. N 5. P. 59 – 64 [in Russian].
13. Sova A., Grigoriev S., Okunkova A., Smurov I. Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on an aluminum surface with the following laser post-treatment / Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 235. P. 283 – 289.
14. Ivannikov A. Yu., Kalita V. I., Komlev D. I., et al. Investigation into improving microstructure and properties of plasma sprayed Ni coating via electromechanical treatment / Journal of Materials Processing Technology. 2019. Vol. 266. P. 442 – 449.
15. Gorunov A. I. Investigation of the structure and mechanical properties of a corrosion-resistant steel coating formed by gas-dynamic spraying with process activation by laser radiation / Deform. Razrush. Mater. 2016. N 9. P. 2 – 7 [in Russian].
16. Makarov A. V., Sobolev N. N., Malygina I. Yu., Osintseva A. L. Formation of wear-resistant chromium-nickel coating with a particularly high level of heat resistance by combined laser-thermal treatment / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2015. N 3(717). P. 39 – 46 [in Russian].
17. Kalita V. I., Yarkin V. V., Bagmutov V. P., et al. The formation of coatings with amorphous and nanostructure / Metally. 2007. N 6. P. 95 – 101 [in Russian].
18. Gorunov A. I. Investigation microstructure of carbon fibers reinforced composite on Fe and Ni-based obtained by laser metal deposition / Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 364. P. 279 – 288.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-39-44>

ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ШАРОВОГО ИСТИРАНИЯ

© Кирилл Валерьевич Гоголинский^{1*}, Антон Евгеньевич Ивкин^{1,2}, Варвара Владимировна Алехнович¹, Алексей Юрьевич Васильев^{2,3}, Анастасия Евгеньевна Тюрнина⁴, Александр Сергеевич Васильев⁴

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Россия, 199106, г. С.-Петербург, Васильевский остров, 21-я линия, д. 2; e-mail: varya199.7@mail.ru

² ООО «КОНСТАНТА», Россия, 198095, г. С.-Петербург, а/я 42.

³ ВНИИМ имени Д. И. Менделеева, Россия, 190005, С.-Петербург, Московский пр. 19.

⁴ УНИИМ — филиал ВНИИМ имени Д. И. Менделеева, Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская 4.

*Статья поступила 25 марта 2020 г. Поступила после доработки 20 апреля 2020 г.
Принята к публикации 28 апреля 2020 г.*

Толщина — один из ключевых параметров, характеризующих качество и функциональные свойства покрытий. Для ее измерения чаще всего на практике используют различные косвенные методы (электромагнитные, радиационные, оптические), основанные на функциональной зависимости того или иного физического параметра системы от толщины последнего. Основное ограничение точности при этом — чувствительность способов определения к свойствам покрытий. Поэтому актуально развитие и внедрение подходов, включающих непосредственное измерение геометрических параметров покрытий. Однако они зачастую относятся к разрушающим методам, требующим специального оборудования, и должны проходить метрологическую аттестацию (ГОСТ Р 8.563–2009). В статье предложен способ определения толщины покрытий методом абразивного шарового истирания. Приведены технические режимы необходимого испытательного оборудования, алгоритм проведения измерений и расчетные формулы. Представлены результаты оценки показателей точности предлагаемой методики расчетным и экспериментальными способами (в обоих случаях относительная погрешность не превышала 6 %). Показано, что методика применима для широкого спектра материалов покрытий (от мягких металлов до сверхтвердых керамик) толщиной от единиц до сотен микрометров и может быть рекомендована не только для технологического и выходного контроля, но и в качестве референтного подхода для метрологической аттестации мер и настроечных образцов для различных типов толщиномеров.

Ключевые слова: метрология; толщина покрытия; метод шарового истирания; методика измерений; референтная методика; показатели точности.

EVALUATION OF THE ACCURACY INDICATORS IN DETERMINATION OF THE COATING THICKNESS BY CRATER GRINDING METHOD

© Kirill V. Gogolinsky^{1*}, Anton E. Ivkin^{1,2}, Varvara V. Alekhnovich¹, Aleksey Yu. Vasiliev^{2,3}, Anastasia E. Tyurnina⁴, Alexander S. Vasiliev⁴

¹ St. Petersburg Mining University, 2, 21 liniya Vasilyevskogo ostrova, St. Petersburg, 199106, Russia; *e-mail: varya199.7@mail.ru

² Constanta LLC, P. O. box 42, St. Petersburg, 198095, Russia.

³ D. I. Mendeleev Metrology Institute, 19, Moskovsky pr., St. Petersburg, 190005, Russia.

⁴ UNIIM — D. I. Mendeleev Metrology Institute Branch, 4, ul. Krasnoarmeyskaya, Yekaterinburg, 620000, Russia.

Received March 25, 2020. Revised April 20, 2020. Accepted April 28, 2020.

Thickness is one of the key indicators characterizing the quality and functional properties of coatings. Various indirect methods (electromagnetic, radiation, optical) most often used in practice to measure thickness are based on the functional dependence of a particular physical parameter of the system “base – coating” on the coating thickness. The sensitivity of these procedures to the certain properties of coatings imposes the main restriction to the accuracy of measurements. Therefore, the development and implementation of the approaches based on direct measurements of geometric parameters of the coating appears expedient. These methods often belong to the class of “destructive” and, in addition to measuring instruments, require the use of special equipment. To ensure the uniformity of measurements in the laboratory or technological control, these methods are isolated as a separate procedure (method) and must undergo metrological certification in accordance with GOST R 8.563–2009. We present implementation, metro-

logical certification and practical application of the method for measuring thickness of coatings by crater-grinding method. The principles of technical implementation of test equipment, measurement procedure and calculation formulas are described. The results of evaluating the accuracy indicators of the proposed procedure by calculation and experimental methods are presented. In both cases, the relative error did not exceed 6%. The applicability of the developed technique is shown for a wide range of coating materials (from soft metals to superhard ceramics) of different thickness (with from units to hundreds of micrometers). Apart from the goals of process control and outgoing inspection, the method can be recommended as a reference measurement procedure for calibration of measures and adjusting samples for various types of thickness gauges.

Keywords: metrology; coating thickness; crater-grinding method; measurement procedure; reference measurement procedure; measurement accuracy.

Введение

Контроль качества покрытия включает определение ряда параметров (длины, толщины, высоты, шероховатости и др.), характеризующих его функциональные свойства [1, 2]. По сравнению с другими параметрами такой показатель, как толщина, характеризуется известными трудностями как при нормировании, так и при измерении [3].

Для определения толщины покрытия применяют различные средства и методы [4]. Некоторые из них стандартизованы на международном уровне (ISO 26423:2009, ISO 18452:2005). В частности, толщину тонких покрытий контролируют методами наноиндентирования и сканирующей зондовой микроскопии, металлических покрытий — вихретоковыми толщиномерами, реализующими амплитудный, фазовый и амплитудно-фазовый методы измерений, основанные на анализе электромагнитного поля вихревых токов, наводимых в объекте контроля. Градуировку, поверку и калибровку таких приборов проводят, как правило, с помощью мер — образцов покрытий, нормированных не только по толщине, но и по другим параметрам [5 – 9]. Однако не всегда имеется возможность изготовить и аттестовать меры или натурные образцы тех или иных типов покрытий. Кроме того, в соответствии с действующими нормативами меры толщины должны испытываться с использованием эталонных средств измерений или с применением референтных методик.

Для измерения толщины гальванических, высокотемпературных защитных покрытий, полученных способами ионно-лучевого (IBAD) и плазменного химического осаждения (PACVD), а также низкофрикционных и защитных алмазоподобных углеродных покрытий широко используют калотест — метод шарового истирания [10 – 12]. Метод активно применяют при исследовании трибологических свойств и износостойкости различных покрытий и поверхностно-модифицированных слоев [13, 14].

Цель работы — оценка параметров точности (погрешности, повторяемости и воспроизводи-

мости) метода шарового истирания при определении толщины покрытия.

Методика и оборудование

Толщину покрытий методом шарового истирания определяли в соответствии с ISO 26423:2009. Схема испытаний приведена на рисунке.

Шар, смоченный абразивной суспензией, в результате вращения формировал на поверхности испытуемого образца сферообразную выемку износа — кратер (или калотту). Испытание завершали, когда глубина кратера превышала толщину покрытия. Толщину определяли по следам износа (внешнему D и внутреннему d диаметрам выемки) и диаметру шара.

Толщину покрытия h для образцов, удовлетворяющих условию плоскостности $r_s > 100r_b$ (r_b , r_s — радиусы шара и кривизны образца), рассчитывали из соотношения

$$h = \sqrt{r_{bm}^2 - \frac{d^2}{4}} - \sqrt{r_{bm}^2 - \frac{D^2}{4}}, \quad (1)$$

где r_{bm} — среднее значение радиуса шара; d , D — значения единичных измерений внутреннего и внешнего диаметров сферообразного кратера.

Для образцов, не удовлетворяющих условию плоскостности, уравнение (1) меняется следующим образом:

$$h = \frac{D^2 - d^2}{8} \left(\frac{1}{r_{bm}} + \frac{1}{r_s} \right). \quad (2)$$

Аттестацию (оценку точности) методики проводили в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009. Использовали следующее оборудование: устройство абразивного шарового истирания «Константа Ш2», цифровой оптический микроскоп «Альтами МВ0670Д» с камерой UCMOS05100KPA, шары класса G 200 (ГОСТ 3722–2014) диаметром D_b 10 и 30 мм. Для калибровки цифрового микро-

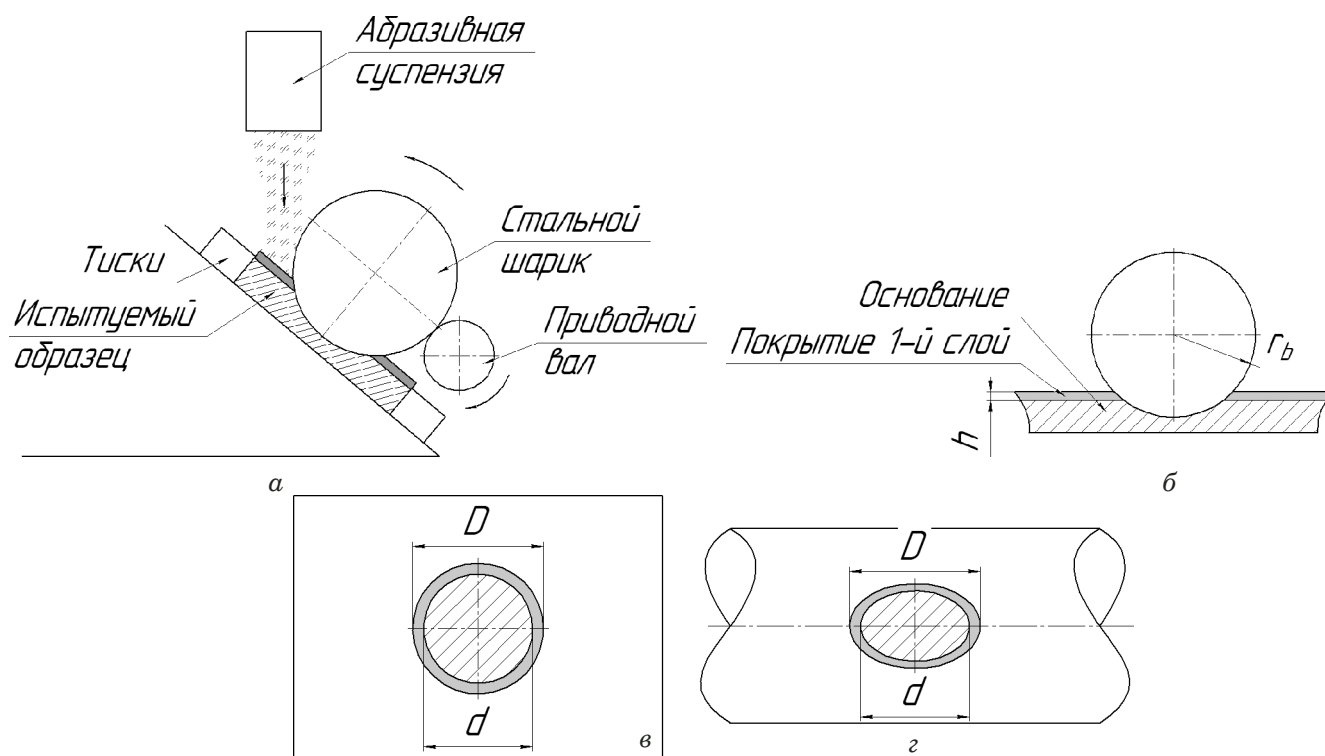


Схема испытания: *a* — общая; *b* — в разрезе; *c, d* — выемки на плоской (или сферической) и цилиндрической поверхностях соответственно (вид сверху)

Scheme of crater grinding procedure: *a* — general; *b* — sectional view of the abrasion process; *c, d* — craters on a flat (or spherical) and cylindrical surfaces (top view)

скопа использовали объект-микрометр ОМО (№ 590-63 в ФГИС «Аршин»). Диаметр шаров контролировали с помощью микрометров Micro-mar 40 EWR (№ 53762-13 в ФГИС «Аршин»). Цифровые изображения обрабатывали с использованием программы Altami Studio.

До начала испытания с помощью микрометра определяли среднее значение диаметра шара (по 10 измерениям). Отклонение разовых измерений от среднего не превышало 5 мкм. Испытание проводили до появления визуального контраста между основанием и покрытием. Размеры выемки находили по цифровому изображению (осуществляли не менее 10 измерений с последующим усреднением). В случае если исследуемый образец не удовлетворял условию плоскостности, радиус кривизны поверхности r_s измеряли или брали из соответствующей документации. По полученным данным толщину покрытия для плоских и цилиндрических образцов рассчитывали по формуле (1), для сферических — по (2). За окончательный результат принимали среднее арифметическое десяти параллельных испытаний (единичных анализов), полученных в условиях повторяемости (ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002).

Обсуждение результатов

Показатели точности оценивали расчетным и экспериментальным способами.

Расчетный метод включал анализ влияния погрешности средств измерений и случайного разброса измеряемых величин на результаты определения толщины покрытия (ГОСТ Р 8.736–2011).

Учитывали следующие источники неисключенной систематической погрешности (НСП): погрешность измерений диаметров ΔD и Δd , связанная с погрешностью оптического микроскопа ΔM ; погрешности измерений радиусов шара Δr_b и образца Δr_s (для сферических образцов). Случайную погрешность (СП) определял разброс значений ΔD_m и Δd_m , связанный с влиянием шероховатости поверхностей покрытия и основания, а также других случайных факторов.

Суммарная погрешность оптического микроскопа ΔM , определяемая разрешающей способностью оптической системы, количеством пикселей цифровой камеры, погрешностью объект-микрометра и случайным разбросом показаний при многократных измерениях длины, составила 10 мкм.

Для оценки составляющих НСП толщины покрытия Δh для образцов, удовлетворяющих условию плоскостности, рассчитывали частные

производные уравнения (1) по каждому параметру:

$$\Delta h(\Delta D_m) = \frac{D_m}{4\sqrt{r_b^2 - D_m^2/4}} \Delta D_m, \quad (3)$$

$$\Delta h(\Delta d_m) = -\frac{d_m^2}{4\sqrt{r_b^2 - d_m^2/4}} \Delta d_m, \quad (4)$$

$$\Delta h(\Delta r_b) = \left[\frac{r_b}{\sqrt{r_b^2 - d_m^2/4}} - \frac{r_b}{\sqrt{r_b^2 - D_m^2/4}} \right] \Delta r_b, \quad (5)$$

где d_m , D_m — средние значения внутреннего и внешнего диаметров сферообразной выемки.

В качестве НСП ΔD_m и Δd_m принимали погрешность микроскопа ΔM , НСП Δr_b — предельное отклонение $\Delta D_{wm} = \pm 60$ мкм для шаров класса G 200 (ГОСТ 3722–2014).

Суммарная методическая погрешность (доверительные границы) при доверительной вероятности 0,95 (ГОСТ Р 8.736–2011) составляет

$$\Delta_{\Pi}(\Delta d_m, \Delta D_m, \Delta r_b) = \pm 1,1(\Delta h^2(\Delta D_m) + \Delta h^2(\Delta d_m) + \Delta h^2(\Delta r_b))^{1/2}. \quad (6)$$

Для образцов, не удовлетворяющих условию плоскостности, составляющие НСП Δh оценивали на основе частных производных уравнения (2):

$$\Delta h(\Delta D_m) = \frac{\partial h(D_m)}{\partial D_m} \Delta D_m = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_s} \right] D_m \Delta D_m, \quad (7)$$

$$\Delta h(\Delta d_m) = -\frac{1}{4} \left[\frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_s} \right] d_m \Delta d_m, \quad (8)$$

$$\Delta h(\Delta r_b) = \frac{1}{8} (-D_m^2 - d_m^2) \frac{1}{r_b^2} \Delta r_b, \quad (9)$$

$$\Delta h(\Delta r_s) = \frac{1}{8} (-D_m^2 - d_m^2) \frac{1}{r_s^2} \Delta r_s. \quad (10)$$

Расчетные абсолютные (Δ_{Π}) и относительные (δ_{Π}) погрешности измерений толщины покрытий

Calculated values of the absolute (Δ_{Π}) and relative (δ_{Π}) errors of measuring coating thickness

D_b , мм	h , мкм	D_m , мм	d_m , мм	Δ_{Π} , мкм	δ_{Π} , %
15	5	0,75	0,50	0,3	6
	20	1,50	1,00	0,7	3,5
	100	3,30	2,20	1,5	1,5
30	5	1,05	0,7	0,2	4
	20	2,10	1,4	0,5	2,5
	100	4,64	3,1	1,0	1

Суммарная методическая погрешность в этом случае (доверительная вероятность 0,95)

$$\Delta_{\Pi}(\Delta d_m, \Delta D_m, \Delta r_b, \Delta r_s) = \pm 1,1(\Delta h^2(\Delta D_m) + \Delta h^2(\Delta d_m) + \Delta h^2(\Delta r_b) + \Delta h^2(\Delta r_s))^{1/2}. \quad (11)$$

В таблице приведены расчетные погрешности результатов измерений толщины покрытий в предположении, что $D/d = 3/2$.

Экспериментальный метод включал оценку повторяемости, воспроизводимости и правильности (ГОСТ Р ИСО 5725).

По данным испытаний определяли следующие показатели: среднее квадратическое отклонение и предел повторяемости результатов параллельных измерений; среднее квадратическое отклонение и предел воспроизводимости; границы интервала, в которых НСП методики находится с вероятностью 0,95; границы интервала, в которых погрешность любого из результатов измерений находится с вероятностью 0,95.

Повторяемость и воспроизводимость методики оценивали в трех лабораториях на соответствующих образцах. Экспериментальные точки располагались в начале, середине и конце диапазона измерений. Данные включали результаты 30 серий и 10 единичных измерений (в рамках каждой серии). Общее число серий между лабораториями распределяли равными долями.

Для оценки правильности использовали образцы, аттестованные с помощью государственного первичного эталона единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-201 (СП — 0,5–1,0, НСП — 0,3–2,0 %). Образцы исследовали с помощью эталонов сравнения (ГЭТ 168-2015), относительная погрешность аттестованного значения составляла 0,15–0,5 %.

Получили следующие значения показателей точности измерений толщины покрытия (доверительная вероятность — 0,95, диапазон измерений — 5–520 мкм), %: повторяемость σ_r (среднеквадратическое отклонение) — 2,8; воспроизводимость σ_R (среднеквадратическое отклонение) — 2,8; правильность $\pm \delta_c$ (границы систематической погрешности) — 5,6; точность $\pm \delta$ (границы погрешности, доверительная вероятность — 0,9) — 6,0.

Отметим, что в случае использования мелкодисперсной суспензии (как и шаров малого диаметра) формируются более ровные границы выемки. Хотя при этом значительно увеличивается время испытания, в процессе истирания следует уменьшать размер частиц в суспензии и финальную полировку проводить самым малым размером алмазов. При расчете толщины покрытия необходимо также учитывать уменьшение диа-

метра шара (повторное его использование исключено). Вместе с тем представляется, что шары больших диаметров малоэффективны вследствие неравномерности частоты вращения двигателя из-за большой массы.

Представленную методику можно применять при аттестации образцов произвольной геометрической формы (например, образцов износостойких покрытий на шаровых элементах запорной трубопроводной арматуры) [15]. Кроме того, согласно требованиям нормативов периодическая аттестация технологического процесса нанесения покрытия должна осуществляться с применением трех независимых методов измерения. Данную методику можно использовать в качестве одного из таких методов. С ее помощью можно также проводить измерения с высокой точностью на изделиях с нестабильными электромагнитными свойствами (на аустенитных нержавеющих сталях и др.).

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что представленная методика определения толщины покрытий методом шарового истирания может использоваться для технологического и выходного контроля широкого спектра покрытий (от лакокрасочных до сверхтвердых) толщиной от единиц до сотен микрометров. Ее можно применять в качестве референтного подхода при аттестации мер и настроечных образцов для различных типов электромагнитных толщиномеров. Преимущество методики — прямые измерения линейных размеров кратера, что минимизирует возможные погрешности, а также возможность испытаний без разрушения деталей и на образцах произвольной формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев С. С., Бабаджанов Л. С., Бабаджанова М. Л. Структура и содержание метрологического обеспечения оценки соответствия характеристик при контроле качества покрытий / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 4. С. 71 – 74.
2. Голубев С. С., Бабаджанов Л. С., Гоголинский К. В., Сясько В. А. Актуальные вопросы метрологического обеспечения контроля качества покрытий / Законодательная и прикладная метрология. 2017. Т. 146. № 1. С. 19 – 23.
3. Бабаджанов Л. С., Бабаджанова М. Л. Метрологическое обеспечение измерений толщины покрытий. Теория и практика. — М.: Издательство стандартов, 2004. — 264 с.
4. Потапов А. И., Сясько В. А. Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий. — СПб: Гуманистика, 2009. — 1100 с.
5. Golubev S. S., Syasko V. A., Smirnova N. I., Gogolinsky K. V. Phase-sensitive eddy-current method of metallic coating thickness measurement. On question of calibration and verification of coating thickness gauges and metallic coating thickness standards / Proc. 55th Annual Conf. of Non-Destructive Testing (NDT). — Nottingham, UK, 2016. P. 166 – 174.

6. Голубев С. С., Смирнова Н. И., Складановская М. И. Обеспечение единства измерений толщины металлических покрытий вихревыми фазовыми толщиномерами при их градуировке и поверке / Измерительная техника. 2017. № 6. С. 25 – 28. DOI: 10.32446/0368-1025it.2017-6-25-28
7. Сясько В. А., Голубев С. С., Смородинский Я. Г. и др. Измерение электромагнитных параметров мер толщины металлических покрытий / Дефектоскопия. 2018. № 10. С. 25 – 36. DOI: 10.1134/S0130308218100044.
8. Усеинов А. С., Гоголинский К. В., Решетов В. Н. Измерение механических свойств сверхтвердых алмазоподобных углеродных покрытий / Известия вузов. Серия: химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 7. С. 51 – 54.
9. Quinones-Salinas M. A., Mercado-Solis R. D. Comparative study of three methods for measuring thickness of PVD hard coatings / International Journal of Surface Science and Engineering. 2015. Vol. 9. N 6. P. 493 – 509. DOI: 10.1504/IJSURFSE.2015.072831.
10. Bomparola R., Caporali S., Lavacchi A., Bardi U. Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: An environmentally friendly alternative to cyanide baths / Surface and Coatings Technology. 2007. Vol. 201. Issue 24. P. 9485 – 9490. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.04.008
11. Černý F., Pitter J., Konvičková S., Jech V. High temperature oxidation protective chromium-based coatings prepared by IBAD and PACVD methods / Surface and Coatings Technology. 2009. Vol. 203. P. 2566 – 2570. DOI: 10.1016/j.measurement.2014.06.002
12. Corbella C., Rubio-Roy M., Bertran E., et al. Low friction and protective diamond-like carbon coatings deposited by asymmetric bipolar pulsed plasma / Diamond & Related Materials. 2009. N 18. P. 1035 – 1038. DOI: 10.1016/j.diamond.2009.01.003
13. Körber F.-J. The role of ion implantation in industrial sputtering processes for tribological applications / Surface and Coatings Technology. 1995. Vol. 74 – 75. P. 168 – 172. DOI: 10.1016/0257-8972(95)08362-6.
14. Rutherford K. L., Hutchings I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems / Surface and Coatings Technology. 1996. Vol. 79. Issue 1 – 3. P. 231 – 239. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02461-1.
15. Рамазанов А. К., Ганеев А. А. Условия эксплуатации и требования к материалам трубопроводной арматуры нефтеперерабатывающей промышленности / Нефтегазовое дело. 2015. № 4. С. 313 – 325. DOI: 10.17122/ogbus-2015-4-313-325.

REFERENCES

1. Golubev S. S., Babadzhano L. S., Babadzhanova M. L. The Structure and Content of Metrological Assurance of Assessing the Conformity of Indicators upon Quality Control of Coatings. / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 4. P. 71 – 74 [in Russian].
2. Golubev S. S., Babadzhano L. S., Gogolinsky K. V., Syasko V. A. Actual problems of metrological assurance of quality control of coatings / Zakonodat. Prikl. Metrol. 2017. Vol. 146. N 1. P. 19 – 23 [in Russian].
3. Babadzhano L. S., Babadzhanova M. L. Metrological support for coating thickness measurements. Theory and practice. — Moscow: Izd. Standartov, 2004. — 264 p. [in Russian].
4. Potapov A. I., Syasko V. A. Non-destructive methods and means of controlling the thickness of coatings and products. — St. Petersburg: Gumanistika, 2009. — 1100 p. [in Russian].
5. Golubev S. S., Syasko V. A., Smirnova N. I., Gogolinsky K. V. Phase-sensitive eddy-current method of metallic coating thickness measurement. On question of calibration and verification of coating thickness gauges and metallic coating thickness standards / Proc. 55th Annual Conf. of Non-Destructive Testing (NDT). — Nottingham, UK, 2016. P. 166 – 174.
6. Golubev S. S., Smirnova N. I., Skladanovskaya M. I. Providing the Uniformity of Measurements of the Thickness of Metallic Coatings by Eddy-Current Phase Thickness Gages During Their Calibration and Verification / Measurement Tech-

- niques. 2017. Vol. 60. N 6. P. 552 – 557. DOI: 10.1007/s11018-017-1233-0.
7. **Syasko, V. A., Golubev, S. S., Smorodinsky Ya. G., et al.** Measurement of Electromagnetic Parameters of Metal-Coating Thickness Measures / *Russ. J. Nondestruct Test.* 2018. Vol. 54. P. 698 – 710. DOI: 10.1134/S1061830918100091.
 8. **Useinov A. S., Gogolinsky K. V., Reshetov V. N.** Measurement of the mechanical properties of superhard diamond-like carbon coatings / *Izv. Vuzov. Ser. Khimiya Khim. Tekhnol.* 2011. Vol. 54. N 7. P. 51 – 54 [in Russian].
 9. **Quinones-Salinas M. A., Mercado-Solis R. D.** Comparative study of three methods for measuring thickness of PVD hard coatings / *International Journal of Surface Science and Engineering.* 2015. Vol. 9. N 6. P. 493 – 509. DOI: 10.1504/IJSURFSE.2015.072831.
 10. **Bomparola R., Caporali S., Lavacchi A., Bardi U.** Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: An environmentally friendly alternative to cyanide baths / *Surface and Coatings Technology.* 2007. Vol. 201. Issue 24. P. 9485 – 9490. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.04.008
 11. **Černý F., Pitter J., Konvičková S., Jech V.** High temperature oxidation protective chromium-based coatings prepared by IBAD and PACVD methods / *Surface and Coatings Technology.* 2009. Vol. 203. P. 2566 – 2570. DOI: 10.1016/j.measurement.2014.06.002
 12. **Corbella C., Rubio-Roy M., Bertran E., et al.** Low friction and protective diamond-like carbon coatings deposited by asymmetric bipolar pulsed plasma / *Diamond & Related Materials.* 2009. N 18. P. 1035 – 1038. DOI: 10.1016/j.diamond.2009.01.003
 13. **Körber F.-J.** The role of ion implantation in industrial sputtering processes for tribological applications / *Surface and Coatings Technology.* 1995. Vol. 74 – 75. P. 168 – 172. DOI: 10.1016/0257-8972(95)08362-6.
 14. **Rutherford K. L., Hutchings I. M.** A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems / *Surface and Coatings Technology.* 1996. Vol. 79. Issue 1 – 3. P. 231 – 239. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02461-1.
 15. **Ramazanov A. K., Ganeev A. A.** Conditions and requirements for materials of pipe fittings refining industry / *Oil and Gas Business.* 2015. N 4. P. 313 – 325. DOI: 10.17122/ogbus-2015-4-313-325 [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-45-54>**ВЕРОЯТНОСТНОЕ МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
РАЗРУШЕНИЙ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
И КОНСТРУКЦИЙ**© **Анатолий Михайлович Лепихин^{1*}, Николай Андреевич Махутов²,
Юрий Иванович Шокин¹**¹ Институт вычислительных технологий СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика М. А. Лаврентьева, 6;
*e-mail: aml@ict.nsc.ru² Институт машиноведения РАН, Россия, 101000, г. Москва, Малый Харитоньевский переулок, 4; e-mail: kei51@mail.ru

*Статья поступила 10 февраля 2020 г. Поступила после доработки 10 февраля 2020 г.
Принята к публикации 20 февраля 2020 г.*

Рассмотрены вероятностные аспекты многомасштабного моделирования разрушений гетерогенных структур. Предложен комбинированный подход к решению задач оценки вероятностей разрушения структурно-неоднородных материалов, сочетающий методы гомогенизации с феноменологическими и численными моделями механики разрушения. Сформулирована модель обобщенной гетерогенной структуры, состоящей из разнородных материалов и областей разных масштабов, содержащих трещины и трещиноподобные дефекты. Связь масштабов осуществляется с использованием кинематических условий и многомасштабного принципа виртуальных сил. Вероятность разрушения сформулирована как условная вероятность последовательных вложенных событий разрушения структур разных масштабов. В качестве основных источников разрушений рассмотрены трещины и трещиноподобные дефекты, распределение которых представляется в виде пуассоновских ансамблей. Критические напряжения в вершинах трещин описываются моделью Вейбулла. Получены аналитические выражения для вероятностей разрушения многомасштабных гетерогенных структур с многоуровневыми предельными состояниями. Для оценки вероятностей разрушения с учетом реальной морфологии гетерогенных структур предложен подход на основе модифицированного метода статистического моделирования Монте-Карло. Особенность предлагаемого метода заключается в использовании трехуровневой схемы разрушения с численным решением задач на микро-, мезо- и макромасштабах. В качестве основных переменных используются обобщенные силы продвижения трещин и сопротивления росту трещин. Размеры трещин рассматриваются как обобщенные координаты. Для снижения размерности задача механики разрушения переформулируется в задачу устойчивости гетерогенной структуры под нагрузкой при вариациях обобщенных координат с анализом виртуальной работы обобщенных сил. Получены выражения для оценки вероятностей разрушения многомасштабных гетерогенных структур модифицированным методом Монте-Карло. Отмечены перспективы решения задач риск-анализа гетерогенных структур с помощью указанных подходов.

Ключевые слова: структурная неоднородность; предельное состояние; трещиноподобные дефекты; многомасштабное моделирование; обобщенные силы; вероятность разрушения; метод Монте-Карло.

**PROBABILISTIC MULTISCALE MODELING OF FRACTURE
IN HETEROGENEOUS MATERIALS AND STRUCTURES**© **Anatoly M. Lepikhin,^{1*} Nikolai A. Makhutov,² Yuri I. Shokin¹**¹ Institute of Computational Technologies SB RAS, 6, Akad. M. A. Lavrentieva prosp., Novosibirsk, 630090, Russia;
*e-mail: aml@ict.nsc.ru² Institute of Mechanical Engineering, RAS, 4, M. Kharitonievsky per., Moscow, 101000, Russia; e-mail: kei51@mail.ru

Received February 10, 2020. Revised February 10, 2020. Accepted February 20, 2020.

The probabilistic aspects of multiscale modeling of the fracture of heterogeneous structures are considered. An approach combining homogenization methods with phenomenological and numerical models of fracture mechanics is proposed to solve the problems of assessing the probabilities of destruction of structurally heterogeneous materials. A model of a generalized heterogeneous structure consisting of heterogeneous materials and regions of different scales containing cracks and crack-like defects is formulated. Linking of scales is carried out using kinematic conditions and multiscale principle of virtual forces. The probability of destruction is formulated as the conditional probability of successive nested fracture events of different scales. Cracks and crack-like defects are considered the main sources of fracture. The distribution of defects is represented in the form of Poisson ensembles. Critical stresses at the tops of cracks are described by the Weibull model. Analytical expressions for the fracture probabilities of multiscale heterogeneous structures with multilevel limit states are obtained. An approach based on a modified Monte Carlo method of statistical modeling is proposed to assess the fracture probabilities taking into account the real morphology of heterogeneous structures. A feature of the proposed method is the use of a three-level fracture scheme with numerical solution of the problems at the micro, meso and macro scales. The main variables are generalized forces of the crack propagation and crack growth resistance. Crack sizes are considered generalized coordinates. To reduce the dimensionality, the problem of fracture mechanics is reformulated into the problem of stability of a heterogeneous structure under load with variations of generalized coordinates and analysis of the virtual work of generalized forces. Expressions for estimating the fracture probabilities using a modified Monte Carlo method for multiscale heterogeneous structures are obtained. The prospects of using the developed approaches to assess the fracture probabilities and address the problems of risk analysis of heterogeneous structures are shown.

Keywords: structural heterogeneity; limit state; crack-like defects; multiscale modeling; generalized forces; fracture probability; Monte Carlo.

Введение

Постоянно растущие требования к конструкциям технических систем обеспечиваются совершенствованием методов проектирования, созданием новых конструкционных материалов и производственных технологий. Характерная особенность современных технологий заключается в том, что свойства материалов формируются непосредственно в процессе изготовления конструкций. Стратегия дальнейшей разработки новых конструкционных материалов и конструкций с радикально улучшенными свойствами состоит в создании композитных гетерогенных материалов и структур с многомасштабной внутренней иерархией. Это обстоятельство существенно усложняет традиционный расчетно-экспериментальный подход к проектированию гетерогенных структур и диктует необходимость разработки новых подходов, основанных на широком использовании методов вычислительного моделирования.

Реализация такого подхода требует решения многоуровневых, многомасштабных задач с нетривиальными механическими и вероятностными аспектами. Механические аспекты заключаются в необходимости описания процессов деформирования и разрушения одновременно на нескольких масштабах времени и размеров. При этом требуется учитывать сложные процессы перераспределения локальных полей напряжений и деформаций, формирования повреждений различных масштабов и иерархические переходы процесса разрушения в гетерогенной структуре. Вероятностные аспекты состоят в том, что про-

цессы разрушения могут реализовываться по различным конкурирующим механизмам, в формировании которых существенную роль играют случайные вариации структурно-механических параметров. Поэтому модели разрушений должны в явном виде содержать вероятностные описания таких переменных и параметров в рассматриваемой иерархии масштабов структуры и времени.

В данной работе рассмотрены некоторые концептуальные положения вероятностного многомасштабного моделирования разрушений гетерогенных структур, основанные на синтезе методов вычислительной механики, механики разрушения и методов теории вероятностей. Под гетерогенной структурой понимается деформируемая среда с периодической, градиентной или стохастической структурой, состоящей из двух и более физически разнородных компонент с высокой механической неоднородностью [1, 2]. К таким структурам можно отнести: композиционные материалы на металлической, керамической и полимерной основе; градиентные материалы; бимодальные, слоистые, гармонические структуры; конструкции из указанных материалов.

Предварительные замечания к разработке моделей и методов вероятностного многомасштабного моделирования разрушений

Многомасштабное моделирование структурно-неоднородных материалов занимает особое место в вычислительной механике. Интенсивное развитие методов математического моделирова-

ния, вычислительных средств и вычислительных технологий приводит к постоянному расширению круга задач, решаемых методами вычислительной механики. К числу таких задач относятся вычислительное проектирование новых конструкционных материалов и оптимальное проектирование конструкций, исследование процессов деформирования и разрушения сложных иерархических структур, создание цифровых двойников изделий и систем виртуальных испытаний изделий в штатных и аварийных режимах эксплуатации и многое другое.

Создание все более сложных структурно-неоднородных материалов ставит новые задачи многомасштабного моделирования. Наиболее сложным вопросом такого моделирования является оценка роли внутренней структуры в инициации и развитии повреждений под действием технологических и эксплуатационных нагрузок. Не менее сложным аспектом является учет трещиноподобных дефектов структуры, приводящих к эффектам локальной концентрации напряжений и инициации разрушений. Особую сложность представляет анализ множества событий на разных масштабах структуры материала.

С учетом указанных обстоятельств в современной постановке задача многомасштабного моделирования разрушений заключается в переходе от классического феноменологического рассмотрения разрушений на макроуровне к многомасштабному анализу и моделированию процессов зарождения и развития повреждений в структурно-неоднородной среде. Повреждения материалов в большинстве случаев связаны с образованием неоднородностей в виде слабых и сильных разрывов. К слабым относятся разрывы производных поля перемещений — деформаций. Они возникают при локализации пластических деформаций в виде полос скольжения, а также на границах раздела компонент с существенно различными свойствами. Сильные разрывы представляют собой скачки в поле перемещений в зоне трещин. Моделирование механики разрывов является сложной задачей, поскольку уравнения равновесия в частных производных, используемые при решении краевых задач, не совместимы с разрывами. Некоторые смягчения сложностей можно получить при переходе к интегро-дифференциальным уравнениям равновесия. Однако и в этом случае разрывы не являются естественной частью решения.

Наличие разрывов накладывает существенные ограничения на применение классических методов многомасштабной гомогенизации к моделированию разрушений. В частности, основными условиями применимости процедуры гомогенизации являются периодичность рассматриваемой структуры и возможность использования

концепции репрезентативного объемного элемента (Representative volume element, RVE), основанного на классическом принципе Хилла – Мандела [3, 4]. При наличии разрывов оба условия могут нарушаться. Кроме того, накопление и развитие повреждений в микроструктуре материала приводят к нарушению условий стохастической однородности RVE и невозможности использования периодических граничных условий [5, 6].

Нелинейность поведения материала, которая имеет место при повреждениях структуры, приводит к тому, что процессы на мезомасштабе становятся зависимыми от макромасштаба. В таких условиях для каждой рассматриваемой точки макромасштаба необходимо сопоставлять RVE на всех нижележащих мезоуровнях, что приводит к трудоемкому вычислительному моделированию.

В вычислительном аспекте моделирование механики разрывов является сложной задачей, поскольку уравнения равновесия в частных производных, используемые при решении краевых задач, не совместимы с разрывами. Некоторые сложности можно смягчить при переходе к интегро-дифференциальным уравнениям равновесия. Однако и в этом случае разрывы не являются естественной частью решения. Поэтому они вводятся с использованием некоторого априорного механизма или в форме трещины как внутренней границы области с пренебрежимо малым объемом. В любом случае положение разрыва должно быть задано заранее в модели материала. Например, при использовании метода конечных элементов разрывы должны задаваться во время генерации сетки. Помимо этого, модель необходимо дополнить внешним критерием, определяющим условия увеличения разрыва во времени. Указанные обстоятельства накладывают существенные ограничения на аналитические модели и методы многомасштабного моделирования разрушений.

Другими проблемами многомасштабного моделирования являются большая размерность рассматриваемых параметрических пространств и большая вариативность расчетных ситуаций. Размерности параметрических пространств, определяющих структуру, физические и механические свойства материалов, силовые нагрузки и воздействия, поля напряжений и деформаций, химические воздействия внешней среды и пр. могут быть многопорядковыми. Наборы расчетных ситуаций, требуемые для достоверной оценки работоспособности гетерогенных структур в заданных условиях, могут составлять тысячи и десятки тысяч вариантов. В итоге получаются сложноразрешимые вычислительные задачи.

Принимая во внимание указанные обстоятельства, можно констатировать, что для много-

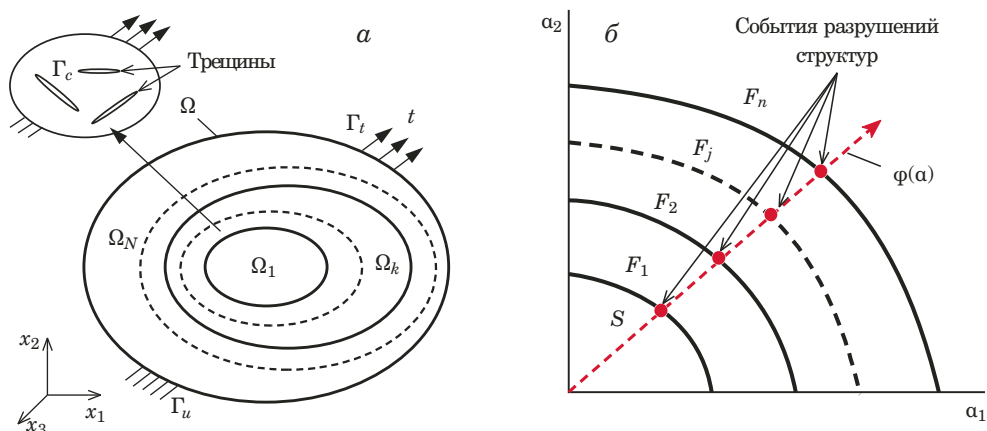


Рис. 1. Схемы многомасштабной гетерогенной структуры (а) и событий разрушения (б)

Fig. 1. Schemes of multiscale heterogeneous structure (a) and destruction events (b)

масштабного моделирования деформирования и разрушения гетерогенных структур необходим комбинированный подход, сочетающий методы гомогенизации со специальным мелкомасштабным моделированием отдельных высоконагруженных областей гетерогенных структур с использованием стохастического представительского объемного элемента. Свойства материала и процессы повреждения на микроуровне следует рассматривать с применением методов гомогенизации, а повреждения на мезо- и макроуровне — с использованием методов локального моделирования. Для снижения размерности задачи в таком комбинированном подходе можно использовать феноменологические модели, параметры которых определяются в результате многомасштабного вычислительного моделирования.

Модель многомасштабной гетерогенной структуры

В соответствии с изложенным выше представим многомасштабную гетерогенную структуру как пространственно-временную область $\Omega \times t$, $t \in T$, с непересекающимися подобластями Ω_i , $i = 1, N$, такими, что $\Omega_1 \supset \Omega_2 \supset \dots \supset \Omega_N$ (рис. 1, а). Параметр t является квазиперемennой, отражающей факт изменения напряжений, структуры и механических свойств во времени. Каждая из указанных подобластей имеет характерный масштаб структуры M такой, что $M_1 \ll \dots \ll M_i \ll \dots \ll M_n$. Далее будем полагать, что связь масштабов осуществляется с использованием [7]: принципа кинематической допустимости, предполагающего, что кинематические переменные рассматриваемых масштабов являются связанными величинами; принципа математической дуальности, устанавливающего, что обобщенные силы и напряжения на рассматриваемых масштабах определяются в дуальности с кинематическими пере-

менными на этих масштабах; многомасштабного принципа виртуальных сил, определяющего условия равновесия локальных объемов с учетом наличия трещин.

Границы Γ_Ω каждой подобласти Ω_i включают части Γ_u и Γ_t , на которых заданы соответствующие граничные усилия и перемещения. Полагая, что каждая подобласть может содержать трещины и трещиноподобные дефекты различных типов, размеров и пространственной ориентации.

Состояние структуры на каждом масштабе можно определить компонентами перемещений $u(r)$, напряжений $\sigma_{ij}(r)$ и деформаций $\varepsilon_{ij}(r)$, где r — вектор пространственных координат, $r \in \Omega$. Компоненты напряжений и деформаций на каждом масштабе связаны уравнениями состояния $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$, где C_{ijkl} — тензор модулей упругости. Средние компоненты напряжений и деформаций для каждой подобласти Ω_i можно найти из решения краевой задачи

$$\begin{aligned} \sigma_{ij,j} + b_i &= 0 \text{ в } \Omega, \\ \varepsilon_{ij} &= \nabla^s u_i \text{ в } \Omega, \\ u_i &= \bar{u}_i \text{ на } \Gamma_u, \\ \sigma_{ij}n_j &= t_i \text{ на } \Gamma_t \end{aligned} \quad (1)$$

с использованием схем гомогенизации

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{1}{V_{RVE}} \int_{V_{RVE}} \sigma_{ij} dV, \quad \bar{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{V_{RVE}} \int_{V_{RVE}} \varepsilon_{ij} dV, \quad (2)$$

$$\bar{\sigma}_{ij} = C_{ijkl}^{eff} \bar{\varepsilon}_{kl}. \quad (3)$$

Локальные компоненты напряжений и деформаций находятся из решения краевой задачи для тела с трещинами:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij,j} + b_i &= 0 \text{ в } \Omega, \\ \varepsilon_{ij} &= \nabla^s u_i \text{ в } \Omega, \\ u_i &= \bar{u}_i \text{ на } \Gamma_u, \\ \sigma_{ij} n_j &= t_i \text{ на } \Gamma_t, \\ -n_i \sigma_{ij} n_j &= p_{nn} \text{ на } \Gamma_c, \\ -s_i \sigma_{ij} n_j &= p_{sn} \text{ на } \Gamma_c,\end{aligned}\quad (4)$$

где b_i — внешние силы; ∇^s — симметричный градиент; p_{nn} , p_{sn} — локальные усилия на поверхности Γ_c трещин; t_i , $\bar{u}_i$ — граничные силы и перемещения; n_i , s_i — единичные векторы.

В общем случае разрушение многомасштабной иерархической структуры Ω , характеризуемое уравнениями (1) – (4), заключается в последовательности событий $F_1 \supset F_2 \supset \dots \supset F_i \supset \dots \supset F_n$, так что $F_n = \cap F_i$ (рис. 1, б). Каждое из этих событий определяется соответствующими условиями предельного состояния Φ_i на рассматриваемых масштабах M_i и t_i с заданными критериями разрушения C_f :

$$\Phi_i(t) = \{M_i, t | \sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}, C_f\} = 0. \quad (5)$$

Многомасштабная вероятностная модель разрушений

Для рассмотренной модели многомасштабной иерархической структуры Ω вероятность разрушения $P_f(\Omega)$ можно сформулировать как условную вероятность реализации последовательных вложенных событий разрушения $F_1 \supset F_2 \supset \dots \supset F_i \supset \dots \supset F_n$:

$$\begin{aligned}P_f(\Omega) &= P(F_n) = P\left(\bigcap_{i=1}^n F_n\right) = \\ &= P\left\{\left(F_n | \bigcap_{i=1}^{n-1} F_i\right) P\left(\bigcap_{i=1}^{n-1} F_i\right)\right\} = P(F_1) \prod_{i=2}^n P(F_{i+1} | F_i). \quad (6)\end{aligned}$$

Для решения уравнения (6) требуются дополнительные допущения, определяющие вид событий F_i . В рамках данной работы полагается, что основным источником разрушений являются трещины и трещиноподобные дефекты. Принимается, что эти дефекты представляют собой статистические ансамбли — массивы дефектов случайных размеров масштаба M_i и случайной ориентации в любой заданной области Ω_i . С учетом статистических данных неразрушающего контроля

[8] вполне обоснованно можно принять, что указанные статистические ансамбли являются пуассоновскими:

$$P(k, \Omega) = \frac{\Lambda^k}{k!} \exp\{-\Lambda\}. \quad (7)$$

В общем случае $\Lambda = \Omega \times \mu$, где Λ — математическое ожидание числа дефектов, μ — плотность числа дефектов в единице объема.

Основываясь на результатах исследований механики разрушения, вполне справедливо полагать, что дефекты образуются и активируются при случайных уровнях напряжений $\sigma(r, t)$, $r \in \Omega$, $t \in T$, а само разрушение связано с достижением одним или несколькими дефектами некоторых критических размеров $\alpha\{\sigma(r, t)\} = \alpha_c$ [9]. С учетом случайных факторов примем допущение, что критические напряжения в вершине трещины описываются моделью Вейбулла. При этих допущениях плотность числа критических дефектов μ_c можно связать с плотностью дефектов всех размеров μ и уровнем напряжений следующим соотношением:

$$\mu_c(\sigma) = \begin{cases} 0, & \sigma(r, t) \leq \sigma_{th} \\ \mu \left(\frac{\sigma(r, t)}{\sigma_u} \right)^m, & \sigma(r, t) > \sigma_{th}, \end{cases} \quad (8)$$

где m , σ_u — статистические параметры модели Вейбулла; σ_{th} — напряжения, при достижении которых образуются зародыши трещин.

Учитывая (7) и (8), вероятность разрушения P_i на любом иерархическом уровне Ω_i запишем как вероятность наличия в структуре M_i хотя бы одной трещины критических размеров:

$$\begin{aligned}P_i(k \geq 1, \Omega_i) &= 1 - P(k = 0, \Omega_i) = \\ &= 1 - \exp\left\{-\int_{\Omega_i} \mu_c(\sigma) d\Omega_i\right\}.\end{aligned} \quad (9)$$

Вероятность разрушения для многомасштабной структуры $M \times T$ будет выглядеть следующим образом:

$$P_f(M, T) = 1 - \prod_{(M, T) \in \Omega} P_i. \quad (10)$$

В общем случае введенная выше плотность критических дефектов является непрерывной функцией времени $\mu_c(r, t)$. С учетом этого элементарную вероятность P_i можно представить как

$$P_i = P(r, t) = \exp\left\{-\frac{\partial \mu_c(r, t)}{\partial t} dM dt\right\}. \quad (11)$$

После соответствующих подстановки (11) в формулу (10) с учетом (9) и преобразований полу-

чим следующее выражение для определения вероятностей разрушения многомасштабной структуры:

$$P_f(M, T) = 1 - \prod_{M \in \Omega} \exp \left\{ - \iint_{(M, T) \in \Omega} \frac{\partial \mu_c(x, t)}{\partial t} dM dt \right\}. \quad (12)$$

Примем во внимание, что поверхностные и внутренние дефекты имеют разные опасности с точки зрения механики разрушения. Поэтому вместо плотности $\mu_c(x, t)$ можно записать две компоненты: объемную μ_c^V и поверхностную μ_c^S . С учетом этого вместо (9) получим

$$P_f(M, T) = 1 - \prod_{M \in \Omega} \exp \left\{ - \int_V \int_T \frac{\partial \mu_c^V(x, t)}{\partial t} dV dt - \int_S \int_T \frac{\partial \mu_c^S(x, t)}{\partial t} dS dt \right\}. \quad (13)$$

Следует отметить, что в представленных выше соотношениях статистические параметры μ , m , σ_u , σ_{th} определяются для каждого масштабного уровня. Поэтому плотности μ_c , μ_c^V и μ_c^S являются характеристиками конкретного масштабного уровня.

Ключевым элементом вычисления вероятностей разрушения по формулам (12) и (13) является плотность дефектов критических размеров (8). Она содержит четыре неопределенные компоненты: плотность трещиноподобных дефектов и трещин μ , напряжения $\sigma(r, t)$ и статистические параметры m и σ_u . Оценку параметра μ можно получить по результатам неразрушающего контроля гетерогенных структур. Особые возможности в данном направлении дает акустико-эмиссионный контроль [10, 11]. Параметры m и σ_u находят экспериментально по результатам статистических испытаний образцов гетерогенных структур разных масштабов. Напряжения $\sigma(r, t)$ в области трещины в большинстве случаев можно получить только численными методами. Принимая во внимание произвольную пространственную ориентацию трещин, множество их форм и размеров, сложность взаимодействия структур разных масштабов, а также возможность взаимодействия трещин, данную задачу решить крайне сложно [12]. Без существенной потери точности результата во многих случаях можно использовать простой критерий максимального напряжения, которое действует в рассматриваемом объеме материала Ω_i , $\sigma(r, t) = \max_{\Omega_i} \sigma(t)$.

Представленная выше многомасштабная вероятностная модель требует определенной корректировки для моделирования разрушения на макроуровне. Для макромасштаба остается справедливой гипотеза пуассоновских ансамблей де-

фектов и трещин [8]. В то же время разрушающие напряжения оцениваются с использованием силовых, деформационных или энергетических критериев механики разрушения [9]. С учетом этого параметр $\mu_c(r, t)$ можно представить в следующем виде:

$$\mu_c(K, t) = \mu \left(\frac{K_i(t)}{K_u} \right)^\beta, \quad i = 1, 2, 3 \quad (14)$$

или

$$\mu_c(J, t) = \mu \left(\frac{J(t)}{J_u} \right)^\beta, \quad (15)$$

где K_i — коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины; J — интеграл Черепанова – Райса; K_u , J_u , β — статистические параметры распределений трещиностойкости гомогенизированного материала гетерогенной структуры.

В результате решения задач (12) и (13) с учетом (14) и (15) можно получать обобщенные оценки вероятностей разрушения многомасштабных гетерогенных структур.

Вероятностное многомасштабное моделирование методом Монте-Карло

Изложенный подход не позволяет учесть реальную морфологию многомасштабной структуры материала, расположение и форму трещиноподобных дефектов, сложное нелинейное поведение материала, кинематические взаимосвязи разных масштабов и ряд других особенностей реальных конструкций. Для оценок вероятностей разрушения с учетом отмеченных факторов необходимо использовать методы вычислительного статистического моделирования на основе многомасштабных стохастических методов конечных элементов [13, 14].

Не вдаваясь в подробности указанных методов, отметим, что одной из основных проблем их применения к многомасштабным гетерогенным структурам является высокая размерность конечно-элементной задачи и необходимость ее N -кратного решения со статистически изменяющимися переменными. В связи с этим в литературных источниках обычно рассматривают двухуровневые модели гетерогенных структур — с микро- и макромасштабами. Предпочтительны, но и более трудоемки — трехуровневые задачи с анализом микро-, мезо- и макромасштабов структуры (рис. 2).

Укажем некоторые направления эффективного вычислительного статистического решения задачи оценки вероятностей разрушения гетерогенных структур на основе трехуровневой моде-

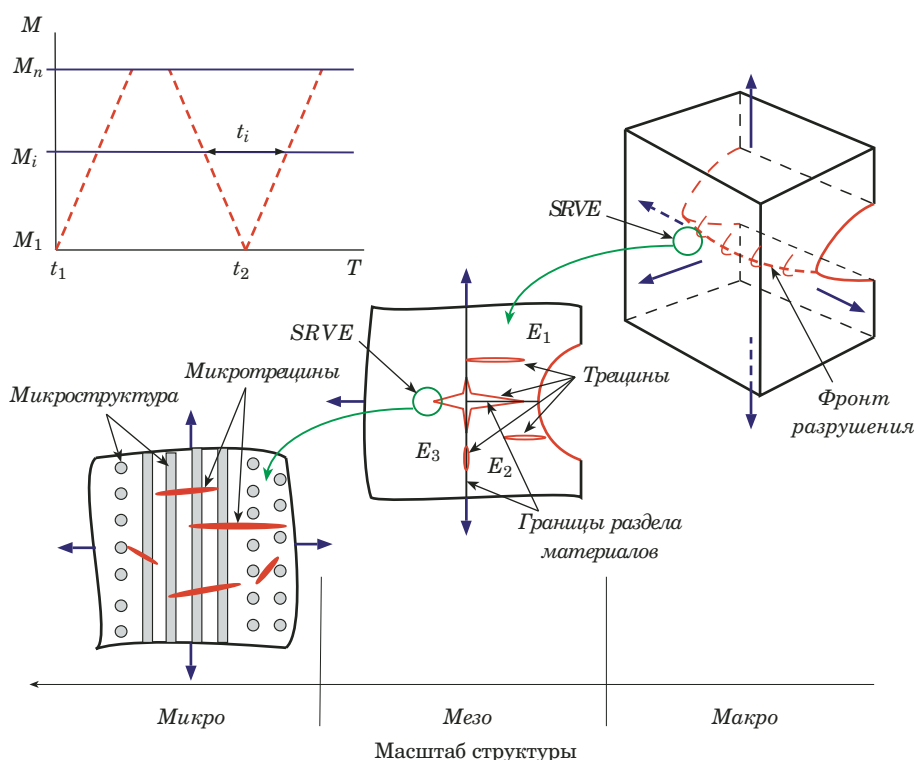


Рис. 2. Трехуровневая схема моделирования разрушений

Fig. 2. Three-level scheme of fracture simulation

ли. Использование локальных критериев механики разрушения в такой модели со статистическими ансамблями трещин неизбежно сопряжено с решением вычислительных задач очень большой размерности. Одним из направлений снижения размерности можно считать переход к нелокальным критериям разрушения, основанным на вариационных энергетических принципах механики разрушения [9]. Развитие этого направления [15] снимает некоторые ограничения на допустимые механизмы роста трещин, существенно расширяя круг прикладных задач механики разрушения. Особенность таких задач заключается в том, что в них определяются условия устойчивости трещин под нагрузкой, а не условия разрушения (достижения трещинами критических размеров). Однако в контексте вероятностного анализа это не приводит к существенному отличию результатов.

Принимая во внимание изложенное, в качестве основных переменных предпочтительнее применять обобщенные силы продвижения трещин G и сопротивления развитию трещин G_c , а также результирующие обобщенные силы $\bar{G} = G - G_c$. В качестве обобщенных координат целесообразно использовать размеры трещин $l = \{l_j, j = 1, m\}$. С учетом этого задачу разрушения можно переформулировать в задачу устойчивости структур M_i при вариациях обобщенных

координат l с анализом квадратичной формы виртуальной работы

$$\delta^2 A = \sum_i \sum_j \frac{\partial \tilde{G}_i}{\partial l_i \partial l_j} \delta l_i \delta l_j \geq 0. \quad (16)$$

Следует отметить, что силы сопротивления росту трещин на каждом масштабном уровне в данной схеме определяются с использованием метода гомогенизации:

$$G_c = \frac{1}{\Omega_i} \int_{\Omega_i} G_{ci} d\Omega. \quad (17)$$

Для снижения числа реализаций модели в процедуре статистических испытаний наиболее перспективным можно считать модифицированный метод Монте-Карло с выборкой по важности, широко используемый при решении задач теории надежности [16]. Этот метод дает более частые выборки из области, где некоторая плотность выборки важности $h(\alpha)$ для случайных переменных α достигает максимальных значений. С учетом этого статистическая оценка вероятностей разрушения определяется по формуле

$$P_f = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N l(\alpha_i) \frac{f(\alpha_i)}{h(\alpha_i)}. \quad (18)$$

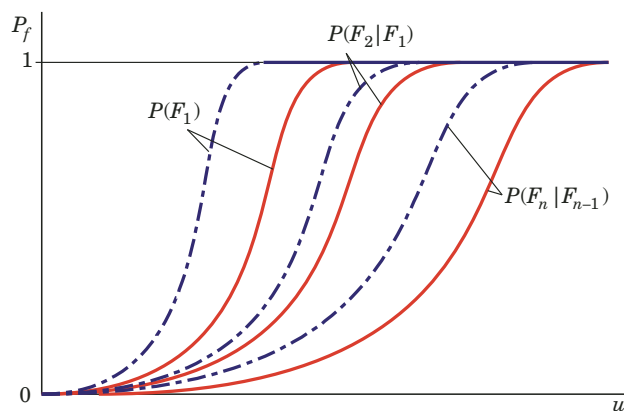


Рис. 3. Условные функции вероятностей разрушения многомасштабной структуры

Fig. 3. Conditional functions of the fracture probability of a multiscale structure

Укажем еще одно эффективное направление уменьшения числа испытаний. Поскольку в рассматриваемом случае параметрическая область разрушений F разделена на подобласти F_i , для снижения числа случайных реализаций N численной конечно-элементной модели можно использовать идеи метода марковских цепей Монте-Карло [17]. С учетом этого и формулы (18) для задачи разрушения гетерогенной структуры с множеством предельных состояний можно получить следующее выражение для статистической оценки вероятностей многомасштабного разрушения:

$$P_f(\Omega) = \frac{1}{N_1} \sum_{k=1}^{N_1} I_{F_1} \{\alpha_k^{(1)}\} \prod_{i=1}^{m-1} \frac{1}{N_i} \prod_{k=1}^{N_i} I_{F_i} \{\alpha_k^{(i)}\}, \quad (19)$$

где индикаторная функция

$$I_{F_1} = \begin{cases} 1, & \alpha_k^{(1)} \in F_1 \\ 0, & \alpha_k^{(1)} \notin F_1 \end{cases}, \quad I_{F_i} = \begin{cases} 1, & \alpha_k^{(i)} \in F_i \\ 0, & \alpha_k^{(i)} \notin F_i \end{cases}.$$

Общая схема решения задачи на этой основе заключается в вычислении статистических параметров компонент напряжений и деформаций — средних значений $\bar{\sigma}_{ij}$, $\bar{\varepsilon}_{ij}$, средних квадратических отклонений $\tilde{\sigma}_{ij}$, $\tilde{\varepsilon}_{ij}$, функций распределения вероятностей $f(\sigma_{ij})$, $f(\varepsilon_{ij})$ для рассматриваемых масштабов $M_i \in \Omega$ и $t_i \in T$ при заданных вариациях нагрузок, размеров и числа дефектов, а также характеристик механических свойств. Полагается, что каждый структурный масштаб может содержать пуассоновские ансамбли трещин и трещиноподобных дефектов со случайными размерами $l = \{l_i, i = 1, n\}$ из допустимого множества размеров $L = [L_{\min}, L_{\max}]$. Далее определяют обобщенные силы G и G_c и проводят проверку условия (16). Если условие устойчивости не вы-

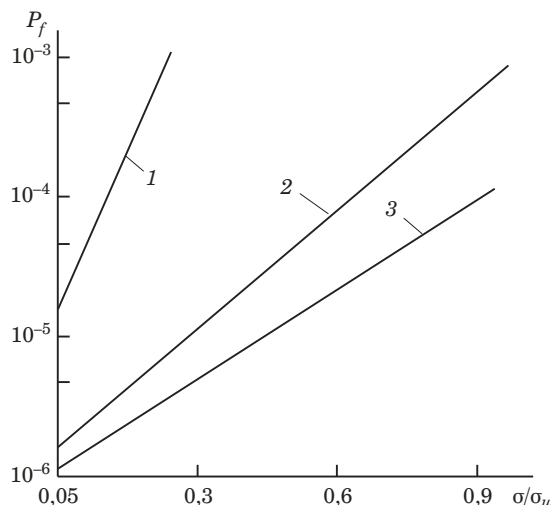


Рис. 4. Функции распределения вероятностей разрушения многомасштабной гетерогенной структуры (1 — микромасштаб; 2 — мезомасштаб; 3 — макромасштаб)

Fig. 4. The probability distribution functions of the fracture of a multiscale heterogeneous structure (1 — microscale; 2 — mesoscale; 3 — macroscale)

полняется, то индикаторную функцию в формуле (19) увеличивают на единицу.

Алгоритм решения задачи включает следующие этапы:

- 1) определение набора случайных и детерминированных переменных α ;
- 2) задание функций плотностей распределения вероятностей случайных переменных $f(\alpha)$;
- 3) преобразование случайных переменных в стандартизированные нормально распределенные переменные;
- 4) создание набора случайных переменных с использованием генераторов случайных чисел;
- 5) получение численного решения краевых задач для набора случайных переменных;
- 6) задание плотностей выборки важности $h(\alpha)$;
- 7) определение обобщенных сил G и G_c , проверка условия (16);
- 8) N -кратное повторение пп. 4 – 7;
- 9) оценка вероятностей разрушения по формуле (19).

Таким образом, используя изложенные методы вероятностного многомасштабного моделирования, можно получить семейство функций распределения вероятностей разрушения, соответствующих как отдельным иерархическим уровням, так и гетерогенной структуре в целом (рис. 3). Следует обратить внимание, что даже при высоких вероятностях разрушений на микроуровне для гетерогенной структуры в целом может иметь место относительно низкая вероятность разрушения за счет «запасов живучести» структуры.

В качестве иллюстрации на рис. 4 представлены результаты расчета вероятностей разрушения гетерогенной структуры (с использованием трехуровневой модели) по формуле (12) с учетом (8). Расчет выполнен при следующих значениях параметров: плотности числа трещин $\mu_1 = 10$, $\mu_2 = 5$, $\mu_3 = 1$; параметры модели Вейбулла $\sigma_{1u} = 1100$ МПа, $\sigma_{2u} = 850$ МПа, $\sigma_{3u} = 640$ МПа, $m = 5$.

Заключение

Рассмотрены основные аспекты проблемы многомасштабного моделирования разрушений композиционных материалов и конструкций как многомасштабных гетерогенных структур. Сформулирован комбинированный подход к решению задач оценки вероятностей иерархического многомасштабного разрушения, сочетающий методы гомогенизации с феноменологическими и численными моделями механики разрушения. Предложена модель обобщенной гетерогенной структуры, состоящей из разнородных материалов и областей разных масштабов, содержащих трещиноподобные дефекты. Вероятность разрушения сформулирована как условная вероятность последовательных вложенных событий разрушения структур разных масштабов.

Получены аналитические выражения для вероятностей разрушения многомасштабных гетерогенных структур с многоуровневыми предельными состояниями. Для оценки вероятностей разрушения с учетом реальной морфологии гетерогенных структур предложен подход на основе модифицированного метода статистического моделирования Монте-Карло. В качестве основных переменных выступают обобщенные силы продвижения трещин и сопротивления росту трещин. Размеры трещин рассматриваются как обобщенные координаты. Для снижения размерности задача вычислительной механики разрушения переформулируется в задачу устойчивости гетерогенной структуры под нагрузкой при вариациях обобщенных координат с анализом виртуальной работы обобщенных сил. Получены выражения для оценки вероятностей разрушения модифицированным методом Монте-Карло для многомасштабных гетерогенных структур.

Развитие предлагаемого подхода может служить основой для решения актуальных задач риск-анализа гетерогенных структур, включая как прямые задачи оценки вероятностей разрушения при заданных нагрузках и свойствах материалов, так и обратные задачи оптимизации структуры гетерогенных материалов с выбором таких микро-, мезо- и макроструктур, которые дают наименьшие вероятности разрушений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wu X., Zhu Y.** Heterogeneous materials: a new class of materials with unprecedented mechanical properties / *Mater. Res. Lett.* 2017. Vol. 5. N 8. P 527 – 532.
2. **Datta S., Davin J. P.** Computational approaches to materials design: Theoretical and practical aspects. USA, Engineering Science Reference. — IGI Global, 2016. — 475 p.
3. **Hashin Z., Shtrickman S.** On some Variational Principles in Anisotropic and non-homogeneous Elasticity / *J. Mech. Phys. Solids.* 1962. Vol. 10. P 335 – 342.
4. Multiscale modeling of heterogeneous materials: From microstructure to macro-scale properties / Under edition O. Cazacu. — Wiley online library, 2008. — 368 p.
5. **Oliver J., Huespe A. E.** Continuum approach to material failure in strong discontinuity settings / *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 2004. Vol. 193. P 3195 – 3220.
6. **Nguyen V. P., Lloberas-Valls O., Stroeve M., Sluys L. J.** Computational homogenization for multiscale crack modelling: Implementational and computational aspects / *Int. Journal Numer. Meth. Engrg.* 2000(00). P 1 – 6.
7. **Taroco E., Blanco J., Feijoo R.** Introduction to the variational formulation in mechanics: Fundamentals and applications. — John Wiley & Sons, 2020. — 588 p.
8. **Лепихин А. М., Махутов Н. А., Москвичев В. В., Черняев А. П.** Вероятностный риск-анализ конструкций технических систем. — Новосибирск: Наука, 2003. — 174 с.
9. **Партон В. З., Морозов Е. М.** Механика упругопластического разрушения. — М.: Наука, 1985. — 504 с.
10. **Лепихин А. М., Москвичев В. В., Черняев А. П.** Акустико-эмиссионный контроль деформирования и разрушения металлокомпозитных баков высокого давления / *Прикладная механика и техническая физика.* 2018. Т. 59. № 3. С. 145 – 154. DOI: 10.15372/PMTF20180316.
11. **Матвиенко Ю. Г., Васильев И. Е., Чернов Д. В.** Исследование кинетики разрушения однонаправленного ламината с применением акустической эмиссии и видеорегистрации / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85. № 11. С. 45 – 61. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-11-45-61.
12. **Лепихин А. М., Москвичев В. В., Буров А. Е. и др.** Экспериментальные исследования прочности и ресурса металлокомпозитных баков высокого давления / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85. № 1. Ч. 1. С. 49 – 56. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-1-49-56.
13. **Stefanou G.** The stochastic finite element method: Past, present and future / *Comp. Methods Appl. Mech. Engrg.* 2009. Vol. 198. P 1031 – 1051.
14. **Zhou X.-Y., Gosling P. D., Ullah Z., Kaczmarezyk L., Pearce C. J.** Stochastic multi-scale finite element-based reliability analysis for laminated composite structures / *Applied mathematical modelling.* 2017. Vol. 45. P 457 – 473.
15. **Bourdin B., Francfort G. A.** The variational approach to fracture / *Journ. Elasticity.* 2008. Vol. 91. P 5 – 148.
16. **Shayanfar M. A., Barkhordari M. A., Roudak M. A.** An adaptive importance sampling-based algorithm using the first order method for structural reliability / *Int. J. Optim. Civil Eng.* 2017. Vol. 7. N 1. P 93 – 107.
17. **Au S. K., Beck J. L.** Estimation of small failure probabilities in high dimensions by subset simulation / *Probabilistic Engineering Mechanics.* 2001. Vol. 16. P 263 – 277.

REFERENCES

1. **Wu X., Zhu Y.** Heterogeneous materials: a new class of materials with unprecedented mechanical properties / *Mater. Res. Lett.* 2017. Vol. 5. N 8. P 527 – 532.
2. **Datta S., Davin J. P.** Computational approaches to materials design: Theoretical and practical aspects. USA, Engineering Science Reference. — IGI Global, 2016. — 475 p.
3. **Hashin Z., Shtrickman S.** On some Variational Principles in Anisotropic and non-homogeneous Elasticity / *J. Mech. Phys. Solids.* 1962. Vol. 10. P 335 – 342.

4. Multiscale modeling of heterogeneous materials: From micro-structure to macro-scale properties / Under edition O. Caza-ku. — Willey online library, 2008. — 368 p.
5. **Oliver J., Huespe A. E.** Continuum approach to material failure in strong discontinuity settings / *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 2004. Vol. 193. P. 3195 – 3220.
6. **Nguyen V. P., Lloberas-Valls O., Stroeve M., Sluys L. J.** Computational homogenization for multiscale crack modelling: Implementational and computational aspects / *Int. Journal Numer. Meth. Engng.* 2000(00). P. 1 – 6.
7. **Taroco E., Blanco J., Feijoo R.** Introduction to the variational formulation in mechanics: Fundamentals and applications. — John Wiley & Sons, 2020. — 588 p.
8. **Lepikhin A. M., Makhutov N. A., Moskvichev V. V., Chernyaev A. P.** Probabilistic risk analysis of technical system designs. — Novosibirsk: Nauka, 2003. — 174 p. [in Russian].
9. **Parton V. Z., Morozov E. M.** Elastic-plastic fracture mechanics. — Moscow: Nauka, 1985. — 504 p. [in Russian].
10. **Lepikhin A. M., Moskvichev V. V., Chernyaev A. P.** Acoustic-emission control of the deformation and fracture of high-pressure metal-composite tanks / *Journal of applied mechanics and technical physics.* 2018. Vol. 5. Issue 3. P. 511 – 518. DOI: 10.15372/PMTF20180316.
11. **Matvienko Yu. G., Vasiliev I. E., Chernov D. V.** Study of fracture kinetics of unidirectional laminate using acoustic emission and video recording / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 11. P. 45 – 61. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-11-45-61 [in Russian].
12. **Lepikhin A. M., Moskvichev V. V., Burov A. E., et al.** Experimental study of the strength and resource of metal-composite high-pressure tanks / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 1. Part 1. P. 49 – 56. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-49-56 [in Russian].
13. **Stefanou G.** The stochastic finite element method: Past, present and future / *Comp. Methods Appl. Mech. Engrg.* 2009. Vol. 198. P. 1031 – 1051.
14. **Zhou X.-Y., Gosling P. D., Ullah Z., Kaczmarczyk L., Pearce C. J.** Stochastic multi-scale finite element-based reliability analysis for laminated composite structures / *Applied mathematical modelling.* 2017. Vol. 45. P. 457 – 473.
15. **Bourdin B., Francfort G. A.** The variational approach to fracture / *Journ. Elasticity.* 2008. Vol. 91. P. 5 – 148.
16. **Shayanfar M. A., Barkhordari M. A., Roudak M. A.** An adaptive importance sampling-based algorithm using the first order method for structural reliability / *Int. J. Optim. Civil Eng.* 2017. Vol. 7. N 1. P. 93 – 107.
17. **Au S. K., Beck J. L.** Estimation of small failure probabilities in high dimensions by subset simulation / *Probabilistic Engineering Mechanics.* 2001. Vol. 16. P. 263 – 277.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-55-58>

ОДНООБРАЗЦОВЫЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТА БАУШИНГЕРА

© Александр Дмитриевич Хван¹, Дмитрий Владимирович Хван²,
Алексей Алексеевич Воропаев^{2*}

¹ Воронежский государственный университет, Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1; e-mail: khvan@vsu.ru

² Воронежский государственный технический университет, 394026, Россия, г. Воронеж, Московский пр., 14;

*e-mail: kaf.prmath@yandex.ru

*Статья поступила 3 декабря 2019 г. Поступила после доработки 14 февраля 2020 г.
Принята к публикации 20 марта 2020 г.*

Эффект Баушингера является одним из фундаментальных свойств большинства металлических сплавов при их пластическом деформировании в условиях немоного нагружения. Поэтому в теории пластичности придается важное значение разработкам методов количественной оценки этого эффекта. Знание параметра, характеризующего указанный эффект, необходимо для определения напряженного состояния в пластически деформируемых заготовках при обработке металлов давлением. Для определения этого параметра чаще всего проводят стандартные испытания образцов на растяжение с последующим их сжатием. Его величину находят как отношение условного предела текучести при сжатии к значению напряжения предварительного растяжения. При этом, как правило, испытывают на растяжение-сжатие цилиндрические образцы (~10 шт.). Согласно традиционному способу предварительно растягивают длинномерные стандартные образцы до различных степеней пластических деформаций, после чего из этих образцов вырезают короткие образцы для испытания на сжатие согласно стандарту в целях определения условного предела текучести на сжатие с допуском на пластическую деформацию 0,2 %. Выполнение таких испытаний связано с большими затратами времени и материалов. В данной работе предложен новый способ оценки эффекта Баушингера, заключающийся в испытании одного длинномерного образца на растяжение с последующим сжатием его в специальном устройстве, позволяющем деформировать предварительно растянутый образец без искривления в условиях линейного напряженного состояния. Указанное устройство спроектировано, изготовлено и прошло соответствующие испытания. Устройство включает в себя поддерживающие элементы в виде секторов конической формы, препятствующих искривлению при сжатии длинномерного цилиндрического образца с соотношением длины рабочей части к диаметру в пределах от 5 до 10. Представлены результаты экспериментального определения параметра β , характеризующего указанный эффект. Результаты сопоставления значений параметра β , полученных новым и традиционными способами позволяют сделать вывод о допустимости его определения однообразцовым способом. В целях уменьшения трудоемкости выполнения испытаний, связанных с определением параметра, предлагается аппроксимация его в виде экспоненты как функции величины пластической деформации. При этом достаточно определить одно значение β_0 при пластических деформациях, больших 0,05. В связи с этим β_0 можно рассматривать как новую характеристику материала. Расчетные данные достаточно хорошо согласуются с опытными. Определены значения β_0 для ряда исследованных марок сталей.

Ключевые слова: эффект Баушингера; испытания на растяжение-сжатие; линейное напряженное состояние; условный предел текучести; допуск на пластическую деформацию; устройство для сжатия длинномерных образцов.

SINGLE SAMPLE METHOD FOR ASSESSING THE BAUSHINGER EFFECT

© Alexander D. Khvan¹, Dmitry V. Khvan², Alexey A. Voropaev^{2*}

¹ Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russia; e-mail: khvan@vsu.ru

² Voronezh State Technical University, 14, Moskovskii pr., Voronezh, 394026, Russia; *e-mail: tpm@vorstu.ru

Received December 3, 2019. Revised February 14, 2020. Accepted March 20, 2020.

The Bauschinger effect is one of the fundamental properties of most metal alloys exposed to plastic deformation under non-monotonic loading. Development of the methods for quantifying this effect is one of the important issues of the theory of plasticity. Calculation of the parameter characterizing the aforementioned effect is required for determination of the stress state in plastically deformable blanks upon pressure metal treatment. The value of the parameter (determined in standard tensile tests followed by subse-

quent compression of samples) is defined by the ratio of the conditional yield strength of the sample under compression to the value of the preliminary tensile stress. A series of cylindrical samples (~10 pcs.) is usually taken for tensile-compression tests. According to the traditional procedure, long-size standard specimens are pre-stretched to various degrees of plastic deformation. After that short specimens are cut out from those specimens for compression tests to determine the conditional compressive yield strength with a tolerance of 0.2% for plastic deformation. Such a procedure is rather time consuming and expensive. We propose and develop a new single-model method for estimating the Bauschinger effect which consists in testing of a single long-size specimen for tension followed by compression of the specimen in a special device providing deformation of a previously stretched specimen without flexure under conditions of a linear stress state. The device was designed, manufactured and underwent the appropriate tests. The device contains supporting elements in the form of conical-shaped sectors that prevent flexure of a long cylindrical specimen upon compression, a ratio of the working part length to diameter ranges from 5 to 10. The results of experimental determination of the parameter β characterizing the indicated effect are presented. The results of comparing the values of the parameter β determined by the developed and traditional methods revealed the possibility of determining the parameter β using the proposed method. To reduce the complexity of performing tests related to determination of the parameter β we approximated it in the form of an exponent as a function of the magnitude of plastic deformation and determine the only one value of β_0 under plastic deformations exceeding 0.05. In this regard, β_0 can be considered a new characteristic of the material. The calculated data are in good agreement with the experimental results. The values of β_0 are determined for a number of studied steel grades.

Keywords: Bauschinger effect; tensile-compression tests; linear stress state; conditional yield strength; tolerance for plastic deformation; device for compression of long samples.

Введение

Эффект Баушингера является одним из проявлений деформационной анизотропии практически всех металлов, в связи с чем его оценке посвящено много исследований [1 – 13]. В работах [2, 3] предложено оценивать указанный эффект, например, при одноосном растяжении-сжатии, как

$$\beta = \sigma_d / \sigma(e), \quad (1)$$

где σ_d — условный предел текучести при сжатии образца после его растяжения до накопленной деформации e напряжением $\sigma(e)$; d (%) — величина допуска на пластическую деформацию. Следует отметить работы Ю. И. Ягна и его учеников, экспериментально доказавших правильность выбора указанного допуска, равного 0,2 %. В связи с этим выражение (1) можно записать в виде

$$\beta = \sigma_{0,2} / \sigma(e). \quad (2)$$

Результаты многочисленных исследований по изучению эффекта Баушингера можно проиллюстрировать диаграммой, представленной на рис. 1. Здесь β_0 — асимптотическое значение параметра β . Видно, что величина β интенсивно уменьшается до значения накопленной деформации $e = 0,05$. При $e > 0,05$ параметр β для большинства металлов остается постоянным и равным β_0 . Поэтому значение β_0 можно рассматривать как механическую характеристику металлов для оценки их склонности к проявлению деформационной анизотропии.

Для оценки параметра β , как правило, проводят испытания цилиндрических образцов на одноосное растяжение с последующим сжатием.

При этом партию стандартных образцов в количестве 30 шт. разбивают на 10 подпартий (по 3 шт.). Затем образцы растягивают до накопленных деформаций e , равных 0,005, 0,010, 0,015, 0,020, 0,030, 0,050, 0,070, 0,100, 0,150, 0,200. Далее из этих пластически деформированных образцов вырезают короткие цилиндрические образцы согласно требованию стандарта [14] и осаживают их в осевом направлении до остаточной деформации $d = 0,2$ %, фиксируя при этом по силовой нагрузке испытательной машины соответствующую нагрузку $P_{0,2}$. Абсолютно точно сжать образец до деформации $e = 0,002$ практически не удается, поэтому предварительно строят диаграмму сжатия при деформациях $e \leq 0,005$ и по ней согласно стандартной методике [5] определяют условный предел текучести $\sigma_{0,2}$. Для измерения очень малых перемещений применяют, например, механические тензометры конструкции Гугенберга.

При расчетах технологических процессов можно использовать опытную зависимость $\beta = \beta(e)$, аппроксимированную в виде

$$\beta = \beta_0 + (1 - \beta_0) \exp(-100e). \quad (3)$$

Это соотношение с высокой степенью точности отражает реальное изменение β почти для всех металлов.

Методы исследования

Рассмотренный традиционный способ проведения испытаний для изучения эффекта Баушингера нерационален с точки зрения материальных затрат и трудоемкости его реализации. В связи с этим предлагаем однообразцовый способ определения параметра β , согласно которому

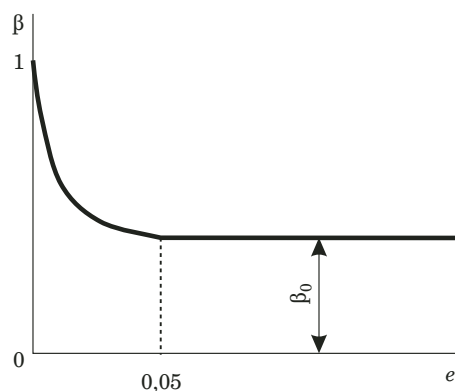


Рис. 1. Зависимость параметров β от деформации e

Fig. 1. The dependence of the parameter β on the deformation e

стандартный образец растягивают до необходимой степени деформации e и на каждой ступени после разгрузки сжимают в осевом направлении до остаточной деформации 0,002 и по соответствующей ей нагрузке $P_{0,2}$ определяют условный предел текучести как

$$\sigma_{0,2} = P_{0,2}/F, \quad (4)$$

где F — истинная площадь поперечного сечения образца. Во избежание искривления образец сжимают в устройстве, представленном в [15].

В целях обоснования возможности оценки параметра β рассмотренным способом были проведены испытания сплошных образцов диаметром 18 мм и рабочей длиной 110 мм из стали 45.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены опытные значения параметра β для исследуемой стали. Здесь кривая — результаты, полученные однообразцовым способом, крестики — традиционным методом. Их практическое совпадение говорит о возможности оценки эффекта Баушингера предлагаемым однообразцовым способом. При этом рекомендуется строить кривую $\beta = \beta(e)$ по результатам оценки β при e , равной 0,04, 0,08, 0,12, 0,16. Однако если учесть, что для многих исследованных металлов при деформациях $e > 0,05$ параметр β практически не меняется и равен некоторой постоянной β_0 (см. рис. 1), то для уменьшения трудоемкости получения указанного параметра можно ограничиться определением β_0 при одном значении деформации $e = 0,05 - 0,10$. В

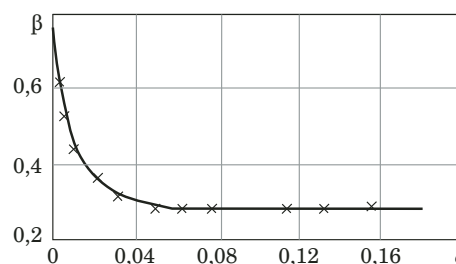


Рис. 2. Изменение параметра β для стали 45

Fig. 2. Change in the parameter β for steel 45

данном случае для оценки β при любых деформациях следует воспользоваться аппроксимирующей функцией в виде (3).

Приведенные на рис. 2 данные позволяют сделать заключение о возможности применения однообразцового способа оценки параметра β и его определения по формуле (3) с учетом только β_0 при одном значении $e \geq 0,05$.

В таблице для иллюстрации представлены значения β_0 для ряда исследованных металлов.

Заключение

Результаты сопоставления значений параметра β , полученных новым и традиционным способами, подтвердили возможность определения параметра β однообразцовым способом. В целях уменьшения трудоемкости выполнения испытаний, связанных с определением параметра, предложено аппроксимировать его в виде экспоненты как функции величины пластической деформации. При этом достаточно определить одно значение β_0 при пластических деформациях, больших 0,05. В связи с этим β_0 можно рассматривать как новую характеристику материала. Расчетные данные достаточно хорошо согласуются с опытными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дель Г. Д. Технологическая механика. — М.: Машиностроение, 1978. — 180 с.
2. Тальпов Г. Б. Исследование эффекта Баушингера/ Известия АН СССР. Механика и машиностроение. 1964. № 6. С. 131 – 137.
3. Тальпов Г. Б. К теории пластичности, учитывающей эффект Баушингера / Инженерный журнал. МТТ. 1966. № 6. С. 81 – 88.

Значения параметра β_0 для некоторых металлов

The values of the parameter β_0 for several metals

Марка стали	Ст3	Сталь 20	Сталь 35	Сталь 45	40X	1X18H9T	ЛС
β_0	0,67	0,45	0,40	0,29	0,43	0,38	0,50

4. Дель Г. Д., Гезе Г., Елисеев В. В., Меньших Я. В. Определение параметров эффекта Баушингера при моделировании процессов листовой штамповки / Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2000. № 3. С. 12 – 15.
5. Романов А. Е., Гаденин М. М. Методы определения циклического эффекта Баушингера / Заводская лаборатория. 1972. Т. 38. № 1. С. 99 – 102.
6. Томилов Ф. Х., Хван Д. В., Толстов С. А. Оценка эффекта Баушингера по результатам испытаний стандартных плоских образцов в цикле растяжение – сжатие / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1995. Т. 61. № 11. С. 51 – 53.
7. Зильберг Ю. В., Малыш А. Д. К вопросу об эффекте Баушингера / Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2007. № 6. С. 10 – 18.
8. Елисеев В. В., Крупин Е. П., Кривенко Е. А. Исследование влияния релаксации остаточных напряжений на эффект Баушингера при реверсивном кручении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 12. С. 14 – 15.
9. Комарцов Н. Н., Лужанская Т. А., Рычков Б. А. Эффект Баушингера при сложном нагружении / Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2010. Т. 15. № 3-1. С. 853 – 855.
10. Шапиевская В. А. Экспериментальные методы определения параметров эффекта Баушингера / Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2011. № 1. С. 3 – 8.
11. Дель Г. Д., Елисеев В. В., Шапиевская В. А. Экспериментальное исследование эффекта Баушингера анизотропных металлов / Известия РАН. Механика твердого тела. 2014. № 5. С. 98 – 104.
12. Мерсон Д. Е., Васильев Е. В., Виноградов А. Ю. Количественная оценка эффекта Баушингера в магниевых сплавах с эффектом асимметрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 3. С. 55 – 58.
13. Каратушев С. И., Храмова Д. А., Пехов В. А. Эффект Баушингера при различных видах пластической деформации / Изв. вузов. Машиностроение. 2017. № 12. С. 45 – 50. DOI: 10.18698/0536-1044-2017-12-45-50.
14. ГОСТ 25.503–80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие. — М.: Стандарт, 1981. — 95 с.
15. Хван А. Д., Хван Д. В., Воропаев А. А., Рукин Ю. Б. Устройство для пластического сжатия длинномерных цилиндрических образцов в условиях линейного напряженного состояния / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 8. С. 61 – 64. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-61-64.

REFERENCES

1. Del' G. D. Technological mechanics. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1978. — 180 p. [in Russian].
2. Talypov G. B. Investigation of the Bausinger effect / Izv. AN SSSR. Mekh. Mashinostr. 1964. N 6. P. 131 – 137 [in Russian].
3. Talypov G. B. To the theory of plasticity, taking into account the Bausinger effect / Inzh. Zh. MTT. 1966. N 6. P. 81 – 88 [in Russian].
4. Del' G. D., Geze G., Eliseev V. V., Men'shikh Ya. V. Determination of the Bausinger effect parameters in the modeling of sheet metal stamping processes / Kuzn.-Shtamp. Proizv. Obrab. Mater. Davl. 2000. N 3. P. 12 – 15 [in Russian].
5. Romanov A. E., Gadenin M. M. Methods for determining the cyclic Bausinger effect / Zavod. Lab. 1972. Vol. 38. N 1. P. 99 – 102 [in Russian].
6. Tomilov F. Kh., Khvan D. V., Tolstov S. A. Evaluation of the Bausinger effect according to the results of testing standard flat samples in a tensile-compression cycle / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1995. Vol. 61. N 11. P. 51 – 53 [in Russian].
7. Zil'berg Yu. V., Malyshev A. D. To the question of the Bausinger effect / Kuzn.-Shtamp. Proizv. Obrab. Mater. Davl. 2007. N 6. P. 10 – 18 [in Russian].
8. Eliseev V. V., Krupin E. P., Krivenko E. A. Investigation of the effect of relaxation of residual stresses on the Bausinger effect in reverse torsion / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 12. P. 14 – 15 [in Russian].
9. Komartsov N. N., Luzhanskaya T. A., Rychkov B. A. The Bausinger effect under complex loading / Vestn. Tambov. Univ. Ser. Estestv. Tekhn. Nauki. 2010. Vol. 15. N 3 – 1. P. 853 – 855 [in Russian].
10. Shapievskaya V. A. Experimental methods for determining the parameters of the Bausinger effect / Kuzn.-Shtamp. Proizv. Obrab. Mater. Davl. 2011. N 1. P. 3 – 8 [in Russian].
11. Del' G. D., Eliseev V. V., Shapievskaya V. A. An experimental study of the Bausinger effect of anisotropic metals / Izv. RAN. Mekh. Tv. Tela. 2014. N 5. P. 98 – 104 [in Russian].
12. Merson D. E., Vasil'ev E. V., Vinogradov A. Yu. Quantification of the Bausinger effect in magnesium alloys with asymmetry effect / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 3. P. 55 – 58 [in Russian].
13. Karatushev S. I., Khranova D. A., Pekhov V. A. The Bausinger effect in various types of plastic deformation / Izv. Vuzov. Mashinostroyeniye. 2017. N 12. P. 45 – 50. DOI: 10.18698/0536-1044-2017-12-45-50.
14. GOST 25.503–80 Calculations and strength tests. Methods of mechanical testing of metals. Compression Test Method. — Moscow: Standart, 1981. — 95 p. [in Russian].
15. Khvan A. D., Khvan D. V., Voropaev A. A., Rukin Yu. B. Device for plastic compression of long cylindrical specimens in a linear stress state / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 8. P. 61 – 64. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-61-64.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-59-64>

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РАЗВИТИЯ ТРЕЩИНЫ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ЦИКЛИЧЕСКИЙ ИЗГИБ

© Виктор Николаевич Пустовойт, Сергей Анатольевич Гришин,
Валентина Владимировна Дука*, Владислав Владимирович Федосов

Донской государственный технический университет, Россия, 344000, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина 1;

*e-mail: valentina.duka.92@mail.ru

*Статья поступила 12 ноября 2019 г. Поступила после доработки 20 февраля 2020 г.
Принята к публикации 19 марта 2020 г.*

Цель работы — изучение процесса усталостного циклического разрушения стали. Изготовлена установка, предназначенная для наведения усталостных трещин, а также для изучения кинетики развития усталостной трещины, рост которой фиксировали методом разности потенциалов. Кинетику роста трещины обрабатывали с помощью компьютера, программ LGraph2 и электронных таблиц Excel. Для изучения кинетики развития усталостной трещины к краям исходного надреза исследуемого образца припаивали электроды и в процессе роста трещины регистрировали с помощью компьютера зависимость разность потенциалов — время. Для расшифровки данных эксперимента использовали тарировочный график в координатах разность потенциалов (U) — длина трещины ($L_{тр}$), построенный на основе показаний милливольтметра, в соответствии с размерами сечения образца, протекающим через него током и длиной усталостной трещины. Установлено, что рост трещины происходит ступенчато, т.е. в процессе циклического нагружения образца сначала возникает зона пластической деформации металла, а после накопления в ней напряжений определенной величины происходит их релаксация в виде возникновения трещины и скачкообразного ее роста. Далее экспериментальные данные обрабатывали, в результате чего получали график скорости роста усталостной трещины, на котором хорошо видны этапы ее скачкообразного роста. С помощью графического редактора КОМПАС строили график, который характеризует рост усталостной трещины от числа циклов усталостных испытаний на изгиб. Таким образом, с помощью созданной установки можно выращивать усталостные трещины для ударных испытаний и определять работу распространения трещины, изучать кинетику ее развития, а также проводить компьютерную обработку данных эксперимента.

Ключевые слова: усталостный циклический изгиб; кинетика развития трещины; метод электропотенциалов; методика проведения и обработки экспериментальных данных.

SETUP FOR STUDYING THE KINETICS OF CRACK GROWTH IN CYCLIC BENDING TESTS

© Victor N. Pustovoyt, Sergei A. Grishin, Valentina V. Duka*, Vladislav V. Fedosov

Don State Technical University, 1, pl. Gagarina, Rostov-on-don, 344000, Russia; *e-mail: valentina.duka.92@mail.ru

Received November 12, 2019. Revised February 20, 2020. Accepted March 19, 2020.

The goal of the study is analysis of the features of fatigue cyclic fracture of steels. An installation has been designed to induce fatigue cracks and to study the kinetics of fatigue crack development. Crack growth is recorded by the method of potential difference. The data on the crack growth kinetics were processed on a computer using LGraph2 programs and Excel spreadsheets. When studying the kinetics of the fatigue crack development, the electrodes were soldered to the edges of the initial notch of the sample and time dependence of the potential difference was recorded on a computer during crack growth. To interpret the experimental data, a calibration chart in the coordinates “potential difference (U) – the crack length (L_{cr})” constructed on the basis of the millivoltmeter readings was used, with due regard for the size of the sample section, current flow and length of the fatigue crack. Cyclic loading of the sample resulted in a stepwise character of the crack growth: first occurred zone of plastic deformation of the metal is then followed by accumulation of stresses of a certain size, their relaxation in the form of a crack and sudden crack growth. An abrupt crack growth is clearly visible on a graph of the fatigue crack growth rate obtained upon computer processing of experimental data. Using a graphical editor KOMPAS, a graph was constructed which characterized the growth of the fatigue crack against the number of cycles of fatigue tests for bending. The experimental setup provides the possibility of fatigue crack formation for impact tests, determination of

the work of crack propagation, as well as studying of the kinetics of crack development and computer processing of experimental data.

Keywords: fatigue cyclic bending; fracture kinetics; method of electric potential; experimental data processing technique.

Введение

В процессе проведения материаловедческих исследований возникает необходимость обработки экспериментальных данных в целях получения характеристик, позволяющих судить о свойствах исследуемого объекта. Поэтому с появлением новых приборов и методик возникают дополнительные возможности для исследователя. Одним из таких приборов является компьютер, который открывает данные эксперимента с помощью специальных программ [1]. К нему могут быть подключены внешние дополнительные приборы, позволяющие передавать экспериментальные данные в виде электрического сигнала, преобразуемого в цифровой формат с помощью АЦП.

Цель данной работы — исследование процесса усталостного циклического разрушения стали. Описаны оборудование, методики изучения кинетики развития усталостной трещины и обработки экспериментальных данных.

Материалы и методы исследования

Хорошо известно, что циклические нагрузки — одни из основных факторов воздействия на конструкции из металлов и их сплавов. Такие нагрузки могут вызывать усталостное разрушение отдельных узлов или целых конструкций.

Согласно [2 – 8] усталостное разрушение — это разрушение материала нагружаемого объекта до полной потери его прочности или работоспособности вследствие распространения усталостной трещины. При этом основным параметром, характеризующим усталостную выносливость того или иного материала является циклическая долговечность — число циклов напряжений или деформаций, выдерживаемое нагруженным объектом до образования усталостной трещины определенной протяженности или до усталостного разрушения.

Для исследования процесса усталостного циклического разрушения стали была собрана установка, позволяющая проводить испытания призматических образцов на циклический изгиб. Лабораторная установка предназначена для наведения усталостных трещин в образцах, а также для исследования кинетики развития усталостной трещины при циклическом нагружении. Внешний вид установки представлен на рис. 1.

В состав установки входили стенд для наведения усталостной трещины, а также оборудование для исследования и записи кинетики ее развития. Процесс возникновения и последующего развития трещины фиксировали методом электропотенциалов [9 – 12, 13, с. 63]. Блок-схема для фиксации кинетики роста трещины в реальном времени приведена на рис. 2. На образец 4, имеющий V-образный надрез, через балластное сопротивление 3 от понижающего трансформатора РНО-250-5 2 подавали переменный электрический ток промышленной частоты 50 Гц, величину которого регулировали. Для исключения влияния на результаты возможных изменений напряжения сети питание блока установки осуществляли через стабилизатор напряжения С-09 1. В результате возникновения и роста трещины у краев исходного надреза появлялась разность потенциалов, которую фиксировали при помощи милливольтметра переменного тока 5 с коэффициентом усиления, равным семи. Полученный сигнал подавался на АЦП Е-154 6, выпускаемый фирмой L-Card, который преобразовывал аналоговый сигнал в цифровой и передавал его для обработки на компьютер 7 с установленной на нем специальной программой LGraph2. Это позволяло записывать получаемый сигнал изменения падения напряжения на образце в процессе роста усталостной трещины в реальном времени.

Для проведения испытаний на циклический изгиб и наведения усталостных трещин иссле-



Рис. 1. Установка для усталостных испытаний образцов на циклический изгиб

Fig. 1. Installation for fatigue tests of samples for cyclic bending

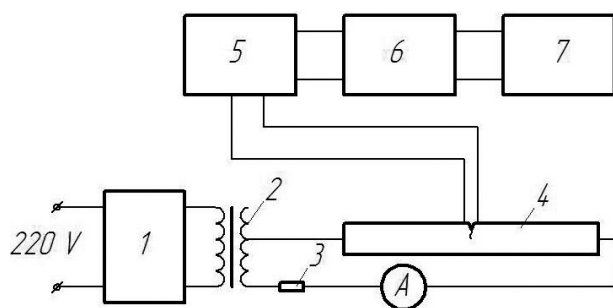


Рис. 2. Блок-схема измерения разности потенциалов

Fig. 2. The block diagram of measurement of the potential difference

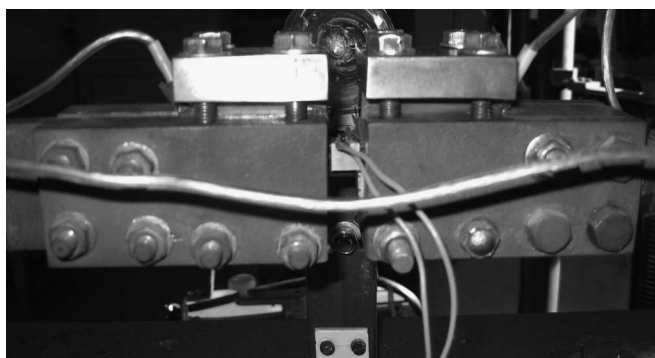


Рис. 3. Образец в зажимах стенда с подсоединенными проводами у надреза

Fig. 3. The sample in clips of the testing bench with wires connected to the notch ends

двумый образец закрепляли в специальных зажимах (рис. 3). При включении стенда с помощью эксцентрика осуществляли колебательный процесс нагружения образца с частотой, равной семи колебаний в секунду. Конструкция стенда исключала наклеп берегов трещины благодаря примененной консольной схеме нагружения образца с циклическим изгибом только в одну сторону. За счет этих колебаний через некоторое время в месте надреза возникала усталостная трещина, рост которой можно было визуально контролировать с помощью лупы Бринелля ($\times 24$).

Данная установка позволяла наводить усталостные трещины для ударных испытаний и определения работы развития трещины. Для изучения кинетики развития усталостной трещины к краям исходного надреза образца из исследуемой стали припаивали электроды. В процессе роста трещины по методике, описанной выше, регистрировали с помощью компьютера зависимость разность потенциалов — время (рис. 4). При этом образец электрически изолировали от металлической конструкции стенда.

Для расшифровки данных эксперимента использовали тарировочный график в координатах

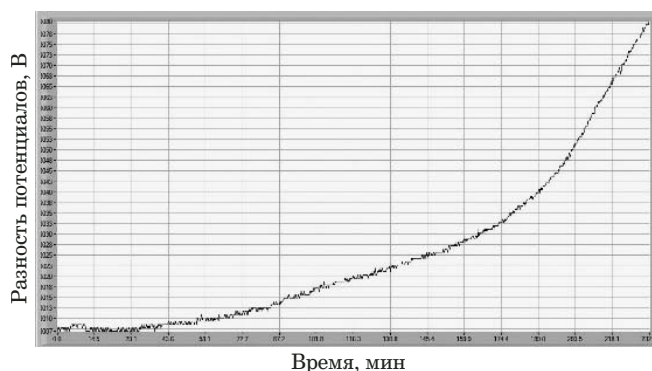


Рис. 4. График роста усталостной трещины в координатах разность потенциалов – время

Fig. 4. The time dependence of the fatigue crack growth rate

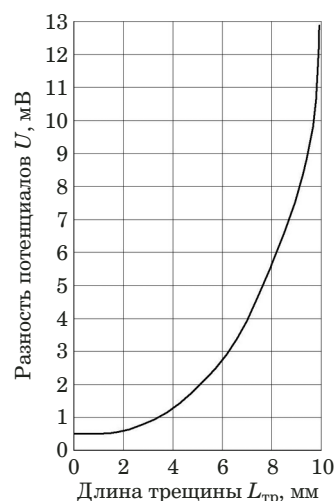


Рис. 5. Тарировочный график: сечение образца 10×10 мм; $I = 15$ А

Fig. 5. The calibration graph: section of the sample 10×10 mm; $I = 15$ A

разность потенциалов (U) — длина трещины ($L_{тр}$), приведенный на рис. 5. Он построен на основе показаний милливольтметра, в соответствии с размерами сечения образца, протекающим через него током и длиной усталостной трещины.

Обсуждение результатов

При проведении экспериментов было установлено, что рост трещины происходит ступенчато, т.е. в процессе циклического нагружения образца сначала возникает зона пластической деформации металла, а после накопления в ней напряжений определенной величины происходит их релаксация в виде возникновения трещины и скачкообразного ее роста (рис. 6). Учитывая коэффициент усиления сигнала милливольтметром, равный семи, можно говорить о чувствительности измерений, т.е. скачки на диаграмме

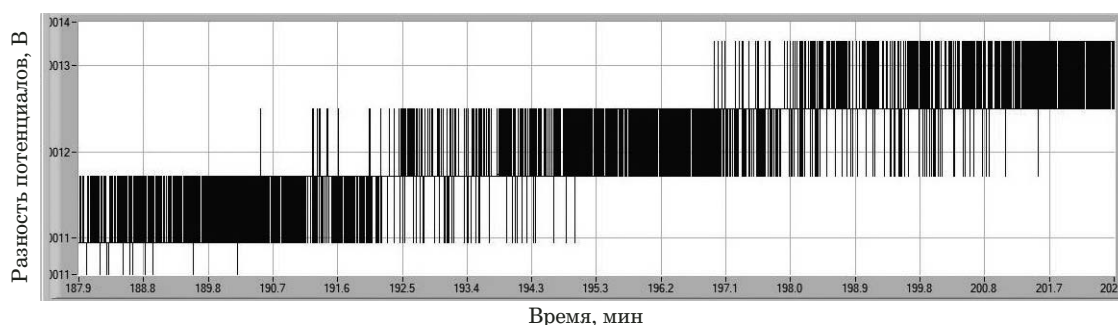


Рис. 6. Увеличенный фрагмент диаграммы кинетики развития трещины в координатах разность потенциалов – время

Fig. 6. The magnified fragment of the kinetic diagram of crack development in coordinates “potential difference – time”

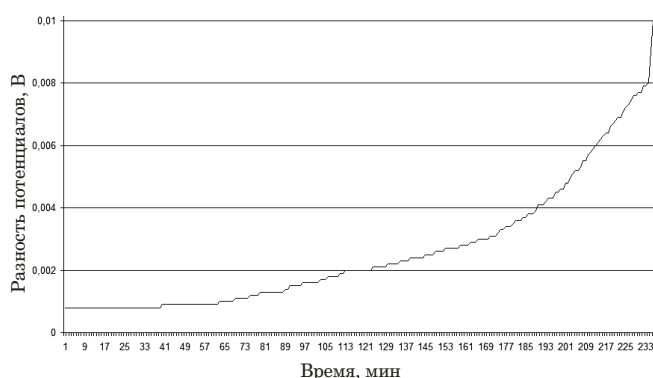


Рис. 7. Кинетика роста усталостной трещины

Fig. 7. Kinetics of the fatigue crack growth

соответствуют примерно 0,1 мВ. Всплески в положительную или отрицательную сторону относительно средней линии сигнала могли быть инициированы помехами в электрической сети, хотя и были попытки их нивелировать с помощью аппаратуры. Однако на рис. 6 виден и стабильный участок, когда трещина не развивается, т.е. идет процесс накопления в ней напряжений, которые затем релаксируют в виде прироста трещины по длине. В дальнейшем процесс повторяется снова и снова.

Таким образом, для получения информации о том, когда происходит подобный скачок разности потенциалов при росте усталостной трещины, можно воспользоваться стандартной методикой. Известно, что дифференцирование любого графика, который можно представить как график пути, дает информацию о скорости [1, 14]. Скачок роста трещины всегда означает резкое увеличение скорости ее роста. Эту информацию можно получить с помощью электронных таблиц Excel, введя данные, найденные с помощью диаграммы кинетики роста усталостной трещины, и результаты их обработки.

Проведем алгоритм получения таких данных. После завершения испытания на циклический изгиб с помощью программы LGraph2 находили

результаты, которые обрабатывали и получали файлы в текстовом формате, в графическом формате с расширением bmp, предназначенные для экспорта в программу MATLAB. В этом случае данные эксперимента экспортировали в текстовый файл. При этом учитывали, что в процессе записи экспериментальных данных АЦП производит опрос вводимого значения с частотой 10 Гц, за каждую секунду получали 10 измерений величины разности потенциалов. Поэтому для определения реальных значений проводили децимацию — выводили в текстовый файл не все точки подряд, а только выбранные. В нашем случае выбрана децимация, равная десяти. В текстовый файл выводили каждую 10-ю точку измерения. Таким образом, за одну секунду выводили величину одного измерения.

Полученный текстовый файл использовали для дальнейшей обработки с помощью электронных таблиц Excel. Для этого сначала текстовый файл переводили в текстовый редактор Microsoft Word, где проводилась замена разделяющего знака (.) на (,), который применяется в Excel. Затем эти преобразованные данные вводили в электронную таблицу Excel. На основании этих данных построили график кинетики разрушения образца при росте усталостной трещины в процессе испытаний на циклический изгиб. Пример такого графика приведен на рис. 7.

Далее обрабатывали эти экспериментальные данные с помощью графического дифференцирования по известной формуле [14], вводимой в электронную таблицу Excel. В результате получали график скорости роста усталостной трещины, на котором хорошо видны этапы ее скачкообразного роста (рис. 8). В данном случае график построен в координатах скорость роста трещины (В/мин) – время (мин), поскольку для его построения были взяты значения разности потенциалов из экспериментального графика кинетики роста усталостной трещины, приведенного на рис. 7.

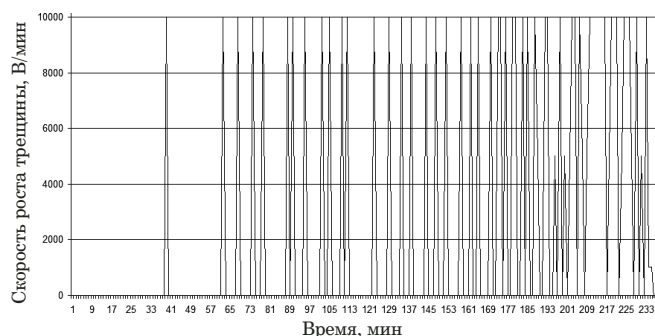


Рис. 8. Скорость роста трещины

Fig. 8. Crack growth rate

Однако более значимой является зависимость величины роста усталостной трещины от числа циклов знакопеременного изгиба [15]. Для ее построения использовали полученные в процессе испытаний текстовые данные и результаты их преобразования в длину усталостной трещины с помощью тарировочного графика, приведенного на рис. 5. Для получения таких данных использовали методику, применяемую в компьютерной графике при разработке технических чертежей с помощью графического редактора КОМПАС, разработанного фирмой АСКОН. В этом случае точность данных о длине усталостной трещины в процессе ее роста значительно повышалась. На основании таких преобразований в конечном итоге получали зависимость роста усталостной трещины от числа циклов усталостных испытаний на изгиб (рис. 9).

Заключение

Таким образом, с помощью созданной установки можно выращивать усталостные трещины для ударных испытаний и определения работы распространения трещины, а также изучать кинетику развития трещины и проводить компьютерную обработку данных эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин С. А., Бурунова Т. Н. Применение ЭВМ, элементов математического анализа и средств машинной графики при исследовании динамических характеристик машин и механизмов / Вестник ДГТУ. Сер. Вопросы машиноведения и конструирования машин. 1999. Т. 2. № 4. С. 98 – 100.
2. Волегов П. С., Грибов Д. С., Трусев П. В. Поврежденность и разрушение: обзор экспериментальных работ / Физическая мезомеханика. 2015. Т. 18. № 3. С. 11 – 24.
3. Leguillon D., Yosibash Z. Failure initiation at V-notch tips in quasi-brittle materials/ International Journal of Solids and Structures. 2017. Vol. 29. May. P. 1 – 13. DOI: 10.1016/j.j-solstr.2017.05.036.
4. Kamaya M. Lou-cycle fatigue crack growth prediction by strain intensity factor / Int. J. Fatigue. 2015. Vol. 72. P. 80 – 89.

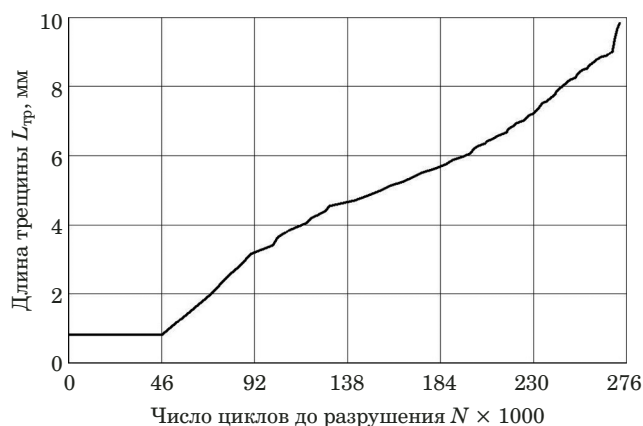


Рис. 9. Зависимость длины усталостной трещины от числа циклов усталостных испытаний

Fig. 9. The dependence of the fatigue crack length on the number of fatigue test cycles

5. Веретимус Н. К., Веретимус Д. К. Влияние накопленных повреждений на расчетную скорость малоциклового трещины / Инженерный журнал: наука и инновации. 2015. № 11(47). С. 11. DOI: 10.18698/2308-6033-2015-11-1425.
6. Сапожников С. Б., Иванов М. А., Ярославцев С. И., Щербаков И. А. Напряженно-деформированное состояние и разрушение элементов конструкций с острыми концентраторами напряжений при изгибе / Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2017. № 4. С. 40 – 55. DOI: 10.15593/per.mech/2017.4.04
7. Потемкин А. Н., Викулов А. С., Никитин Д. Е. Усталостное разрушение материалов с позиции различных теорий / Научно-методический электронный журнал «Концепт». 2015. Т. 13. С. 3311 – 3315. <http://e-koncept.ru/2015/85663.htm>
8. Маркочев В. М., Гольцев В. Ю., Бобринский А. П. Упрощенная схема измерения длины трещины в образцах из листовых материалов методом электрического потенциала / Заводская лаборатория. 1971. Т. 37. № 5. С. 598 – 600.
9. Маркочев В. М., Житенев В. В., Бобринский А. П. Измерение скорости роста закритических трещин методом разности электрических потенциалов / Заводская лаборатория. 1976. Т. 42. № 2. С. 221 – 224.
10. Лебедев Г. Д., Воробьев Н. А. К определению длины трещины методом разности электрических потенциалов при циклическом нагружении образца с односторонним сквозным боковым надрезом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 11. С. 42 – 44.
11. Шкатов П. Н., Малиновский А. К., Мякушев К. В. Измерение глубины трещин электропотенциальным методом с учетом нескольких параметров, влияющих на регистрируемые напряжения / Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2014. № 4(306). С. 133 – 138.
12. Гришин С. А. Повышение конструкционной прочности сталей термической обработкой в магнитном поле. — Ростов-на-Дону: ИВТ им. Г. Я. Седова, 2015. — 81 с.
13. Пустовойт В. Н., Гришин С. А., Зайцева М. В. Методика применения средств компьютерной графики для исследования течения нестационарных процессов в современном материаловедении / Вестник ДГТУ. 2011. Т. 11. № 5(56). С. 676 – 682.
14. Пустовойт В. Н., Дука В. В., Долгачев Ю. В., Арефьева Л. П., Федосов В. В., Салынских В. М. Особенности разрушения феррито-мартенситного композита / ДГТУ. MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 226. N 03006. P. 1 – 5. DOI: 10.1051/mateconf/201822603006

REFERENCES

1. **Grishin S. A., Burunova T. N.** The use of computers, elements of mathematical analysis and computer graphics in the study of the dynamic characteristics of machines and mechanisms / Vestn. DGTU. Ser. Vopr. Mashinoved. Konstr. Mash. 1999. Vol. 2. N 4. P. 98 – 100 [in Russian].
2. **Volegov P. S., Gribov D. S., Trusov P. V.** Damage and fracture: review of experimental studies / Fiz. Mezomekh. 2015. Vol. 18. N 3. P. 11 – 24 [in Russian].
3. **Leguillon D., Yosibash Z.** Failure initiation at V-notch tips in quasi-brittle materials/ International Journal of Solids and Structures. 2017. Vol. 29. May. P. 1 – 13. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2017.05.036.
4. **Kamaya M.** Low-cycle fatigue crack growth prediction by strain intensity factor / Int. J. Fatigue. 2015. Vol. 72. P. 80 – 89.
5. **Veretimys H. K., Veretimys D. K.** Effect of the cumulative damage on the designed rate of the low-cycle crack / Inzh. Zh. Nauka Innov. 2015. Vol. 11(47). P. 11. DOI: 10.18698/2308-6033-2015-11-1425 [in Russian].
6. **Sapozhnikov S. B., Ivanov M. A., Yaroslavtsev S. I., Shcherbakov I. A.** The Stress-strain state and failure of structural elements with sharp stress concentrators under bending / Vestn. PNRPU. Mekhanika. 2017. N 4. P. 40 – 55. DOI: 10.15593/perm.mech/2017.4.04 [in Russian].
7. **Potemkin A. N., Vikylov A. S., Nikitin D. E.** Fatigue failure of materials from a position of various theories / Nauch-Met. Élektron. Zh. “Kontsept”. 2015. Vol. 13. P. 3311 – 3315 [in Russian].
8. **Markochev V. M., Goltsev V. Yu., Bobrinsky A. P.** Simplified scheme for measuring the length of cracks in samples of sheet materials by the electric potential method / Zavod. Lab. 1971. Vol. 37. N 5. P. 598 – 600 [in Russian].
9. **Markochev V. M., Zhitenev V. V., Bobrinsky A. P.** Measurement of growth rate zakriticheskikh of cracks by method of a difference of electric potentials / Zavod. Lab. 1976. N 2. P. 221 – 224 [in Russian].
10. **Lebedev G. D., Vorobev N. A.** On the determination of crack length by the method of electric potential difference under cyclic loading of a sample with a unilateral through lateral notch / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2004. Vol. 70. N 11. P. 42 – 44 [in Russian].
11. **Shkatov P. N., Malinovskii A. K., Makuchev K. V.** Depth measurement cracks electric potential method taking into account several parameters that affect the recorded voltage / Fund. Prikl. Probl. Tekhn. Tekhnol. 2014. N 4(306). P. 133 – 138 [in Russian].
12. **Grishin S. A.** Increasing the structural strength of steels by heat treatment in a magnetic field. — Rostov-on-Don: IVT im. G. Ya. Sedova, 2015. — 81 p. [in Russian].
13. **Pustovoit V. N., Grishin S. A., Zaitseva M. V.** Application technique of computer graphics for nonsteady processes research in modern material science / Vestn. DGTU. 2011. Vol. 11. N 5(56). P. 676 – 682 [in Russian].
14. **Pustovoit V. N., Duka V. V., Dolgachev Yu. V., Aref'eva L. P., Fedosov V. V., Salynskikh V. M.** Features of destruction of a ferrite-martensitic composite / DGTU. MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 226. N 03006. P. 1 – 5. DOI: 10.1051/mateconf/201822603006 [in Russian].

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-65-71>

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО СЛУЧАЙНОГО ПРОЦЕССА ПО ЗАДАННОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ЭКСТРЕМУМОВ

© Ирина Викторовна Гадолина^{1*}, Рашид Исламгулович Зайнетдинов²,
Татьяна Павловна Грызлова³, Ирина Михайловна Петрова¹

¹ Институт Машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский пер. 4; e-mail: *gadolina@mail.ru

² Независимый исследователь, Россия, 109147, Москва, Марксистская ул., 9-322; e-mail: zri7755@gmail.com

³ Рыбинский государственный авиационный технический университет имени П. А. Соловьёва, Россия, 152934, г. Рыбинск, Ярославская обл., ул. Пушкина, 53; e-mail: ktntpgryzlova@mail.ru

*Статья поступила 9 апреля 2020 г. Поступила после доработки 27 апреля 2020 г.
Принята к публикации 12 мая 2020 г.*

Разработан метод для преобразования дискретной последовательности экстремумов в непрерывный процесс. Данная задача является актуальной, поскольку часто возникает проблема приблизительной оценки спектральной плотности для процессов испытаний при случайном (нерегулярном) нагружении. Некоторые из таких процессов стандартизированы и часто применяются при испытаниях материалов и конструкций. Соответственно, имеется обширный объем экспериментальных данных, которыми желательно воспользоваться при отработке и апробации расчетных методов оценки долговечности в многоцикловой области. Постулируя факт непрерывности случайного процесса и его первой производной, что является физически обоснованным для процесса нагружения, имеющиеся исходные точки (а именно, экстремумы случайного процесса) предлагается кусочно соединить полукосинусоидами с обеспечением условия совместности в точках экстремумов. Отличительной особенностью метода является обеспечение 100 %-го совпадения величин и последовательностей экстремумов у исходного дискретного и смоделированного непрерывного процессов. Вопрос выбора величины полупериодов для данных полукосинусоид предлагается решить на основании информации, полученной из анализа реальных записей напряжений, в виде регрессионного уравнения, связывающего полупериоды и полуразмахи для некоторых реализаций случайного процесса для транспортных машин. В качестве примера показаны регрессионные зависимости полупериодов и полуразмахов напряжений изгиба (деталь железнодорожного состава) и кручения (торсионный вал гусеничной машины). Анализ корреляции двух случайных переменных полупериодов и полуразмахов по эмпирическим данным показал, что корреляция существует и является значимой для наблюдаемого числа точек. Это послужило основанием для использования регрессионной формулы для ориентировочного выбора частотного состава процесса. Дополнительно накладываются ограничения снизу на число точек (не менее 5) в полупериоде. Поскольку экстремумы исходного и смоделированного процессов совпадают в соответствии с принципом предложенного моделирования, распределение амплитуд полных циклов, а также результаты схематизации по другим известным методам у них идентичны, а следовательно, идентичны и оценки долговечности по гипотезам на основе линейной. Апробацией метода служит рассмотрение цепочки: исходный непрерывный процесс — дискретный процесс экстремумов — смоделированный непрерывный по предлагаемому методу. Вспомогательные распределения, такие как распределения максимумов, минимумов и средних значений также совпадают в соответствии с принципом моделирования. Метод можно использовать при анализе двух конкурирующих подходов к оценке нагруженности в задачах оценки долговечности, применяющих методы схематизации и методы, основанные на спектральной плотности процессов. Поскольку спектральные плотности у процессов могут быть различны из-за приближенного выбора частот на основе регрессионной формулы, методы, их использующие, могут давать оценки долговечности, отличные от полученных по методам схематизации. Для исследования данного явления требуется дальнейший вычислительный эксперимент. При планировании эксперимента данный метод может оказаться весьма полезным.

Ключевые слова: случайный процесс нагружения; усталость материалов; спектральная плотность; экстраполяция; схематизация по методу дождя.

SIMULATION OF CONTINUOUS RANDOM PROCESS ACCORDING TO THE SPECIFIED SEQUENCE OF EXTREMES

© Irina V. Gadolina^{1*}, Rashid I. Zainetdinov, Tatiana P. Gryzlova², Irina M. Petrova¹

¹ Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4 Maly Kharitonyevsky per., Moscow, 101990, Russia; *e-mail: gadolina@mail.ru

² P. A. Solov'ev Rybinsk State Aviation Technical University, 53 Pushkina ul., Rybinsk, Yaroslavl obl., 152934, Russia; e-mail: ktntpgryzlova@mail.ru

Received April 9, 2020. Revised April 27, 2020. Accepted May 12, 2020.

A method has been developed for converting a discrete sequence of extrema into a continuous process. The relevancy of the problem is attributed to the necessity of an approximate estimation of spectral density in testing materials and structures under random (irregular) loading. A great bulk of available experimental data thus can be used in development and validation of calculation methods for assessing durability in the multi-cycle region. Postulating the continuity of random stress processes and their first derivative we propose to connect piecewise the available starting points (namely, the extrema of the random process) with half-cosine functions under the condition of compatibility at the points of extrema. A distinctive feature of the method is the provision of 100% coincidence of the values and sequences of extrema in the initial discrete and simulated continuous processes. The issue of choosing the magnitude of half-periods for these half-cosine functions is addressed on the basis of information obtained from the analysis of real stress records in the form of a regression equation linking half-periods and half-ranges for some realizations of the random process for transport vehicles. The regression dependences of the half-periods and semi-ranges of bending stresses (part of a railway train) and torsion (torsion shaft of a tracked vehicle) are shown as an example. An analysis of the correlation of two random variables (half-periods and half-ranges) according to empirical data has shown that the correlation exists and is significant for the observed number of points thus providing the basis for using the regression formula for an approximate choice of the frequency composition of the process. Moreover, the lower restrictions are imposed on the number of points (at least 5) in the half-period. Since the extrema of the initial and simulated processes coincide in accordance with the principle of the proposed simulation, the distribution of the amplitudes of complete cycles, as well as the results of schematization by other known methods are identical, therefore, the estimate of the durability by hypotheses based on a linear one is also identical. The validation of the method consists in consideration of the chain: 1) the initial continuous process; 2) the discrete process of extrema; 3) simulated continuous process according to the proposed method. Auxiliary distributions, such as distributions of maximum, minimum and average cycle values also coincide in accordance with the principle of modeling. The method is proposed to be used in analysis of the comparability of two competing approaches in assessing the loading in the problems of assessing durability, namely: those that use cycle-counting methods and methods based on the spectral density of processes. Since the spectral densities of the processes can differ due to an approximate choice of the frequencies on the basis of a regression formula, methods on their base can give estimates of the durability that differ from those obtained by schematization methods. To study this phenomenon, further computational experiments are required. The developed method can be very useful for the experiment design.

Keywords: random process of loading; material fatigue; spectral density; extrapolation; rain-flow cycle counting.

Введение

Известно большое количество стандартных последовательностей экстремумов случайного процесса, которые могут быть использованы при испытаниях образцов материала в области многоциклового усталости. Некоторые из них (SAE [1], TWIST [2] и др.) предназначены для испытаний при случайном нагружении деталей для некоторых конкретных отраслей промышленности. Разработан и используется также метод для моделирования трех альтернативных типов случайных последовательностей пиков нагрузок для проведения фундаментальных исследований [3].

Первоначальным этапом обработки является такое преобразование, при котором только ряд значений пиков и впадин остаются доступными в их первоначальном хронологическом порядке

(сжатие данных). При этом все промежуточные незначительные изменения напряжений, меньшие, чем предписанный порог фильтра диапазона, удаляются. Окончательный результат представляет собой серию пиков и впадин (экстремумы — «пила»).

Создатели стандартов [1 – 3] совершенно правильно оставили в своих указаниях лишь пики нагрузок, не обратив особого внимания на частоты и формы циклов. Действительно, именно они, их величина, а иногда и их последовательность [4] ответственны за прохождение процесса усталостного повреждения материалов. Если связать величину повреждения от усталости с так называемым блоком нагружения (например, один километр пробега, один час работы) [5], то частота нагружения не будет оказы-

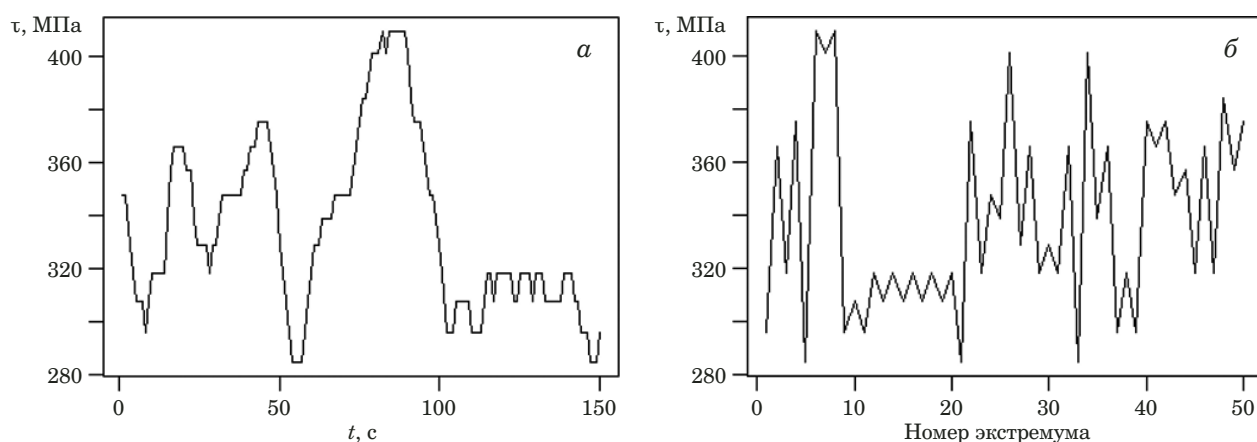


Рис. 1. Формы представления случайного процесса нагружения: *a* — непрерывный процесс; *b* — последовательность экстремумов — «пила» (показан более длинный отрезок реализации)

Fig. 1. Two forms of representing a random loading process: *a* — a continuous process; *b* — a sequence of extrema — “saw” (a longer segment of implementation is shown)

вать существенного влияния. При предоставлении референтных данных о кривой усталости не всегда указывают частоты, при которых проводились испытания. Влияние частоты на усталость начинает сказываться только при приближении к ультразвуковым частотам [6], но даже при гигациковых частотах испытаний ($f > 15\,000$ Гц) во многих случаях были получены данные, вполне сопоставимые с результатами испытаний при частотах 20 – 100 Гц.

С другой стороны, опубликовано немало работ, в которых описаны попытки оценки усталости по спектральной плотности процесса [7 – 9]. В работе [10] сопоставлены результаты оценки долговечности по двум подходам на примере спектров ветровых нагрузок, при этом акцент сделан на асимметрии нагружения. Основной целью [10] явилось сравнение результатов, полученных для ряда спектров ветровой нагрузки, вычисленных с использованием метода дождя и спектрального метода.

Для сопоставления расчетных методов оценки спектров случайных процессов по спектральным плотностям и по методам схематизации (метод дождя) потребуется решить задачу, обратную задаче выделения экстремумов [11], т.е. смоделировать непрерывный случайный процесс на основе информации о случайной последовательности пиков напряжений. Решение данной задачи позволит провести сопоставление расчетных и экспериментальных результатов, так как многие данные для испытаний представлены последовательностью экстремумов. Предлагаемый метод моделирования также поможет продемонстрировать некоторые противоречия, содержащиеся в спектральном подходе.

Метод

На рис. 1 схематично показаны две формы представления процесса изменения напряжений кручения в торсионном валу транспортной машины [12]. Переход от исходного непрерывного процесса (рис. 1, *a*) к последовательности типа «пила» (рис. 1, *b*) рекомендован большинством исследователей [5] и в большинстве стандартов по усталости. Замена непрерывного процесса последовательностью пиков — необходимый начальный этап проведения схематизации [13]. Но что мы можем сказать о спектральной плотности «пилы»? Ровным счетом ничего: фактор времени отсутствует, процесс не дифференцируемый, так как имеются сингулярности. Для применения спектральных методов к последовательностям типа «пилы» нами разработан метод моделирования непрерывного процесса $x(t)$ путем аппроксимации пиков процесса полуволнами. Уравнения полуволн предложено описывать полукосинусоидами:

$$x(t) = A \cos(\omega t + \varphi), \quad (1)$$

где $x(t)$ — результирующий экстраполирующий непрерывный процесс, определенный на участке $t = 0 \dots \pi/\omega$, так как период косинусоиды $T = 2\pi/\omega$ (с).

Для каждой полуволны, начинающейся от очередного экстремума, параметры A , ω и φ уникальны. Амплитуда напряжений A (МПа) определяется как модуль полуразности следующих друг за другом экстремумов (полуразмах) и находится по текущим значениям последовательности локальных экстремумов $e[i]$, $i = 1, 2, \dots, N$, в которой чередуются максимумы и минимумы:

$$A = |e[i] - e[i - 1]|/2. \quad (2)$$

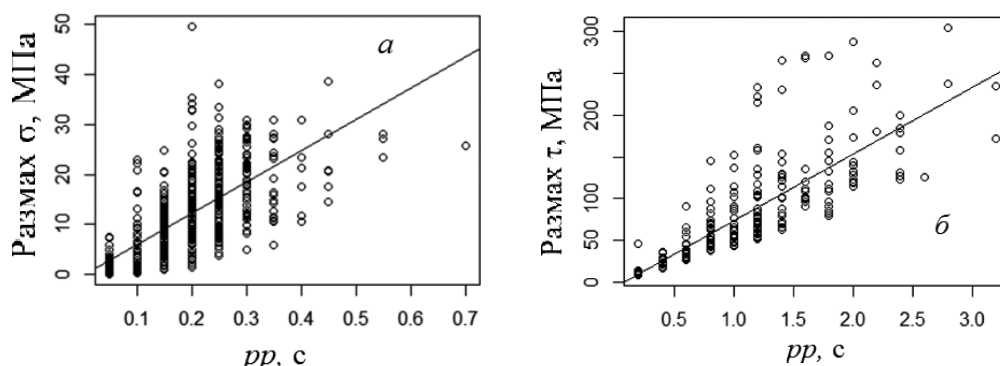


Рис. 2. Поля рассеивания для случайных величин размаха и полупериода pp колебаний, оцененных по случайным реализациям: a — в детали железнодорожного состава (изгиб); b — в торсионном валу гусеничной машины (кручение) [12]

Fig. 2. The scattering fields for two random variables (range and half-period) estimated from random realizations: a — in a part of the railway train — bending; b — in the torsion shaft of the tracked vehicle — torsion [12]

Полуволны далее соединяются, при этом в точках соединения полуволн t_0 обеспечено равенство функции и ее производной:

$$x^-(t_0) = x^+(t_0), \quad (3)$$

$$\dot{x}^-(t_0) = \dot{x}^+(t_0). \quad (4)$$

В выражениях (3) и (4) индексы «-» и «+» означают, что совмещаемые точки относятся к разным полуволнам (слева и справа от точки экстремума), определяемым по соотношению (1). Условие (3) обеспечивается за счет выполнения условия (2). Условие (4) о равенстве производных выполняется благодаря принципу моделирования, согласно которому в точках экстремумов, соответствующих $t = 0$, аргумент косинуса равен $\pi/2$, следовательно, производная во всех точках совмещения — ноль.

Для выбора циклической частоты ω в целях дальнейшего моделирования непрерывного процесса на основании опытных данных был проведен анализ корреляции случайных величин полупериодов pp и размахов Raz . На примере некоторых случаев нагружения в деталях транспортных средств были построены поля рассеивания опытных данных по полупериоду $pp = T/2$ и размаху $Raz = 2A$. Интуитивно понятно, что больший размах потребует большего времени на его отработку. Тенденция к увеличению полупериода с ростом размаха также следует из условия постоянства скорости изменения процесса $\dot{x}(t) \approx \text{const}$. Инженеры, которые программируют управляющие устройства для сервогидравлических машин, вполне осознают упомянутую тенденцию. Опытные данные ее подтверждают (рис. 2).

Хотя зависимости, показанные на рис. 2, характеризуются существенным разбросом (коэффициенты корреляции ρ равны 0,712 и 0,836 соответственно), для последующего моделирования был проведен линейный регрессионный анализ.

Фактором (независимая переменная) служит полупериод pp (с), а откликом (случайная нормально распределенная величина) — величина размаха Raz (МПа). Полученные регрессионные уравнения использовали для реконструирования непрерывных процессов по «пиле». Уравнения регрессии для примеров, показанных на рис. 2, выглядят следующим образом: $Raz = -0,258 + 15,601pp$; $Raz = -5,70 + 79,591pp$.

При выборе круговой частоты ω при моделировании процесса $x(t)$ по уравнению (1) в качестве отправной точки использовали выражения:

$$\omega = \pi/pp, \quad (5)$$

$$Raz = b_0 + b_1pp, \quad (6)$$

где b_0 и b_1 — коэффициенты уравнения линейной регрессии, определяемые по методу наименьших квадратов.

Помимо (5), при оценке ω необходимо соблюдать также следующие условия (линейное программирование):

1) поскольку процесс в дальнейшем предполагается использовать для вычисления спектральной плотности, для оценки которой существенна частота дискретизации, в полупериоде pp должно «разместиться» целое число отсчетов $n > 4$, т.е. $pp = n\Delta t$;

2) числа отсчетов на каждый полупериод n_i ($i = 1, 2, \dots, N_E$), где $N_E = \sum n_i$ — число экстремумов исходной «пилы», должны обеспечить выполнение условия

$$N_E = T_{\text{реал}}/\Delta t, \quad (7)$$

где $T_{\text{реал}}$ — требуемая длина реализации, с.

3) сумма n_i должна удовлетворять условию $N_E = 2^k$, где $k \geq 9$ — целое число (это требование связано с условием, согласно которому программа Excel вычисляет спектральную плотность

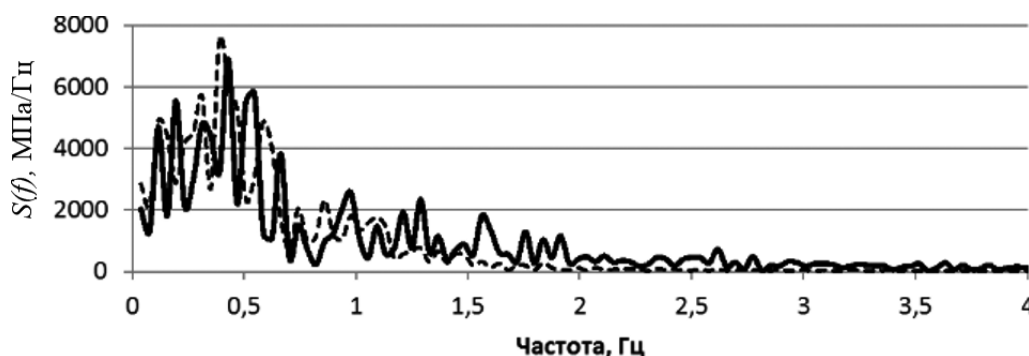


Рис. 6. Спектральная плотность исходного (сплошная линия) и смоделированного (пунктир) сигналов

Fig. 6. The spectral density of the initial and simulated (dashed line) signals

Спектральные плотности $S(f)$ исходного процесса до дискретизации и непрерывного процесса, смоделированного через «пилу», представлены на рис. 6.

Видно, что спектральные плотности исходного и смоделированного сигналов удовлетворительно совпадают.

Выводы

Разработан метод, позволяющий «редискретизировать» случайную последовательность экстремумов с целью получить непрерывную дифференцируемую функцию. Использованы данные, полученные из анализа случайных реализаций нагрузочных процессов транспортных машин. На примере восстановления процесса изменения напряжений кручения показана сопоставимость результатов по спектральным плотностям процесса. Метод предполагается использовать, в частности, для работы со стандартными последовательностями экстремумов для анализа применимости спектральных методов. Он может оказаться весьма полезным при планировании эксперимента для лабораторных испытаний.

Расчеты и моделирование выполнены в среде программирования R [15].

Благодарности

Авторы выражают признательность канд. техн. наук Скворцову Олегу Борисовичу (ИМАШ РАН) за помощь в оценке спектральной плотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tucker L., Bussa S. The SAE Cumulative Fatigue Damage Test Programm / In book: *Fatigue under Complex Loading*. Ed. R. M. Wetzel. — Society of Automotive Engineering, 1977. P. 1 – 44.
2. De Jonge J. B., Schütz D., Lowak H., et al. A standardized load sequence for flight simulation tests on transport aircraft wing structures. — The Netherlands: NLR TR 73029U, National Aerospace Laboratory (NLR) — Report TR 73, 1973 (TWIST).
3. Фишер Р., Хайбах Э. Моделирование функций нагружения в опытах по оценке материалов. — В кн. *Поведение стали при циклических нагрузках* / Под ред. В. Даля; пер. с нем. — М.: Металлургия, 1983. С. 368 – 405.
4. Lebedinkii S. G. Design modeling of propagation of the fatigue cracks in the steel of molded parts of the railway structures/ *Journal of machinery manufacture and reliability*. 2018. Vol. 47. N 1. P. 62 – 66. DOI: 10.3103/S1052618818010107.
5. Кораев В. П. Расчеты на прочность при напряжениях переменных во времени. — М.: Машиностроение, 1993. — 364 с.
6. Yuanpei Hu et al. Effects of loading frequency and loading type on high-cycle and very-high-cycle fatigue of a high-strength steel / *Materials*. 2018. Vol. 11. P. 1456. DOI: 10.3390/ma11081456.
7. Marques J., Benasciutti D., Tovo R. Variance of fatigue damage in stationary random loadings: comparison between time- and frequency-domain results / *Proc. Struct. Integr.* 2019. Vol. 24, P. 398 – 407. DOI: 10.1016/j.prostr.2020.02.037.
8. Mršnik M., Slavič J., Boltežar M. Vibration fatigue using modal decomposition / *Mech. Syst. Signal Proc.* 2018. Vol. 98. P. 548 – 556. DOI: 10.1016/j.ymssp.2017.03.052.
9. Cetrini A., Cianetti F., Letizia M., et al. On-line fatigue alleviation for wind turbines by a robust control approach / *Int. J. Electr. Power Energy Syst.* 2019. Vol. 109. P. 384 – 394. DOI: 10.1016/j.ijepes.2019.02.011
10. Böhm M. Fatigue life assessment with the use of spectral method for materials subjected to standardized wind loading spectrums / *AIP Conf. Proc.* 2018. Vol. 2029. #020005. DOI: 10.1063/1.5066467.
11. Гадолина И. В., Лисаченко Н. Г., Свирский Ю. А и др. Выбор частоты дискретизации и оптимальный способ цифровой обработки сигналов в задачах рассмотрения случайного процесса нагружения для оценки долговечности / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 7. С. 64 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-64-72.
12. Gadolina I. V., Dubin D. A., Serebriakova I. L., et al. Stabilization of the design loading characteristics in the problem of durability estimation of tracked vehicle parts / *Reliability, strength, and wear resistance of Machines and Structures*. 2020. N 1. P. 31 – 37. DOI: 10.3103/S1052618820010069.
13. ГОСТ 25.101–83. Расчеты и испытания на прочность. Методы схематизации случайных процессов нагружения элементов машин и статистического представления результатов. — М.: Издательство стандартов. 1983. — 25 с.
14. Гадолина И. В., Грызлова Т. П., Дубин Д. А. Исследование нагруженности транспортных машин во временной и частотной области / *Живучесть и конструкционное материаловедение* / Тр. конф. ЖивКоМ/SSMS — Москва, 4 – 6 декабря 2018 г. — М.: ИМАШ РАН. С. 84 – 86.
15. R Core Team (2020). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>.

REFERENCES

1. **Tucker L., Bussa S.** The SAE Cumulative Fatigue Damage Test Programm / In book: *Fatigue under Complex Loading*. Ed. R. M. Wetzel. — Society of Automotive Engineering, 1977. P. 1 – 44.
2. **De Jonge J. B., Schütz D., Lowak H., et al.** A standardized load sequence for flight simulation tests on transport aircraft wing structures. — The Netherlands: NLR TR 73029U, National Aerospace Laboratory (NLR) — Report TR 73, 1973 (TWIST).
3. **Fischer R., Haibach E.** Modeling functions loading in experiments on the evaluation of materials / In: *Behavior of steel under cyclic loads* / Dahl V., ed. — Moscow: Metallurgiya. 1983. P. 368 – 405 [Russian translation].
4. **Lebedinkii S. G.** Design modeling of propagation of the fatigue cracks in the steel of molded parts of the railway structures / *Journal of machinery manufacture and reliability*. 2018. Vol. 47. N 1. P. 62 – 66. DOI: 10.3103/S1052618818010107.
5. **Kogaev V. P.** Strength calculations at stresses variable in time. — Moscow: Mashinostroenie, 1993. — 364 p. [in Russian].
6. **Yuanpei Hu et al.** Effects of loading frequency and loading type on high-cycle and very-high-cycle fatigue of a high-strength steel / *Materials*. 2018. Vol. 11. P. 1456. DOI: 10.3390/ma11081456.
7. **Marques J., Benasciutti D., Tovo R.** Variance of fatigue damage in stationary random loadings: comparison between time- and frequency-domain results / *Proc. Struct. Integr.* 2019. Vol. 24, P. 398 – 407. DOI: 10.1016/j.prostr.2020.02.037.
8. **Mršnik M., Slavič J., Boltežar M.** Vibration fatigue using modal decomposition / *Mech. Syst. Signal Proc.* 2018. Vol. 98. P. 548 – 556. DOI: 10.1016/j.ymssp. 2017.03.052.
9. **Cetrini A., Cianetti F., Letizia M., et al.** On-line fatigue alleviation for wind turbines by a robust control approach / *Int. J. Electr. Power Energy Syst.* 2019. Vol. 109. P. 384 – 394. DOI: 10.1016/j.ijepes.2019.02.011
10. **Böhm M.** Fatigue life assessment with the use of spectral method for materials subjected to standardized wind loading spectrums / *AIP Conf. Proc.* 2018. Vol. 2029. #020005. DOI: 10.1063/1.5066467.
11. **Gadolina I. V., Lisachenko N. G., Svirskiy Yu. A., et al.** The choice of the sampling frequency and optimal method of signal digital processing in the problems considering random loading process for assessing durability / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 10. P. 64 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-64-72 [in Russian].
12. **Gadolina I. V., Dubin D. A., Serebriakova I. L., et al.** Stabilization of the Design Loading Characteristics in the problem of durability estimation of tracked vehicle parts/ *Reliability, strength, and wear resistance of Machines and Structures*. 2020. N 1. P. 31 – 37. DOI: 10.3103/S1052618820010069.
13. Interstate Standard GOST 25.101–83. Strength calculation and testing. Representation of random loading of machine elements and structures and statistical evaluation of results. — Moscow: Standartinform, 2005. — 25 p. [in Russian].
14. **Gadolina I. V., Gryzlova T. P., Dubin D. A., et al.** Studies of the loading of transport vehicles in time and frequency domain / *Proceedings of the 4th international scientific-technical conference dedicated to the 80th anniversary of IMASh. Survivability and structural materials*, 2018. — Moscow: IMASh RAN. P. 84 – 86 [in Russian].
15. R Core Team (2020). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-72-80>

АСИМПТОТИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИНТЕРВАЛЬНОГО И ТОЧЕЧНОГО ОЦЕНИВАНИЯ

© Абдурахим Ахмедович Абдушукуров¹, Гулноза Гафуровна Рахимова²

¹ Филиал Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова в городе Ташкенте, Узбекистан, 100600, Ташкент, пр. Амира Темура, д. 22; e-mail: abdushukurov1710@gmail.com

² Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Узбекистан, 100174, Ташкент, ул. Университетская, д. 4.

*Статья поступила 5 февраля 2020 г. Поступила после доработки 12 марта 2020 г.
Принята к публикации 27 марта 2020 г.*

Точность систем интервальных оценок измеряется обычно при помощи длин интервалов при заданных вероятностях накрытия. Доверительные интервалы являются интервалами фиксированной ширины, если длина интервала детерминирована, т.е. не случайна, и стремится к нулю при заданной вероятности накрытия. Работа посвящена двум важным направлениям статистического анализа — последовательному интервальному оцениванию доверительными интервалами фиксированной ширины и последовательному точечному оцениванию с асимптотически минимальным риском. На примере двух простых статистических моделей изложены основные асимптотические задачи последовательного интервального оценивания доверительными интервалами фиксированной ширины и точечного оценивания. Проведен обзор данных по непараметрическому последовательному оцениванию и изложены новые результаты, полученные авторами в этом направлении. Последовательный анализ характеризуется тем, что момент прекращения наблюдений (момент остановки) является случайным и определяется в зависимости от значений наблюдаемых данных и от принятой меры оптимальности построенной статистической оценки. Поэтому для решения асимптотических задач последовательного оценивания использованы методы суммирования случайных величин. Для доказательства асимптотической состоятельности доверительных интервалов фиксированной ширины использован метод, основанный на применении предельных теорем для случайно остановленных случайных процессов. Получены общие условия состоятельности и эффективности последовательного интервального оценивания широкого класса функционалов от неизвестной функции распределения и эти условия проверены при последовательном интервальном оценивании неизвестной плотности вероятности асимптотически некоррелированного и линейного процессов. Приведены условия регулярности, обеспечивающие свойство быть оценкой с асимптотически минимальным риском для достаточно широких классов оценок и функций потерь, и эти условия проверены при последовательном точечном оценивании неизвестной функции распределения.

Ключевые слова: случайная величина; момент остановки; доверительный интервал; фиксированная ширина; асимптотическая состоятельность; асимптотическая эффективность; асимптотическая минимальность; функция потерь; функция риска.

ASYMPTOTICAL PROBLEMS OF SEQUENTIAL INTERVAL AND POINT ESTIMATION

© Abdurakhim A. Abdushukurov¹, Gulnoza G. Rakhimova²

¹ M. V. Lomonosov Moscow State University, Tashkent Branch, 22, prosp. Amir Temur, Tashkent, 100600, Uzbekistan, e-mail: abdushukurov1710@gmail.com

² Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan, 4, Universitetskaya ul., Tashkent, 100174, Uzbekistan.

Received February 5, 2020. Revised March 12, 2020. Accepted March 27, 2020.

The accuracy of interval estimation systems is usually measured using interval lengths for given covering probabilities. The confidence intervals are the intervals of a fixed width if the length of the interval is determined, i.e., not random, and tends to zero for a given covering probability. We consider two important directions of statistical analysis - sequential interval estimation with confidence intervals of fixed width and sequential point estimation with asymptotically minimum risk. Two statistical models are used to describe the basis problems of sequential interval estimation by confidence intervals of a fixed width and point estimation. A review of data on nonparametric sequential estimation is carried out and new original results obtained by the authors are presented. Sequential analysis is characterized by the fact that the moment of termination of observations (stopping time) is random and is determined depending on the values

of the observed data and on the adopted measure of optimality of the constructed statistical estimate. Therefore, to solve the asymptotic problems of sequential estimation, the methods of summation of random variables are used. To prove the asymptotic consistency of the confidence intervals of a fixed width, we used a method based on application of limit theorems for randomly stopped random processes. General conditions of the consistency and efficiency of sequential interval estimation of a wide class of functionals of an unknown distribution function are obtained and verified by sequential interval estimation of an unknown probability density of asymptotically uncorrelated and linear processes. Conditions of the regularity are specified that provide the property of being an estimate with an asymptotically minimum risk for a wide class of estimates and loss functions. Those conditions are verified by sequential point estimation of an unknown distribution function.

Keywords: random variable; stopping time; confidence interval; fixed width; asymptotic consistency; asymptotic efficiency; asymptotic minimality; loss function, risk function.

Введение

В классических методах математической статистики число наблюдений предполагается детерминированным. Последовательный анализ характеризуется тем, что момент прекращения наблюдений (момент остановки) является случайным и определяется в зависимости от значений наблюдаемых данных и от принятой меры оптимальности построенной статистической оценки. В данной работе на примере двух простых статистических моделей изложены основные асимптотические задачи последовательного интервального и точечного оценивания.

Последовательное интервальное оценивание. Рассмотрим на вероятностном пространстве $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ последовательность независимых одинаково распределенных (н.о.р.) нормальных $N(\theta, \sigma^2)$ случайных величин (сл. вел.). Используя эмпирическое среднее

$$\theta_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i,$$

построим для неизвестного среднего θ интервальную оценку $I(n) = [\theta_n - \varepsilon, \theta_n + \varepsilon]$, где $\varepsilon > 0$ малое число.

Пусть $0 < \gamma < 1$, $\alpha = \Phi^{-1}[(1 + \gamma)/2]$, $\Phi(x)$ — функция распределения (ф.р.) стандартной нормальной сл. вел. Тогда для $n(\varepsilon) = \inf(n \geq 1: n \geq \alpha^2 \sigma^2 / \varepsilon^2)$

$$\begin{aligned} P\{\theta \in I(n(\varepsilon))\} &= P\left\{\left|\frac{1}{\sigma\sqrt{n(\varepsilon)}} \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} (\xi_i - \theta)\right| \leq \frac{\varepsilon\sqrt{n(\varepsilon)}}{\alpha\sigma}\right\} \geq \\ &\geq P\left\{\left|\frac{1}{\sqrt{n(\varepsilon)}} \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} \frac{\xi_i - \theta}{\sigma}\right| \leq \alpha\right\} = 2\Phi(\alpha) - 1 = \gamma. \end{aligned}$$

Следовательно, $I(n(\varepsilon))$ является интервальной оценкой для θ с доверительным уровнем γ .

Если дисперсия нормального распределения σ^2 неизвестна, то, как показано в работе [1], по выборке фиксированного неслучайного объема невозможно построить доверительный интервал фиксированной ширины для среднего θ . В этом

случае задача интервального оценивания доверительными интервалами фиксированной ширины сводится к задаче выбора правила или момента остановки $N(\varepsilon) = \inf(n \geq 1: n \geq \alpha^2 \sigma_n^2 / \varepsilon^2)$, где σ_n^2 — состоятельная оценка для σ^2 .

Ниже, в п. I, приведем общие условия состоятельности и эффективности последовательного интервального оценивания широкого класса функционалов от неизвестной функции распределения. В п. II и III эти общие условия проверим при последовательном интервальном оценивании неизвестной плотности вероятности асимптотически некоррелированного и линейного процессов.

Последовательное точечное оценивание. Рассмотрим на вероятностном пространстве $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ последовательность $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \dots$ н.о.р. сл. вел. со средним θ и дисперсией σ^2 . Неизвестное среднее θ оценим эмпирическим

$$\theta_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i.$$

Предположим, что при точечном оценивании θ статистикой θ_n функция потерь состоит из квадратичной ошибки и стоимости выборки, т.е. $L_n = A(\theta_n - \theta)^2 + \varepsilon n$, где A известная весовая постоянная; ε — стоимость единицы выборки. Тогда риск оценивания θ статистикой θ_n составит $R_n(\varepsilon) = E(L_n) = A\sigma^2/n + \varepsilon n$.

Если σ^2 известна, то риск минимален при $n = n_0(\varepsilon) = \inf(n \geq 1: n \geq \sigma^2 A / \varepsilon)$ и

$$\min_{n \geq 1} R_n(\sigma) = R_{n_0(\varepsilon)}(\sigma) = 2\varepsilon n_0(\varepsilon) = 2\sigma\sqrt{A\varepsilon},$$

т.е. θ_n является оценкой минимального риска (ОМР) для θ .

Если σ^2 неизвестна, то, как доказано Леманом [2], для любой оценки θ_n среднего θ не существует выборочной процедуры с фиксированным неслучайным объемом выборки, минимизирующей риски одновременно для всех σ^2 . В этом случае задача планирования выборочной процедуры фактически сводится к задаче выбора правила или момента остановки $N(\varepsilon) = \inf(n \geq 1:$

$n \geq \sigma_n \sqrt{A/\varepsilon}$, где σ_n^2 — состоятельная оценка для σ^2 .

Если в этой выборочной процедуре

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{R_{N(\varepsilon)}^*(\sigma)}{R_{n_0(\varepsilon)}(\sigma)} = 1,$$

где $R_{N(\varepsilon)}^*(\sigma) = A(\theta_{N(\varepsilon)} - \theta)^2 + \varepsilon E(N(\varepsilon))$, то $\theta_{N(\varepsilon)}$ называется оценкой с асимптотически минимальным риском (ОАМР) для θ . Заметим, что асимптотическая оптимальность оценки $\theta_{N(\varepsilon)}$ рассматривается по отношению к ее непоследовательному аналогу $\theta_{n_0(\varepsilon)}$, соответствующему оптимальному объему выборки $n_0(\varepsilon)$.

В п. IV приведем условия регулярности, обеспечивающие свойство ОАМР для достаточно широких классов оценок θ_n и функций потерь L_n , а в п. V эти условия проверим при последовательном точечном оценивании неизвестной функции распределения.

I. Последовательное интервальное оценивание функционала от неизвестной функции распределения

На вероятностном пространстве $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ рассмотрим сл. вел. $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ с неизвестной ф.р. $F \in \mathcal{F}$, где $\mathcal{F}$ семейство ф.р., удовлетворяющих определенным условиям регулярности. Для оценки функционала $\theta(F)$ от ф.р. F рассмотрим статистику $\theta_n = \theta_n(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$, допускающую разложение

$$\begin{aligned} \theta_n &= \theta(F) + [\theta_n - E(\theta_n)] + [E(\theta_n) - \theta(F)] = \\ &= \theta(F) + \sum_{k=1}^n Y_n(F, \xi_k) + Z_n, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где сл. вел. $Y_n(F, \xi_k)$, $1 \leq k \leq n$ и Z_n такие, что

$$n^\alpha \sum_{k=1}^n Y_n(F, \xi_k) \rightarrow DN(0, \sigma^2(F)) \text{ и } n^\alpha Z_n \rightarrow P0$$

при $n \rightarrow \infty$, $\alpha > 0$ — некоторое число, $\sigma^2(F) > 0$ конечный функционал от F , символы $\rightarrow D, \rightarrow P$ означают сходимость сл. вел. по распределению и вероятности соответственно.

Пусть $0 < \gamma < 1$, $\alpha = \Phi^{-1}[(1 + \gamma)/2]$. Для любого $\varepsilon > 0$ определим интервал $I(n_\varepsilon) = [\theta_{n_\varepsilon} - \varepsilon, \theta_{n_\varepsilon} + \varepsilon]$ длины 2ε , где

$$n_\varepsilon = \inf \left[n \geq 1: n \geq \left(\frac{\alpha^2 \sigma^2(F)}{\varepsilon^2} \right)^{\frac{1}{2\alpha}} \right]. \quad (1.2)$$

Тогда из $\sigma^{-1}(F)n^\alpha(\theta_n(F) - \theta(F)) \rightarrow DN(0, 1)$ при $n \rightarrow \infty$ следует

$$\begin{aligned} P\{\theta(F) \in I(n_\varepsilon)\} &= P\{|\theta_{n_\varepsilon} - \theta(F)| \leq \varepsilon\} = \\ &= P\left\{ \sigma^{-1}(F)n_\varepsilon^\alpha |\theta_{n_\varepsilon} - \theta(F)| \leq \frac{\sigma^{-1}(F)n_\varepsilon^\alpha \varepsilon}{\alpha} \right\} \geq \\ &\geq P\{\sigma^{-1}(F)n_\varepsilon^\alpha |\theta_{n_\varepsilon} - \theta(F)| \leq \alpha\} \rightarrow 2\Phi(\alpha) - 1 = \gamma \end{aligned}$$

при $\varepsilon \rightarrow 0$.

Это последовательная процедура обладает тем недостатком, что n_ε зависит от неизвестного функционала $\sigma^2(F)$, поэтому его необходимо оценить. Пусть $V_n^2 = V_n^2(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ — состоятельная оценка для $\sigma^2(F)$. Исходя из (1.2), определим момент остановки N_ε следующим образом:

$$N_\varepsilon = \inf \left[n \geq 1; n \geq \left(\frac{\alpha^2 V_n^2}{\varepsilon^2} \right)^{\frac{1}{2\alpha}} \right], \quad \varepsilon > 0. \quad (1.3)$$

Тогда последовательный доверительный интервал для $\theta(F)$, основанный на моменте остановки (1.3), имеет вид $I(N_\varepsilon) = [\theta_{N_\varepsilon} - \varepsilon, \theta_{N_\varepsilon} + \varepsilon]$, $\varepsilon > 0$.

Следуя работе [3], введем следующие асимптотические критерии.

Определение 1.1. Доверительный интервал фиксированной ширины $I(N_\varepsilon)$ называется асимптотически состоятельным, если

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} P\{\theta(F) \in I(N_\varepsilon)\} \geq \gamma$$

для некоторого $0 < \gamma < 1$ и всех $F \in \mathcal{F}$.

Определение 1.2. Момент остановки (1.3) называется асимптотически эффективным, если $I(N_\varepsilon)$ асимптотически состоятелен и

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{E(N_\varepsilon)}{n_\varepsilon} = 1.$$

Для момента остановки (1.3) и доверительного интервала фиксированной ширины $I(N_\varepsilon)$ справедливы следующие утверждения.

Теорема 1.1. Пусть $V_n^2 \rightarrow \sigma^2(F)$ с вероятностью 1 при $n \rightarrow \infty$, тогда:

- 1) для любого $\varepsilon > 0$, значение $P\{N_\varepsilon < \infty\} = 1$;
- 2) $N_\varepsilon \rightarrow \infty$ с вероятностью 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$;
- 3) $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E(N_\varepsilon) = \infty$;
- 4) $N_\varepsilon/n_\varepsilon \rightarrow 1$ с вероятностью 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$.

Пусть символ $\rightarrow J$ означает слабую сходимость в J -топологии Скорохода.

Теорема 1.2. Пусть выполнено условие теоремы 1.1, а также

- 1) $n^\alpha(E\theta_n - \theta(F)) \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$;

2) $\zeta_\varepsilon(t)$, $t \in [0, 1] \rightarrow J$ $W(t)$, $t \in [0, 1]$ при $\varepsilon \rightarrow 0$, где

$$\zeta_\varepsilon(t) = \sigma^{-1}(F) n_\varepsilon^\alpha \sum_{k=1}^{[n_\varepsilon t]} Y_{n_\varepsilon}(F, \xi_k),$$

$t \in [0, 1]$ и $W(t)$, $t \in [0, 1]$, — стандартный винеровский процесс с $EW(t) = 0$, $EW^2(t) = t$.

Тогда:

1) $\sigma^{-1}(F) N_\varepsilon^\alpha (\theta_{N_\varepsilon} - \theta(F)) \rightarrow DN(0, 1)$ при $\varepsilon \rightarrow 0$;

2) $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} P(\theta(F) \in I(N_\varepsilon)) \geq \gamma$.

Теорема 1.3. Если для некоторого $\varepsilon_0 > 0$,

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sup_{0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0} P\left\{\frac{N_\varepsilon}{n_\varepsilon} \geq m\right\} < \infty, \text{ то } \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{E(N_\varepsilon)}{n_\varepsilon} = 1.$$

Замечание 1.1. Если выполнены условия теорем 1.2 и 1.3, то момент остановки (1.3) является асимптотически эффективным.

Замечание 1.2. Начиная с работы [3], многие авторы в конкретных статистических моделях для доказательства асимптотической состоятельности доверительных интервалов фиксированной ширины применяли классическую теорему Анскомба [4], которая предполагала выполнение условия «равномерной непрерывности по вероятности». Обзор работ в этом направлении приведен в [5].

Для доказательства асимптотической состоятельности доверительных интервалов фиксированной ширины в данной работе использован подход, основанный на применении предельных теорем для сложных случайных функций из [6], которые рассмотрены также и в работах [7 – 11].

II. Последовательное интервальное оценивание плотности вероятности асимптотически некоррелированного случайного процесса

Рассмотрим на вероятностном пространстве $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ строго стационарный случайный процесс ξ_n , $n \in Z = \{\dots, -1, 0, 1, \dots\}$. Для целых чисел $k < m$ через $\mathfrak{I}_k^m$ обозначим σ -алгебру событий, порожденных сл. вел. $\xi_k, \dots, \xi_m$. Пусть $L^2(\mathfrak{I}_k^m)$ — гильбертово пространство $\mathfrak{I}_k^m$ -измеримых функций с конечными вторыми моментами.

Определение 2.1. Стационарный случайный процесс ξ_n , $n \in Z$ называется асимптотически некоррелированным, если

$$c(n) = \sup \frac{E(g^2 h^2)}{\sqrt{E(g^2)E(h^2)}} \text{ при } n \rightarrow \infty,$$

где супремум берется по всем $g \in L^2(\mathfrak{I}_{-\infty}^n)$ и $h \in L^2(\mathfrak{I}_n^\infty)$ ($n \geq 1$), для которых $E(g) = E(h) = 0$.

Через $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ обозначим совместную плотность вероятности случайного вектора $(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_{k-1})$, которую будем называть плотностью вероятности k -порядка случайного процесса ξ_n , $n \in Z$. Предположим, что плотность вероятности 1-го порядка $f(x)$, $x \in (-\infty, \infty)$ неизвестна. Для оценки $f(x)$ рассмотрим рекуррентную ядерную оценку

$$f_n(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{h(i)} K\left(\frac{x - \xi_i}{h(i)}\right) = \frac{n-1}{n} f_{n-1}(x) + \frac{1}{nh(n)} K\left(\frac{x - \xi_n}{h(n)}\right). \quad (2.1)$$

Здесь $h(n) = n^{-\beta}$, $0 < \beta < 1$, $K(x)$ — ограниченная плотность вероятности такая, что $|x|K(x) \rightarrow 0$ при $|x| \rightarrow \infty$. Моментные и асимптотические свойства этой оценки для асимптотически некоррелированного процесса изучены в работах [12 – 14]. Оценка (2.1) допускает разложение

$$f_n(x) = f(x) + \sum_{i=1}^n Y_n(K, \xi_i) + Z_n,$$

где

$$Y_n(K, \xi_i) = \frac{1}{nh(i)} K\left(\frac{x - \xi_i}{h(i)}\right) - E\left(\frac{1}{nh(i)} K\left(\frac{x - \xi_i}{h(i)}\right)\right),$$

$$1 \leq i \leq n \text{ и } Z_n = Ef_n(x) - f(x).$$

Теорема 2.1 [13]. Пусть выполнены следующие условия.

(А):

1) случайный процесс ξ_n , $n \in Z$ имеет ограниченные плотности вероятности до третьего порядка включительно;

2) $f(x) \neq 0$, $|f(x+h) - f(x)| \leq L|x|$, $x \in R_1$, $h \in R_1$, L — положительная постоянная;

3) $c(n) = O(n^{-2-\delta})$ при $n \rightarrow \infty$, $\delta > 0$;

$$(B): \int_{-\infty}^{\infty} |u| K(u) du < \infty, k = \int_{-\infty}^{\infty} K^2(u) du < \infty;$$

$$(C): 1/3 < \beta < \delta/3.$$

Тогда

$$\sigma^{-1} n^{\frac{1-\beta}{2}} \sum_{i=1}^n Y_n(K, \xi_i) \rightarrow DN(0, 1)$$

и $n^{(1-\beta)/2} Z_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$, где $\sigma^2 = \frac{k}{1+\beta} f(x)$.

Пусть $0 < \gamma < 1$, $a = \Phi^{-1}[(1+\gamma)/2]$. Для любого $\varepsilon > 0$ определим интервал $I(n_\varepsilon) = [f_{n_\varepsilon}(x) - \varepsilon, f_{n_\varepsilon}(x) + \varepsilon]$ длины 2ε и

$$n_\varepsilon = \inf \left\{ n \geq 1: n \geq \left(\frac{a^2 \sigma^2}{\varepsilon^2} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \right\}. \quad (2.2)$$

Тогда из теоремы 2.1 следует

$$\begin{aligned} P\{f(x) \in I(n_\varepsilon)\} &= P\{|f_{n_\varepsilon}(x) - f(x)| \leq \varepsilon\} = \\ &= P\left\{\sigma^{-1} n_\varepsilon^{\frac{1-\beta}{2}} |f_{n_\varepsilon}(x) - f(x)| \leq \frac{\sigma^{-1} n_\varepsilon^{\frac{1-\beta}{2}} \varepsilon}{a}\right\} \geq \\ &\geq P\left\{\sigma^{-1} n_\varepsilon^{(1-\beta)/2} |f_{n_\varepsilon}(x) - f(x)| \leq a\right\} \rightarrow \\ &\rightarrow 2\Phi(a) - 1 = \gamma \text{ при } \varepsilon \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Эта последовательная процедура обладает тем недостатком, что n_ε зависит от неизвестной плотности вероятности $f(x)$ через σ^2 , поэтому вместо n_ε рассмотрим момент остановки

$$N_\varepsilon = \inf \left\{ n \geq 1 : n \geq \left(\frac{a^2 k}{\varepsilon^2 (1 + \beta)} f_n(x) \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \right\}, \quad \varepsilon > 0. \quad (2.3)$$

Тогда последовательный доверительный интервал для $f(x)$, основанный на моменте остановки (2.3), имеет вид $I(N_\varepsilon) = [f_{N_\varepsilon}(x) - \varepsilon, f_{N_\varepsilon}(x) + \varepsilon]$, $\varepsilon > 0$.

Теорема 2.2 [14]. Если выполнено условие (A) и $0 < \beta < 1/2$, то $f_n(x) \rightarrow f(x)$ с вероятностью 1 при $n \rightarrow \infty$ и для некоторого $\varepsilon_0 > 0$

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sup_{0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0} P\left\{ \frac{N_\varepsilon}{n_\varepsilon} \geq m \right\} < \infty.$$

Из этой теоремы и из теорем 1.1 и 1.3 получаем следующие теоремы.

Теорема 2.3. Если выполнено условие (A) и $0 < \beta < 1/2$, то для n_ε из (2.2) и момента остановки (2.3) справедливы соотношения:

- 1) для любого $\varepsilon > 0$ $P\{N_\varepsilon < \infty\} = 1$;
- 2) $N_\varepsilon \rightarrow \infty$ с вероятностью 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$;
- 3) $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E(N_\varepsilon) = \infty$;
- 4) $N_\varepsilon/n_\varepsilon \rightarrow 1$ с вероятностью 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$;
- 5) $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{E(N_\varepsilon)}{n_\varepsilon} = 1$.

Теорема 2.4. Если выполнены условия (A), (B) и (C), то

$$\zeta_\varepsilon(t), \quad t \in [0, 1] \rightarrow J W(t), \quad t \in [0, 1] \text{ при } \varepsilon \rightarrow 0,$$

где случайный процесс

$$\zeta_\varepsilon(t) = \sigma^{-1} (F) n_\varepsilon^{\frac{1-\beta}{2}} \sum_{i=1}^{[n_\varepsilon t]} Y_{n_\varepsilon}(K, \xi_i),$$

$t \in [0, 1]$ и $W(t)$, $t \in [0, 1]$, — стандартный винеровский процесс с $EW(t) = 0$, $EW^2(t) = t$.

Из теоремы 1.2 следует еще одна теорема.

Теорема 2.5. Пусть выполнены условия (A), (B) и (C). Тогда:

$$1) \quad \sigma^{-1} N_\varepsilon^{\frac{1-\beta}{2}} (f_{N_\varepsilon}(x) - f(x)) \rightarrow DN(0, 1) \quad \text{при } \varepsilon \rightarrow 0;$$

$$2) \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} P(f(x) \in I(N_\varepsilon)) \geq \gamma.$$

Следствие 2.1. Пусть выполнены условия (A), (B) и $1/3 < \beta < \min(1/2, \delta/3)$, тогда момент остановки (2.3) является асимптотически состоятельным.

III. Последовательное интервальное оценивание плотности вероятности линейного случайного процесса

Рассмотрим на вероятностном пространстве $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ строго стационарный линейный случайный процесс

$$X_t = \sum_{n=0}^t g_n Y_{t-n}, \quad t \geq 1, \quad (3.1)$$

где Y_t , $t \in Z = \{\dots, -1, 0, 1, \dots\}$ — последовательность н.о.р. сл. вел. и $\{g_n, n \geq 0\}$ — последовательность чисел такая, что $g_n \rightarrow 0$, $n \rightarrow \infty$. Случайными процессами вида (3.1) описываются, например, схемы авторегрессии и смешанной авторегрессии скользящего среднего. Через $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ обозначим совместную плотность вероятности случайного вектора $(X_1, \dots, X_k)$. Предположим, что маргинальная плотность вероятности $f(x)$, $x \in (-\infty, \infty)$ неизвестна. Для оценки плотности вероятности $f(x)$ рассмотрим ядерную оценку

$$f_n(x) = \frac{1}{n^{1-\beta}} \sum_{i=1}^n K((x - X_i)n^\beta), \quad (3.2)$$

где $K(x)$, $x \in (-\infty, \infty)$ — неотрицательная и ограниченная функция, $0 < \beta < 1$.

Оценка (3.2) допускает разложение

$$f_n(x) = f(x) + \sum_{i=1}^n Y_n(K, X_i) + Z_n,$$

где

$$\begin{aligned} Y_n(K, X_i) &= \frac{1}{n^{1-\beta}} K((x - X_i)n^\beta) - \\ &- E\left(\frac{1}{n^{1-\beta}} K((x - X_i)n^\beta)\right), \end{aligned}$$

$1 \leq i \leq n$ и $Z_n = Ef_n(x) - f(x)$. Обозначим

$$k(u) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iuy} K(y) dy, \quad k_q = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{1 - k(u)}{|u|^q}$$

и пусть $\varphi(u)$ и $\psi(u)$ являются характеристическими функциями сл. вел. Y_1 и X_1 . Введем следующие условия:

(А):

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(y)dy < \infty, \quad k = \int_{-\infty}^{\infty} K_2(u)du < \infty;$$

$$\lim_{|y| \rightarrow \infty} |y| K(y) = 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} |K(y+h) - K(y)| dy < c_1 h,$$

где c_1 конечная положительная постоянная;

(В):

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u\varphi(u)| du < \infty, \quad k_q < \infty,$$

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iux} |u| q\psi(u) du \right| < \infty \text{ для некоторого } q > 0;$$

(С): $E(|Y_1|^m) < \infty$ для некоторого $m > 0$ и если $m \geq 1$, то $E(Y_1) = 0$;

$$(D): \sum_{i=n}^{\infty} i |g_i|^\alpha = O(n^{-\gamma}) \text{ для некоторого } \gamma > 0,$$

где $\alpha = m/2$, если $m \leq 1$ и $\alpha = 1/2$, если $m > 1$.

Теорема 3.1 [15]. Пусть выполнены условия (А), (В), (С), (D) и $1/(2q+1) < \beta < 1$. Тогда

$$\sigma^{-1} n^{\frac{1-\beta}{2}} \sum_{i=1}^n Y_n(K, X_i) \xrightarrow{D} N(0,1) \text{ и } n^{(1-\beta)/2} Z_n \rightarrow 0$$

при $n \rightarrow \infty$, где $\sigma^2 = kf(x)$.

Пусть $0 < \gamma < 1$, $a = \Phi^{-1}((1+\gamma)/2)$. Для любого $\varepsilon > 0$ интервал $I(n_\varepsilon) = [f_{n_\varepsilon}(x) - \varepsilon, f_{n_\varepsilon}(x) + \varepsilon]$ длины 2ε и n_ε определяется формулой (2.2).

Рассмотрим момент остановки

$$N_\varepsilon = \inf \left\{ n \geq 1: n \geq \left(\frac{a^2 k}{\varepsilon^2} f_n(x) \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \right\}, \quad \varepsilon > 0, \quad (3.3)$$

а также соответствующий последовательный доверительный интервал для $f(x)$, основанный на моменте остановки (3.3) вида $I(N_\varepsilon) = [f_{N_\varepsilon}(x) - \varepsilon, f_{N_\varepsilon}(x) + \varepsilon]$, $\varepsilon > 0$. Введем условие

(Е):

$$\int_{-\infty}^{\infty} |K(t) - aK(at)| dt \leq \frac{c_2 b}{1-a}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} |u|^s |\varphi(u)| du < \infty$$

для $0 < b < a < 1$ и $s = 0, 1, 2$, где c_2 — положительная постоянная.

Теорема 3.2 [16]. Если выполнены условия (А), (В), (С), (D), (Е) и $1/(2q+1) < \beta < 1/2$, то $f_n(x) \rightarrow f(x)$ с вероятностью 1 при $n \rightarrow \infty$ и для некоторого $\varepsilon_0 > 0$

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sup_{0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0} P \left\{ \frac{N_\varepsilon}{n_\varepsilon} \geq m \right\} < \infty.$$

Из этой теоремы и из теорем 1.1 и 1.3 исходит следующая.

Теорема 3.3. Если выполнены условия (А), (В), (С), (D), (Е) и $1/(2q+1) < \beta < 1/2$, то для момента остановки (3.3) справедливы соотношения:

- 1) для любого $\varepsilon > 0$ $P\{N_\varepsilon < \infty\} = 1$;
- 2) $N_\varepsilon \rightarrow \infty$ с вероятностью 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$;
- 3) $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E(N_\varepsilon) = \infty$;
- 4) $N_\varepsilon/n_\varepsilon \rightarrow 1$ с вероятностью 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$.

$$5) \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{E(N_\varepsilon)}{n_\varepsilon} = 1.$$

Теорема 3.4. Если выполнены условия (А), (В), (С), (D) и $1/(2q+1) < \beta < 1/2$, то

$$\zeta_\varepsilon(t), \quad t \in [0, 1] \rightarrow J W(t), \quad t \in [0, 1] \text{ при } \varepsilon \rightarrow 0,$$

где случайный процесс

$$\zeta_\varepsilon(t) = \sigma^{-1} n_\varepsilon^{\frac{1-\beta}{2}} \sum_{i=1}^{[n_\varepsilon t]} Y_{n_\varepsilon}(K, X_i),$$

$t \in [0, 1]$ и $W(t)$, $t \in [0, 1]$ — стандартный винеровский процесс с $EW(t) = 0$, $EW^2(t) = t$.

Из теоремы 1.2 вытекает приведенная далее.

Теорема 3.5. Пусть выполнены условия (А), (В), (С), (D) и $1/(2q+1) < \beta < 1$. Тогда

$$\sigma^{-1} N_\varepsilon^{\frac{1-\beta}{2}} (f_{N_\varepsilon}(x) - f(x)) \rightarrow DN(0,1)$$

при $\varepsilon \rightarrow 0$ и $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} P(f(x) \in I(N_\varepsilon)) \geq \gamma$.

Следствие 3.1. Пусть выполнены условия (А), (В) и $1/(2q+1) < \beta < 1/2$. Тогда момент остановки (3.3) является асимптотически состоятельным.

IV. Последовательное точечное оценивание функционала от неизвестной функции распределения

Пусть $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ сл. вел. с неизвестной ф.р. $F \in \mathcal{F}$, где $\mathcal{F}$ семейство ф.р., удовлетворяющих определенным условиям регулярности. Для оценки функционала $\theta(F)$ от ф.р. $F(x)$ рассмотрим статистику $\theta_n = \theta_n(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$, обозначим через $\varphi(y)$, $y \geq 0$, положительную возрастающую функцию с $\varphi(0) = 0$, через $\alpha_n = \alpha_n(F) = |\theta_n -$

$-\theta(F)|$ — абсолютную погрешность оценивания и через ε — стоимость единицы выборки.

Определение 4.1. Величина $L_n = L_n(\varepsilon, F) = \varphi(\alpha_n) + \varepsilon n$ называется функцией потерь оценивания $\theta(F)$ статистикой $\theta_n = \theta_n(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$.

Замечание 4.1. Если $\varphi(y) = y$, то L_n — линейная функция потерь, а если $\varphi(y) = y^2$, то L_n — квадратичная функция потерь.

Введем условие

(A): $\beta_n(F) = E(\varphi(\alpha_n))$ для всех $n \geq 1$ существует, убывает по n и $\lim_{n \rightarrow \infty} \beta_n(F) = 0$.

Определение 4.2. Величина

$$R_n(\varepsilon, F) = E(L_n(\varepsilon, F)) = \beta_n(F) + \varepsilon n$$

называется функцией риска оценивания $\theta(F)$ статистикой $\theta_n = \theta_n(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$.

Поскольку величина $\beta_n(F)$ убывает, а εn возрастает по n , то существует такое оптимальное значение $n_0 = n_0(\varepsilon, F)$, что

$$R_{n_0}(\varepsilon, F) = \inf_{n \geq n_0} R_n(\varepsilon, F). \quad (4.1)$$

Определение 4.3. Если для оценки $\theta_n = \theta_n(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ выполняется (4.1), то это называется оценкой минимального риска (ОМР).

Здесь следует отметить, что оптимальный объем выборки $n_0 = n_0(\varepsilon, F)$ зависит от неизвестной ф.р. $F(x)$ через $\beta_n(F)$, следовательно, как отмечено во введении, только выборка со случайным объемом в виде момента остановки может обеспечить выполнение (4.1), т.е. ОМР θ_n может быть построена, когда n — случайный момент остановки, причем эти результаты будут асимптотическими при $\varepsilon \rightarrow 0$.

Для нахождения этого момента остановки введем условие

(B): существуют такие постоянные $0 < m \leq 1$ и $0 < \beta_0(F) < \infty$, $F \in \mathcal{F}$, что $n^m \beta_n(F) \rightarrow \beta_0(F)$ при $n \rightarrow \infty$.

Замечание 4.2. Если $\varphi(y) = y$, то $m = 1/2$, а если $\varphi(y) = y^2$, то $m = 1$.

Из условия (B) получаем соотношение $R_n(\varepsilon, F) = \beta_n(F) + \varepsilon n \approx n^{-m} \beta_0(F) + \varepsilon n$ при $n \rightarrow \infty$, где символ $a_n \approx b_n$ означает

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_n}{b_n} = 1.$$

Через $R_n^*(\varepsilon, F) = n^{-m} \beta_0(F) + \varepsilon n$ обозначим функцию риска, асимптотически равную функции риска $R_n(\varepsilon, F)$.

Определение 4.4. Если для оценки $\theta_n = \theta_n(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ существует такое значение $n_0 = n_0(\varepsilon, F)$, что выполняется соотношение

$$R_{n_0}^*(\varepsilon, F) = \min_{n \geq 1} R_n^*(\varepsilon, F),$$

то $R_n(\varepsilon, F)$ называется асимптотически минимальной функцией риска, а величина $n_0 = n_0(\varepsilon, F)$ — асимптотически оптимальным объемом выборки.

Лемма 4.1. Если выполнены условия (A) и (B), то асимптотически оптимальный объем выборки

$$n_0 = n_0(\varepsilon, F) = \inf \left\{ n \geq 1 : n \geq \left(\frac{m \beta_0(F)}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{m+1}} \right\}$$

и минимальное значение функции риска $R_n^*(\varepsilon, F) = n^{-m} \beta_0(F) + \varepsilon n$ составит $R_{n_0}^*(\varepsilon, F) = (\varepsilon^m (m + m^{-m}) \beta_0(F))^{1/(1+m)}$.

Оптимальный объем выборки $n_0 = n_0(\varepsilon, F)$ и минимальное значение функции риска $R_{n_0}^*(\varepsilon, F)$ обладают тем недостатком, что они определяются функционалом $\beta_0(F)$ от неизвестной ф.р. F , поэтому необходимо оценить $\beta_0(F)$. Предположим, что существует состоятельная положительная оценка $b_n = b(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ для $\beta_0(F)$, $F \in \mathcal{F}$, $n \geq 1$, такая, что выполняется условие (C): существуют число $\alpha > m + \gamma$ и целое n_0 такие, что для любого $\delta > 0$ и $n \geq n_0$

$$P\{|b_n - \beta_0(F)| \geq \delta\} \leq \frac{c(\alpha, \delta)}{n^{1+\alpha}},$$

где $0 < c(\alpha, \delta) < \infty$ — постоянная.

Исходя из вида асимптотически оптимального объема выборки $n_0 = n_0(\varepsilon, F)$, определим момент остановки $N(\varepsilon)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} N(\varepsilon) &= \inf \left\{ n \geq 1 : n \geq \left(\frac{m(b_n + n^{-\gamma})}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{m+1}} \right\} = \\ &= \inf \left\{ n \geq 1 : n^{m+1} \geq \frac{m(b_n + n^{-\gamma})}{\varepsilon} \right\}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Теорема 4.1. Если выполнены условия (A), (B) и (C), то справедливы следующие утверждения:

- 1) для любого $\varepsilon > 0$ $P\{N_\varepsilon < \infty\} = 1$;
- 2) $N_\varepsilon \rightarrow \infty$ с вероятностью 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$;
- 3) $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E(N_\varepsilon) = \infty$;
- 4) $\frac{N(\varepsilon)}{n_0(\varepsilon, F)} \rightarrow 1$ с вероятностью 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$.

Теорема 4.2. Если выполнены условия (A), (B), (C) и для некоторого $\varepsilon_0 > 0$ ряд

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sup_{0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0} P\left\{ \frac{N(\varepsilon)}{n_0(\varepsilon, F)} \geq m \right\}$$

сходится, тогда $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{E(N(\varepsilon))}{n_0(\varepsilon, F)} = 1$.

Рассмотрим последовательную точечную оценку $\theta_{N(\varepsilon)} = \theta_{N(\varepsilon)}(\xi_1, \xi_2, \dots, \theta_{N(\varepsilon)})$, основанную на правиле остановки (4.2) с функцией риска $R_{N(\varepsilon)}^*(\varepsilon, F) = E(\varphi(\alpha_{N(\varepsilon)})) + \varepsilon N(\varepsilon)$.

Определение 4.5. Если

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{R_{N(\varepsilon)}^*(\varepsilon, F)}{R_{n_0}(\varepsilon, F)} = 1 \text{ для любого } F \in \mathcal{F}, \quad (4.3)$$

то $\theta_{N(\varepsilon)}$ называется оценкой с асимптотически минимальным риском (ОАМР) для $\theta(F)$.

Введем условия регулярности:

(D): для любых $t_1, t_2 \in R_1$ существует постоянная c , не зависящая от t_1 и t_2 такая, что функция $\varphi(y), y \geq 0$ удовлетворяет $\varphi(|t_1 - t_2|) \leq c|t_1 - t_2|^{2m}$;

(E): для $r > 4$ существуют постоянная $c_r < \infty$ и целое число n_0 такие, что

$$E\left\{(\sqrt{n}|\theta_n - \theta(F)|)^r\right\} \leq c_r \text{ для } n \geq n_0;$$

(F): существует такое n_0 , что

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E\left\{\max_{k: |k-n| \leq \delta n} (\sqrt{n}|\theta_k - \theta_n|)^{2m}\right\} = 0 \text{ для } n \geq n_0.$$

Теорема 4.3. Пусть выполнены условия (A), (B), (C), (D), (E), (F). Тогда выполняется (4.3) и $\theta_{N(\varepsilon)}$ является ОАМР для $\theta(F)$.

Теорема 4.4. Пусть последовательность оценок $\{b_n\}$ удовлетворяет следующим условиям:

(G):

$$\sqrt{n}\left(\frac{b_n}{\beta_0(F)} - 1\right) \rightarrow DN(0, a^2)$$

при $n \rightarrow \infty$ для некоторого конечного a , зависящего от $F(x)$;

(H):

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \lim_{n \rightarrow \infty} P\left\{\max_{k: |k-n| \leq \delta n} \sqrt{n}|b_k - b_n| \geq \lambda\right\} = 0$$

для любого $\lambda > 0$.

Тогда

$$\frac{N(\varepsilon) - n_0(\varepsilon, F)}{\sqrt{n_0(\varepsilon, F)}} \rightarrow DN\left(0, \frac{a^2}{m+1}\right)$$

при $n \rightarrow \infty$ для $\gamma \geq 1/2$ из (4.2).

V. Последовательное точечное оценивание неизвестной функции распределения

В этом пункте проверим выполнение условий регулярности, (A), (B) и (C) в частном случае, когда функционал $\theta(F)$ от неизвестного распределения F равен самой ф.р., т.е. $\theta(F) = F(x)$. Пусть

$\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ — независимые сл. вел. с неизвестной ф.р. $F(x), x \in R_1$. Оценим ее эмпирической ф.р.

$$F_n(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I(\xi_i < x),$$

где $I(A)$ индикатор события A . В качестве функции потерь оценивания неизвестной ф.р. $F(x)$ эмпирической ф.р. $F_n(x)$ примем квадратичную функцию

$$L_n = L_n(\varepsilon, F) = (F_n(x) - F(x))^2 + \varepsilon n.$$

Функция риска оценивания неизвестной ф.р. $F(x)$ статистикой $F_n(x)$ равна $R_n(\varepsilon, F) = M(L_n(\varepsilon, F)) = M(F_n(x) - F(x))^2 + \varepsilon n$. Поскольку $\varphi(y) = y^2$,

$$\alpha_n = |F_n(x) - F(x)| \text{ и } \beta_n(F) = \frac{F(x)(1 - F(x))}{n},$$

$$\text{то } \lim_{n \rightarrow \infty} (n\beta_n(F)) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[n \frac{F(x)(1 - F(x))}{n} \right] =$$

$$= \lim_{n \rightarrow \infty} (F(x)(1 - F(x))) = F(x)(1 - F(x)) = \beta_0(F)$$

и условия (A) и (B) выполняются при $m = 1$.

Минимальное значение функции риска

$$R_n(\varepsilon, F) = \frac{F(x)(1 - F(x))}{n} + \varepsilon n$$

достигается при n , равном

$$n_0 = n_0(\varepsilon, F) = \sqrt{\frac{F(x)(1 - F(x))}{\varepsilon}} =$$

$$= \inf \left(n \geq 1 : n \geq \sqrt{\frac{F(x)(1 - F(x))}{\varepsilon}} \right),$$

и составляет

$$R_{n_0}(\varepsilon, F) = \min_{n \geq 1} R_n(\varepsilon, F) = 2\sqrt{\varepsilon F(x)(1 - F(x))}.$$

Функция $R_{n_0}(\varepsilon, F)$ — минимальная функция риска, а $n_0 = n_0(\varepsilon, F)$ — оптимальный объем выборки. Поскольку оба они зависят от неизвестного $\beta_0(F) = F(x)(1 - F(x))$, то необходимо оценить $\beta_0(F)$. В качестве оценки $\beta_0(F) = F(x)(1 - F(x))$ рассмотрим статистику $b_n = F_n(x)(1 - F_n(x))$ и покажем выполнение условия (C). Поскольку

$$|b_n - \beta_0(F)| = |F_n(x)(1 - F_n(x)) - F(x)(1 - F(x))| =$$

$$= |(F_n(x) - F(x)) - (F_n^2(x) - F^2(x))| =$$

$$= |(F_n(x) - F(x))(1 - F_n(x) - F(x))| \leq$$

$$\leq |F_n(x) - F(x)| \leq \sup_{-\infty < x < \infty} |F_n(x) - F(x)|,$$

то, используя неравенство Дворецкого – Кифера – Вольфовича

$$P\left\{\sup_{-\infty < x < \infty} |F_n(x) - F(x)| \geq \frac{y}{\sqrt{n}}\right\} \leq ce^{-2y^2},$$

$y > 0$, для произвольного числа $\alpha > 0$, получим

$$\begin{aligned} P\{|b_n - \beta_0(F)| \geq \delta\} &= \\ &= P\{|F_n(x)(1 - F_n(x)) - F(x)(1 - F(x))| \geq \delta\} \leq \\ &\leq P\left\{\sup_{0 < x < \infty} |F_n(x) - F(x)| \geq \frac{\delta}{\sqrt{n}}\right\} = \\ &= P\left\{\sup_{0 < x < \infty} |F_n(x) - F(x)| \geq \frac{\delta\sqrt{n}}{\sqrt{n}}\right\} \leq ce^{2n\delta^2} < \frac{c}{n^{1+\alpha}}, \end{aligned}$$

т.е. условие (C) выполняется.

Исходя из вида оптимального объема выборки $n_0 = n_0(\varepsilon, F)$, момент остановки $N(\varepsilon)$ введем следующим образом:

$$\begin{aligned} N(\varepsilon) &= \sqrt{\frac{F_n(x)(1 - F_n(x))}{\varepsilon}} = \\ &= \inf\left(n \geq 1: n \geq \sqrt{\frac{F_n(x)(1 - F_n(x))}{\varepsilon}}\right). \end{aligned}$$

Свойства этого момента остановки приведены в следующей теореме.

Теорема 5.1. Справедливы следующие утверждения:

- 1) для любого $\varepsilon > 0$ $P\{N_\varepsilon < \infty\} = 1$;
- 2) $N_\varepsilon \rightarrow \infty$ с вероятностью 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$;
- 3) $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E(N_\varepsilon) = \infty$;
- 4) $\frac{N(\varepsilon)}{n_0(\varepsilon, F)} \rightarrow 1$ с вероятностью 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$;
- 5) $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{E(N(\varepsilon))}{n_0(\varepsilon, F)} = 1$.

Заключение

При последовательном точечном оценивании, когда функция потерь имеет достаточно общий вид, вместо оценок минимального риска необходимо рассмотреть оценки с асимптотически минимальным риском, построенные по выборкам случайного объема. Предельные теоремы для

случайно остановленных случайных процессов эффективны для исследования асимптотических задач последовательного оценивания.

В последовательном оценивании доверительными интервалами фиксированной ширины при одинаковом доверительном уровне ширина доверительного интервала будет намного короче, чем при обычном непоследовательном оценивании, что имеет существенную роль в прикладных приложениях.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Dantzig G. B.** On the nonexistence of tests of “student’s” hypothesis having power functions independent of σ^2 / Ann. Math. Statist. 1940. N 11. P. 186 – 192.
2. **Lehmann E. L.** Notes on the theory of estimation. — Berkeley: Univ. of Calif. Press, 1951.
3. **Chow Y. S., Robbins H.** On the asymptotic theory of fixed-width sequential confidence intervals for the mean / Ann. Math. Statist. 1965. N 36. P. 457 – 462.
4. **Anscombe F. J.** Large sample theory of sequential estimation / Proc. Cambridge Philos. Soc. 1952. N 48. P. 600 – 607.
5. **Ghosh M., Mukhopadhyay N., Sen P. K.** Sequential estimation. — New York: Wiley, 1996.
6. **Silvestrov D. S.** Limit Theorems for Randomly Stopped Stochastic Processes. — London: Springer-Verlag, 2004.
7. **Shiohama T., Tanagushi M.** Sequential estimation for a functional of the spectral density of a Gaussian stationary process / Ann. Inst. Statist. Math. 2001. Vol. 53. N 1. P. 142 – 158.
8. **Mukhopadhyay N., De Silva B. M.** Sequential methods and their applications. — London: Chapman and Hall, 2009.
9. **Rakhimova G. G.** Application of limit theorems for superposition of random functions to sequential estimation: In the book: Silvestrov S., Rancic M., Malyarenko A. (eds.) Stochastic Processes and Applications / Proceedings in Mathematics & Statistics. Springer, 2018. Chapter 7. P. 148 – 154.
10. **Abdushukurov A. A., Rakhimova G. G.** Asymptotic properties of sequential interval estimation of functionals of a distribution function / Statistical Methods of Estimating and Hypotheses Testing. Collection of Scientific Papers. 2018. Vol. 28. P. 4 – 14 [in Russian].
11. **Rakhimova G. G.** Asymptotic problems of sequential point estimation of functionals of an unknown distribution function / Proceedings of the Republican Scientific and Practical Conference “Statistics and its Applications”, Tashkent, 2019. P. 232 – 238 [in Russian].
12. **Takahata H.** Limiting behavior of density estimates for stationary asymptotically uncorrelated processes / Bull. Tokyo Gak. Univ. Ser. VI. 1977. Vol. 29. P. 1 – 9.
13. **Takahata H.** On recursive density estimators for a class of stationary processes / Bull. Tokyo Gak. Univ. Ser. VI. 1977. Vol. 29. P. 10 – 18.
14. **Tursunov G. T.** Interval estimation of the probability density of an asymptotically uncorrelated process / Theor. Probability Math. Statist. 1984. N 29. P. 141 – 147.
15. **Chanda K. C.** Density estimation for linear processes / Ann. Inst. Statist. Math. 1983. Vol. 35. Part A. P. 439 – 446.
16. **Mirzakhmedov M. A., Tursunov G. T.** The sequential interval estimating of linear random processes / Sixth Int. Vilnius conference on probability theory and math. statist. Abstracts of comm. — Vilnius, 1993. P. 35 – 36.