

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 1 (I) 2018
Том 84

Основан в январе 1932 г.

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

СОДЕРЖАНИЕ

КОЛОНКА РЕДКОЛЛЕГИИ

Махутов Н. А. Актуальные проблемы безопасности критически и стратегически важных объектов 5

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Кротова А. А., Приходько К. Я., Владимирова С. А., Филатова Д. Г. Определение никеля, цинка и кобальта в новых материалах состава $Ni_xCo_{3-x}O_4$ и $Zn_xCo_{3-x}O_4$ методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа 10

Дворецков Р. М., Светлов И. Л., Карачевцев Ф. Н., Загвоздкина Т. Н. Определение легирующих элементов в композитах на основе системы Nb – Si методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой 14

Гудзенко Л. В. Особенности определения основных компонентов некоторых сложных боратов 21

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Горунов А. И. Направленная кристаллизация образцов из нержавеющей стали 316L методом прямого лазерного нанесения металла 29

Дроков В. Г., Дроков В. В., Мухутдинов Ф. И. Оценка технического состояния маслосистемы авиационных газотурбинных двигателей с помощью трибодиагностических методов 36

Григоров И. Г., Зайнулин Ю. Г., Григоров А. И. Исследование изображений микротрещин Палмквиста методом фрактального анализа 47

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Махутов Н. А., Запаринный В. В. Статистический и вероятностный анализ механических свойств для разных технологических выборок 50

Ильин А. В., Артемьев Д. М., Филин В. Ю. Моделирование МКЭ распространения и торможения хрупкого разрушения в пластинах с исходной трещиной 56

Иванов А. М., Коваленко Н. Д., Рааб Г. И. Влияние комбинированного воздействия экструзии и винтового прессования на механические свойства низкоуглеродистой стали при низкой температуре 66

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бушин С. А. Непараметрический алгоритм построения классификационной структуры характеристик испытаний на герметичность 71

Адрес редакции:

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 включен в список изданий,
рекомендованных ВАК
при защите кандидатских
и докторских диссертаций.

© ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская
лаборатория. Диагностика материалов», 2018

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

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика
материалов®” является зарегистрированной тор-
говой маркой ООО “ТЕСТ-ЗЛ”. Все права охраня-
ются законом.

Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

Ю. А. КАРПОВ,

чл.-корр. РАН

С. М. БАРИНОВ,

Ф. БЕРТО (Норвегия),

докт. физ.-мат. наук

В. Т. БУБЛИК,

чл.-корр. РАН

К. В. ГРИГОРОВИЧ,

акад. РАН

А. Г. ДЕДОВ,

акад. РАН

Ю. А. ЗОЛОТОВ,

докт. техн. наук

Л. К. ИСАЕВ,

проф.

С. Г. КАЗАРЯН (Великобритания),

проф.

Д. А. КАЦКОВ (ЮАР),

акад. РАН

В. В. КЛЮЕВ,

Д. К. КОЖАК (Хорватия),

И. И. КУСЕЛЬМАН (Израиль),

докт. техн. наук

Ю. Г. МАТВИЕНКО,

докт. техн. наук

В. М. МАТЮНИН

чл.-корр. РАН

Н. А. МАХУТОВ,

докт. техн. наук

Е. М. МОРОЗОВ,

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

М. Е. НОСОВА

(зам. главного редактора),

докт. техн. наук

А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,

чл.-корр. РАН

О. А. ШПИГУН

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 10.01.2018

Формат 60 × 88 ¹/₈.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель О. А. ШПИГУН

Докт. хим. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, чл.-корр. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КАРАНДАШЕВ, 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 Е. И. РЕВИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель Н. А. МАХУТОВ

Физические методы исследования и контроля — проф. докт. физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК (председатель подсекции), 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, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КАЗАНЦЕВ, 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. ПЕРМЯКОВ, проф. докт. техн. наук И. А. РАЗУМОВСКИЙ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель 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 Л. К. ИСАЕВ

И. В. БОЛДЫРЕВ, проф. докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, акад. РАН А. Г. ДЕДОВ, канд. техн. наук Г. Р. НЕЖИХОВСКИЙ

Редактор отдела канд. хим. наук Е. И. РЕВИНА

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 1 (I) 2018
VOL. 84

Published since 1932

CONTENTS

EDITORIAL COLUMN

Makhutov N. A. Topical security issues of critical and strategic facilities 5

SUBSTANCES ANALYSIS

Determination of nickel, zinc and cobalt in advanced materials based on **Krotova A. A., Prikhodko K. Ya., Vladimirova S. A., Filatova D. G.** $Ni_xCo_{3-x}O_4$ and $Zn_xCo_{3-x}O_4$ by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and X-ray fluorescence. 10

Dvoretzky R. M., Svetlov I. L., Karachevtsev F. N., Zagvozdki-na T. N. ICP-AES determination of alloying elements in Nb – Si based composites 14

Gudzenko L. V. Features of determining the main components of complex borates 21

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

Gorunov A. I. Directional crystallization of 316L stainless steel specimens by direct laser cladding 29

Drokov V. G., Drokov V. V., Muhutdinov F. I. Current state and prospects of increasing the reliability of tribodiagnostics in assessing technical conditions of the oil lubrication systems of gas-turbine aircraft engines 36

Grigorov I. G., Zainulin Yu. G., Grigorov A. I. Study of the images of palmquist microcracks by fractal analysis 47

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Makhutov N. A., Zatsarinny V. V. The statistical and probabilistic analysis of the mechanical properties for different technological samples 50

Ilyin A. B., Artemiev D. M., Filin V. Yu. Simulation of the propagation and arrest of the brittle fracture in steel plates of different thicknesses with initial crack using finite element method. 56

Ivanov A. M., Kovalenko N. D., Raab G. I. The effect of the combined impact of extrusion and screw pressing on the mechanical properties and fracture mechanism of low carbon steels at low temperatures 66

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Bushin S. A. Non-parametric algorithm for constructing classification structure of the leakage test characteristics 71

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnostics materialov".
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia

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.

© JSC Izdatel'stvo "TEST-ZL", "Zavodskaya laboratoriya.Diagnostics materialov", 2018

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



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

Editorial Board:

Editor-in-chief

Academician of RAS
Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS
S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (Norway),
Doctor of Phys. and Math. Sci.
V. T. BUBLIK,

Corresponding Member of RAS
K. V. GRIGOROVICH,
Academician of RAS

A. G. DEDOV,
Academician of RAS
Yu. A. ZOLOTOV,
Doctor of Technical Sciences
L. K. ISAEV,
Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)
Prof.

D. A. KATSKOV (SAR),
Academician of RAS
V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (Croatia),
I. I. KUSELMAN (Israel),
Doctor of Technical Sciences

Yu. G. MATVIENKO,
Doctor of Technical Sciences
V. M. MATYUNIN,

Corresponding Member of RAS
N. A. MAKHUTOV,
Doctor of Technical Sciences
E. M. MOROZOV,
Corresponding Member of RAS
D. A. NOVIKOV,
M. E. NOSOVA
(Deputy Editor-in-Chief),

Doctor of Technical Sciences
A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,
Corresponding Member of RAS
O. A. SHPIGUN

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 10.01.2018
Format 60 × 88 ¹/₈.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable

Proofreading by **L. I. Sazhina**

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman **O. A. SHPIGUN**

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Corresponding Member 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 **E. I. REVINA**

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman **N. A. MAKHUTOV**

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. T. Bublik** (Chairman of the subsection); Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **C. 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**; 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 **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**

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman **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: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-05-09

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ КРИТИЧЕСКИ И СТРАТЕГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ОБЪЕКТОВ¹© **Николай Андреевич Махутов**

Институт машиноведения РАН, НИИ Транснефть, Москва, Россия; e-mail: kei51@mail.ru

TOPICAL SECURITY ISSUES OF CRITICAL AND STRATEGIC FACILITIES© **Nikolai A. Makhutov**Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;
The Pipeline Transport Institute, Moscow, Russia; e-mail: kei51@mail.ru

Современное машиностроение — промышленная база создания критически (КВО) и стратегически (СВО) важных объектов для жизнеобеспечения человека, общества и государства. Этими объектами являются: крупные энергетические установки — атомные энергетические реакторы на тепловых и быстрых нейтронах единичной мощностью от 200 до 1200 МВт; экспериментальные гидравлические электростанции мощностью 1000 – 6700 МВт; уникальные морские платформы для шельфовой добычи углеводородов общей массой до 160 тыс. т; хранилища энергоресурсов (в том числе сжиженных газов) емкостью до 120 тыс. м³; магистральные трубопроводы диаметром 800 – 1420 мм на давление до 2500 МПа; сверхмощные прокатные станы, обрабатывающие центры, технологические прессы с усилиями до 750 тыс. кН; транспортные системы для перевозки опасных грузов и большого числа пассажиров; уникальные инженерные сооружения гражданского и оборонного назначения массой до 15 тыс. т.

Стратегии научно-технологического развития и национальной безопасности России должны опираться на достижения фундаментальной теории безопасности, а также изменение действующих традиционных подходов к обеспечению требуемых условий безаварийной эксплуатации на новые и перспективные. В основу последних должны быть положены нормируемые параметры рисков и безопасности, обосновываемые по комплексам критериев прочности, ресурса, надежности и живучести. При этом ключевым фактором в решении данных проблем становится использование концепции расчетно-эксперимен-

тальных оценок, нормирования и регулирования риска и технической диагностики состояния конструкционных материалов и объектов техносферы с учетом возникновения нештатных опасных, кризисных, аварийных и катастрофических ситуаций.

Согласно федеральному закону «О стратегическом планировании в Российской Федерации» с учетом обеспечения и повышения безопасности КВО и СВО в качестве исходных следует назвать четыре основных направления:

проектное обоснование прочности, ресурса, живучести и надежности;

диагностика состояния объектов на всех стадиях их жизненного цикла;

определение рисков возникновения техногенных, природно-техногенных и антропогенно-природно-техногенных аварий и катастроф;

комплексный мониторинг текущего состояния объектов и рисков при их функционировании и выводе из эксплуатации.

Данные направления ввиду потенциальных опасностей и технологической сложности КВО и СВО должны быть отнесены к четырем складывающимся в процессе эксплуатации этих объектов состояниям:

штатные состояния и нормальные ситуации при эксплуатации в рамках проектных решений;

отклонения от штатных ситуаций, учтенных в проекте;

опасные аварийные состояния и аварийные ситуации при эксплуатации, частично парируемые в проектных решениях;

предельно опасные катастрофические состояния и катастрофические чрезвычайные ситуации, предусматриваемые в проекте с невоз-

¹ Работа выполнена при поддержке Гранта РНФ № 14-19-00776-П.

возможностью и неопределенностью их детального анализа.

Для обеспечения прочности, ресурса, живучести и безопасности КВО и СВО в целом следует исходить из того, что степень научной обоснованности технических заданий, проектно-конструкторской документации, методов, систем, средств и аппаратуры для расчетов, испытаний, диагностики и мониторинга, а также накопленный практический опыт в сфере конструирования и эксплуатации по мере перехода от штатных (нормальных) состояний к аварийным и катастрофическим характеризуются тремя основными тенденциями:

экспоненциально нарастающими рисками, характеризующими рассматриваемые кинетические во времени t процессы накопления повреждений $d(t)$;

существенно сокращающимися уровнем и возможностями расчетов и диагностики напряженно-деформированных ($\sigma - \epsilon$) и предельных состояний при переходе от штатных ситуаций к катастрофическим;

относительно невысоким, особенно для катастрофических ситуаций, уровнем расчетов и мониторинга состояний и рисков $R(t)$.

В отечественной практике в соответствии с федеральными законами «О техническом регулировании», «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», решениями Совета Безопасности Российской Федерации и Государственного совета по анализу аварий и катастроф в техносфере используется категорирование объектов по числам циклов нагружений:

объекты технического регулирования (ОТР) — $10^6 - 10^7$;

опасные производственные объекты (ОПО) — $10^4 - 5 \cdot 10^5$;

критически важные объекты (КВО) — $10^3 - 5 \cdot 10^3$;

стратегически важные объекты (СВО) — $10^2 - 10^3$.

Для всех стадий создания и эксплуатации указанных потенциально опасных объектов системы расчетов и диагностики остаются важнейшим фактором обеспечения безопасности. Их условно можно представить состоящими из следующих основных групп:

встроенные системы, функционирующие на всех стадиях нормальной эксплуатации объектов и обеспечивающие срабатывание систем аварийной защиты;

встроенные системы, включаемые в работу при возникновении и развитии режимных и проектных аварийных ситуаций, дополненные системами защиты и аварийной остановки объектов;

объектовые и внеобъектовые системы диагностики предвестников возникновения тяжелых аварий и их развития, действующие непрерывно или периодически и включаемые в систему мониторинга за проектных и гипотетических аварий;

внеобъектовые и объектовые системы диагностики, доставляемые в зону проектных, запроектных и гипотетических аварий.

Решенные к началу XXI в. проблемы характеризуются исторически сложившейся последовательностью формирования фундаментальных научных основ, разработки инженерных методов расчетов и испытаний, создания норм и правил проектирования и изготовления объектов техносферы, обеспечения их функционирования в заданных пределах проектных режимов и параметров: «прочность $\rightarrow$ жесткость $\rightarrow$ устойчивость $\rightarrow$ ресурс $\rightarrow$ надежность $\rightarrow$ живучесть $\rightarrow$ безопасность $\rightarrow$ риск $\rightarrow$ защищенность». При этом в традиционном анализе названных направлений в самом общем виде приняты следующие определяющие параметры: R_σ — прочность, определяемая сопротивлением разрушению несущих элементов при штатных и аварийных воздействиях; R_λ — устойчивость, определяемая сопротивлением потери начальной формы λ несущих элементов при действии штатных или аварийных нагрузок; R_δ — жесткость, определяемая сопротивлением несущих элементов достижению недопустимых деформаций δ при действии штатных или аварийных нагрузок; R_{Nt} — ресурс (долговечность), определяемый временем t или числом циклов N до разрушения или потери устойчивости; P_{QR} — надежность, определяемая способностью объекта выполнять заданные функции в штатном или поврежденном состоянии при заданных нагрузках Q или ресурсе R_{Nt} ; L_{ld} — живучесть, определяемая способностью объекта выполнять свои функции в ограниченном объеме при недопустимых нормах повреждений d или размерах дефектов l ; S — безопасность, определяемая способностью объекта не переходить в катастрофическое состояние с нанесением значительных ущербов человеку, техносфере и природной среде; R — риск, определяемый вероятностью возникновения на объекте неблагоприятных ситуаций и возможными ущербами от этих ситуаций в штатных и нештатных условиях; Z_k — защищенность, определяемая способностью объекта противостоять возникновению и развитию неблагоприятных ситуаций в штатных и нештатных условиях.

Параметры R_σ , R_λ , R_δ характерны для ОТР; R_σ , R_λ , R_δ , R_{Nt} — для ОПО; R_σ , R_λ , R_δ , R_{Nt} , P_{QR} , L_{ld} , S — для КВО; R_σ , R_λ , R_δ , R_{Nt} , P_{QR} , L_{ld} , S , R , Z_k — для СВО.

На основе анализа традиционных и новых перспективных требований к обеспечению безопасных условий эксплуатации и соответствующих им параметров можно построить зоны обеспеченности и необеспеченности работоспособности объектов техносферы по указанным выше критериям. При этом могут быть выделены основные этапы развития, базовые требования и основные практические результаты взаимодействия названных выше направлений. В этом случае следует иметь в виду, что решение новых проблем защищенности, риска и безопасности должно обязательно опираться на решение проблем живучести, надежности, ресурса, жесткости, устойчивости и прочности.

Фундаментальные результаты определения и обеспечения прочности были получены к началу XX века, а замкнутый анализ жесткости и устойчивости завершился к его середине. Во второй половине XX века сформировались теория и практика обеспечения ресурса, надежности, живучести. В конце прошлого века была поставлена новая фундаментальная проблема анализа и обеспечения безопасности и риска для всех потенциально опасных объектов с переходом на управление безопасностью по критериям рисков. На этих этапах требование безопасности было сформулировано как определяющее, что определило разработку нового направления ее обеспечения как основного для будущего развития техносферы и научно-технологического развития России.

В соответствии с изложенным выше базовое выражение, характеризующее защищенность объектов техносферы (ОТР, ОПО, КВО, СВО) от аварий и катастроф, может быть представлено в виде функционала, включающего в себя параметры прочности, ресурса, живучести, безопасности и рисков:

$$Z_k(\tau) = F_z\{R(\tau), S(\tau), L_{ld}(\tau), P_{QR}(\tau), R_{N_t}(\tau), R_\delta(\tau), R_\lambda(\tau), R_\sigma(\tau)\}. \quad (1)$$

Основным направлением анализа и обеспечения защищенности объектов от неблагоприятных ситуаций с учетом выражения (1) является реализация требований к их работоспособности в штатных, аварийных и катастрофических ситуациях.

Новым направлением фундаментальных и прикладных исследований для обеспечения защищенности рассматриваемых высокорисковых КВО и СВО от неблагоприятных ситуаций является именно то, которое изначально формирует уровень защищенности объекта $Z_k(\tau)$. Защищен-

ность $Z_k(\tau)$ определяется через формирующиеся $R(\tau)$ и приемлемые $[R(\tau)]$ риски:

$$Z_k(\tau) = R(\tau)\{1 - [R(\tau)]/R(\tau)\}. \quad (2)$$

Риски $R(\tau)$, формирующиеся на данной стадии τ жизненного цикла, научно обосновываются и оцениваются по вероятностям (частотам) $P(\tau)$ возникновения отказов, аварийных или катастрофических ситуаций и сопутствующим им ущербам $U(\tau)$:

$$R(\tau) = P(\tau)U(\tau). \quad (3)$$

Этот уровень защищенности определяет все основные группы требований:

безопасности $S(\tau)$ и рисков $R(\tau)$;
ресурса $R_{N_t}(\tau)$, надежности $P_{QR}(\tau)$, живучести $L_{ld}(\tau)$;
прочности $R_\sigma(\tau)$, жесткости $R_\delta(\tau)$, устойчивости $R_\lambda(\tau)$.

Приемлемые риски $[R(\tau)]$ на основе анализа критических отказов, аварий и катастроф научно обосновываются и директивно назначаются по наиболее опасным, критическим параметрам $P_k(\tau)$, $U_k(\tau)$, $R_k(\tau)$ с введением запасов по рискам n_R ($n_R \geq 1$):

$$[R(\tau)] = \frac{R_k(\tau)}{n_R} = \frac{P_k(\tau)U_k(\tau)}{n_R}. \quad (4)$$

Безопасность объекта $S(\tau)$ оценивается по неравенствам

$$S(\tau) > 0 \text{ при } R(\tau) \leq [R(\tau)]. \quad (5)$$

Живучесть объекта в количественной форме определяется через сопоставление параметров развития дефектов $l(\tau)$ и повреждений $d(\tau)$:

$$l(\tau) \leq [l(\tau)]; \quad d(\tau) \leq [d(\tau)];$$

$$[l(\tau)] = l_k(\tau)/n_l; \quad [d(\tau)] = d_k(\tau)/n_d, \quad (6)$$

где $[l(\tau)]$, $[d(\tau)]$ — допускаемые дефекты и повреждения; n_l , n_d — запасы по дефектам и повреждениям, $\{n_l, n_d\} \geq 1$.

Надежность $P_{QR}(\tau)$ находится по вероятностным характеристикам эксплуатационной нагруженности $Q(\tau)$ и ресурса $R_{N_t}(\tau)$ на основе функций распределения f эксплуатационных воздействий $Q^3(\tau)$ и предельных нагрузок $Q_k(\tau)$ для заданных N_k , τ_k . При этом обычно используются «деревья событий» и «деревья отказов» по опыту предшествующей эксплуатации аналогичных объектов техносферы. В такой формулировке может определяться технический риск

$$R_T(\tau) = 1 - P_{QR}(\tau). \quad (7)$$

Параллельно с анализом надежности $P_{QR}(\tau)$ и техногенного риска $R_\tau(\tau)$ устанавливаются параметры ущербов $U(\tau)$ (в первую очередь экономических), соответствующих достижению рассматриваемых состояний (отказ, авария, катастрофа).

Ресурс $R_{N\tau}$ несущих элементов определяется нормативными и уточненными расчетами по кривым циклической (N) и длительной (τ) прочности для номинальных и локальных амплитудных значений напряжений и деформаций $\sigma_{an}(\tau)$, $\sigma_{amax}(\tau)$, $e_{an}(\tau)$, $e_{amax}(\tau)$:

$$R_{N\tau} = F_{N\tau}\{(\sigma_{an}(\tau), \sigma_{amax}(\tau)), (e_{an}(\tau), e_{amax}(\tau)),$$

$$((\langle\sigma_a - N\rangle), (\langle e_a - N\rangle)), ((\langle\sigma - \tau\rangle), (\langle e - \tau\rangle))\}, \quad (8)$$

где $\langle\sigma_a - N\rangle$, $\langle e_a - N\rangle$, $\langle\sigma - \tau\rangle$, $\langle e - \tau\rangle$ — уравнения кривых циклической (N) и длительной (τ) прочности в напряжениях σ и деформациях e , получаемые по результатам стандартных испытаний гладких лабораторных образцов.

Если проводятся статистические испытания серий образцов с оценкой вероятностей циклических и длительных разрушений, то по выражению (8) можно найти показатели надежности $P_{QR}(\tau)$.

Жесткость $R_\delta(\tau)$ несущих элементов определяется расчетами их деформаций — перемещений $\delta(\tau)$ при эксплуатационных воздействиях $Q^3(\tau)$ и выбранных размерах сечений F и длины L :

$$R_\delta(\tau) = \delta(\tau) \leq [R_\delta(\tau)] = \delta_k(\tau)/n_\delta, \quad (9)$$

где $[R_\delta(\tau)]$ — допускаемые деформации; $\delta_k(\tau)$ — критические деформации; n_δ — запас по деформациям ($n_\delta \geq 1$).

Для оценки величин $\delta(\tau)$ используются уравнения кривых деформирования « $\sigma - e$ » при статическом, циклическом и длительном нагружении. Расчетными характеристиками механических свойств при этом являются модули упругости E , коэффициенты Пуассона μ и показатели упрочнения m неупругой области.

Устойчивость $R_\lambda(\tau)$ определяется расчетом на потерю устойчивости (в упругой области — по уравнениям Эйлера, в упругопластической — по формулам Журавского):

$$R_\lambda = Q_k(\tau)/Q^3(\tau) = n_y, \quad (10)$$

где $Q_k(\tau)$ — критические нагрузки при потере устойчивости; n_y — запас на устойчивость ($n_y \geq 1$). В расчет $Q_k(\tau)$ входят модули продольной упругости E и показатели упрочнения в неупругой области m , зависящие от времени, числа циклов нагружения.

Прочность $R_o(\tau)$ несущих элементов находится с использованием максимальных номинальных и локальных напряжений $\sigma_{max}(\tau)$ деформаций $e_{max}(\tau)$ для экстремальных эксплуатационных нагрузок $Q_{max}(\tau)$:

$$\{\sigma_{max}(\tau), e_{max}(\tau)\} = F_{\sigma e}\{Q_{max}(\tau), R, L, E, \mu, m\}, \quad (11)$$

$$\{\sigma_{max}(\tau), e_{max}(\tau)\} \leq \{[\sigma(\tau)], [e(\tau)]\} = \left\{ \frac{\sigma_k(\tau)}{n_\sigma}, \frac{e_k(\tau)}{n_e} \right\}, \quad (12)$$

где $[\sigma(\tau)]$, $[e(\tau)]$, $\sigma_k(\tau)$, $e_k(\tau)$ — допускаемые и критические (разрушающие) напряжения и деформации для заданных режимов нагружения (по числу циклов N , времени τ и температуре t); n_σ , n_e — запасы по напряжениям и деформациям ($1 \leq n_\sigma < n_e$).

В традиционных расчетах в качестве силовых критериев $\sigma_k(\tau)$ используются пределы текучести σ_t (или $\sigma_{0,2}$), прочности σ_b , сопротивление разрыву в шейке S_k без увязки со временем τ , а также предел длительной прочности $\sigma_k(\tau) = \sigma_{дп}$. Характеристики σ_t , $\sigma_{0,2}$, σ_b , $\sigma_{дп}$ определяются стандартными испытаниями в соответствующем диапазоне температур t .

В качестве критической деформации $e_k(\tau)$ используется деформация предела текучести σ_t/E (или $\sigma_{0,2}/E$), равномерная деформация e_b на пределе прочности σ_b или истинная предельная деформация в шейке при разрыве

$$e_k = \ln \frac{100}{100 - \psi_k}, \quad (13)$$

где ψ_k — относительное сужение в шейке (в процентах).

Система выражений (1) – (13) является основой для анализа и назначения ключевых параметров безопасности, рисков и защищенности в первую очередь КВО и СВО. Они используются на основе общих уравнений механики деформирования и разрушения (сопротивления материалов, теорий усталости, упругости, пластичности, ползучести, термоциклической прочности, линейной и нелинейной механики разрушения, механики катастроф, риска и безопасности). Эти уравнения позволяют построить диаграммы деформирования, повреждения, развития трещин и разрушения как исходные условия возникновения отказов, повреждений, аварий и катастроф для проектных, запроектных и гипотетических ситуаций.

Если для ОТР и ОПО к концу XX века можно было использовать указанную выше прямую по-

следовательность, то для КВО и СВО с 2020 г. важной станет обратная постановка задач: «защищенность → риск → безопасность → живучесть → надежность → ресурс → устойчивость → жесткость → прочность». В этом случае определяющими будут выражения (1) – (5). Их реализация на практике потребует выполнения условий (6) – (12), которые до настоящего времени были базовыми.

При практическом использовании действующих и разработке новых расчетно-экспериментальных методов и диагностических систем применительно к каждой группе объектов (ОТР, ОПО, КВО, СВО), к каждому классу катастроф и каждому типу аварийных ситуаций должны быть выделены следующие определяющие расчетные и диагностируемые характеристики:

состояния наиболее важных потенциально опасных систем, компонентов узлов и деталей в штатных и аварийных ситуациях;

повреждающих факторов при возникновении и развитии аварийных ситуаций;

состояния конструкционных материалов и их свойств с учетом эффектов старения и деградации.

К наиболее важным относятся характеристики и параметры состояния эксплуатируемых объектов в их наиболее нагруженных элементах — напряжения σ (деформации ϵ), температуры t , размеры, формы и места возникновения дефектов (трещин) l , которые изменяются при эксплуатации во времени τ . Эти параметры оказываются зависящими от реальных условий нагружения (давления, механических, тепловых и электромагнитных усилий, скоростей, ускорений), геометрических форм и размеров конструктивных элементов, свойств конструкционных материалов.

Поскольку возникновение и развитие практически всех аварийных ситуаций на объектах техносферы начинается с повреждений их несущих элементов (разрушения, деформирования, разуплотнения, потери устойчивости), то в процессе диагностирования подлежат обязательному определению максимальные ($\sigma_{\max}$, $\epsilon_{\max}$, $t_{\max}$) и амплитудные (σ_a , ϵ_a , t_a) значения базовых параметров нагруженности этих элементов — напряжений, деформаций, температур.

Для диагностики (измерений) состояний объектов и мониторинга (расчет и измерения) в реальном масштабе времени эксплуатации или при проведении регламентных работ с остановкой соответствующих объектов могут быть исполь-

зованы как широко применяемые, так и новые методы и средства — оптические, физические, механические, электромеханические. К ним можно отнести: внешний осмотр, ультразвуковую и магнитную дефектоскопию, методы проникающих жидкостей и фотоупругости, тензометрию, виброметрию, термометрию, акустическую эмиссию, термовидение, рентгенографию, томографию, голографию. При этом оказывается, что пока отсутствуют универсальные методы, позволяющие одновременно вести измерения всех указанных выше параметров с необходимой точностью.

При постановке новых задач многопараметрической диагностики состояния КВО и СВО первоочередное значение имеет получение эксплуатационной информации о названных выше параметрах с учетом всех особенностей функционирования рассматриваемых объектов. При этом следует иметь в виду, что только получение полной информации о комбинации всех требуемых по выражениям (1) – (13) параметров в их непосредственном взаимодействии позволяет провести комплексную оценку поврежденности и опасных состояний объекта с использованием характеристик фактических и приемлемых рисков.

В дальнейших концепциях, стратегиях, нормах и правилах развития техносферы жизнеобеспечения человека, общества и государства с использованием всего многообразия ее объектов внимание должно уделяться совершенствованию методов, систем и средств обеспечения и повышения безопасности $S(\tau)$ и защищенности $Z_k(\tau)$ по критериям как текущих $R(\tau)$, так и допускаемых $[R(\tau)]$ рисков для КВО и СВО.

Журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», сохраняя и развивая свои традиции, будет и в дальнейшем уделять внимание решению актуальных проблем безопасности критически и стратегически важных объектов, включая вопросы расчетов, испытаний, диагностики и мониторинга состояния материалов и несущих элементов этих объектов техносферы, а также комплексное обоснование на основе выражений (1) – (13) прочности, ресурса, живучести, безопасности и защищенности по критериям риска для всех стадий жизненного цикла. Это может способствовать поэтапному комплексному переходу страны на новый уровень государственного планирования, отвечающего стратегиям научно-технологического развития и национальной безопасности.

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-10-13

УДК (UDC) 543.4,546.3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ, ЦИНКА И КОБАЛЬТА
В НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ СОСТАВА $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ И $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$
МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ
ПЛАЗМОЙ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА¹**

© Алина Александровна Кротова, Ксения Ярославовна Приходько,
Светлана Александровна Владимирова, Дарья Геннадиевна Филатова

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: gak1.analyt@gmail.com

Статья поступила 26 сентября 2017 г.

Предложен подход к анализу новых сенсорных материалов на основе оксида кобальта, модифицированных оксидами цинка или никеля, с применением методов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Показано, что определение Ni, Zn и Co в новых материалах на основе оксида кобальта возможно методом ИСП-МС в растворах со стандартным отклонением 0,06, 0,06 и 0,05 соответственно. Результаты определения элементов методом ИСП-МС в растворах использованы для аттестации результатов, полученных методом РФА без пробоподготовки. Установлено, что метод РФА позволяет правильно анализировать образцы состава $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ без разложения. Результаты определения согласуются с теоретически рассчитанными количествами при анализе образцов, полученных как из нитратов, так и из оксалатов никеля и кобальта. Для анализа образцов состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ методом РФА необходимо применять градуировку на основе результатов определения, полученных методом ИСП-МС. Показано, что доля цинка в образцах выше теоретической на 10 – 30 %, что связано с неполным осаждением кобальта из раствора в условиях синтеза.

Ключевые слова: новые сенсорные материалы; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; рентгенофлуоресцентный анализ; цинк; кобальт; никель.

**DETERMINATION OF NICKEL, ZINC AND COBALT IN ADVANCED MATERIALS
BASED ON $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ AND $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA
MASS SPECTROMETRY (ICP-MS) AND X-RAY FLUORESCENCE**

© Alina A. Krotova, Kseniya Ya. Prikhodko,
Svetlana A. Vladimirova, and Darya G. Filatova

M. V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia; e-mail: gak1.analyt@gmail.com

Submitted September 26, 2017.

An approach to analysis of advanced sensor materials based on cobalt oxide modified with zinc or nickel oxides is developed using X-ray fluorescence analysis (XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). It is shown that determination of Ni, Zn and Co in novel materials based on cobalt oxide using ICP-MS in solutions is possible, standard deviation being 0.06, 0.06, and 0.05, respectively. The results of the ICP-MS determination of the elements in solutions are used to certify the results obtained by XRF method without sample preparation. It is shown that $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ samples can be correctly analyzed without decomposition using X-ray fluorescence analysis. The results of the determination match theoretically calculated values both for the samples obtained from nitrates and from nickel and cobalt oxalates as well. However, calibration based on the ICP-MS results is necessary for X-ray fluorescence analysis of $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ samples. It is shown that zinc content in the samples exceeds the theoretical determined value by 10 – 30% due to incomplete precipitation of cobalt from the solution upon synthesis.

Keywords: advanced sensory materials; inductively coupled plasma- mass spectrometry; X-ray fluorescence analysis; zinc; cobalt; nickel.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ по проекту № 16-03-00428.

Полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа находят широкое применение для контроля качества атмосферного воздуха на предприятиях и в жилых зонах. В качестве чувствительного материала наиболее часто используют полупроводниковые оксиды *n*-типа, такие как ZnO, In₂O₃, SnO₂, WO₃, TiO₂ и др., но до сих пор существует проблема неблагоприятного влияния влажного воздуха на работу этих материалов. Однако оксиды *p*-типа, например Co₃O₄, обладают рядом преимуществ — меньшие времена отклика и восстановления, более низкие рабочие температуры и высокая каталитическая активность, поэтому являются перспективными для создания сенсоров на их основе. Кроме того, такие материалы обладают другим строением поверхности и поэтому могут быть использованы для детектирования газов во влажном воздухе, а введение добавок цинка или никеля позволяет уменьшить электрическое сопротивление материала [1], которое зависит от соотношения содержаний кобальта и добавок. Содержание и распределение компонентов в конечном продукте часто отличаются от вводимых при синтезе, поэтому определение состава материалов представляет важность для установления взаимосвязи «состав – функциональные свойства». Для решения этой задачи предпочтительнее использовать методы анализа твердых образцов, так как разложение проб, синтезированных при высоких температурах, может быть затруднено. Поэтому разработка подхода к анализу новых материалов без разложения является важной задачей. В качестве отдельной проблемы стоит отметить отсутствие стандартных образцов состава для синтезированных образцов и необходимость разработки методики аттестации результатов определения. В литературных источниках отсутствуют сведения о совместном определении данных элементов в новых материалах. Для определения добавок цинка и никеля в порошковых материалах на основе оксида кобальта мы предложили использовать метод энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Применение РФА для решения поставленной задачи представляется целесообразным, поскольку метод позволяет анализировать твердые образцы, является неразрушающим, доступным и экспрессным. Однако существенным недостатком являются высокие относительные стандартные отклонения, которые наблюдаются в отсутствие специальной калибровки. Для аттестации результатов определения кобальта и цинка в пробах малой абсолютной массы в отсутствие стандартных образцов состава выбран метод ИСП-МС. Обработку экспериментальных данных РФА проводят разными способами с использованием математи-

ческих зависимостей и статистики [2 – 4]. Совместное определение Co, Ni, Zn в природных водах методом РФА описано в работе [5], при этом для калибровки применяли многоэлементный стандартный раствор. При определении цинка и никеля методом РФА с родиевым анодом показано, что присутствие нитратов и хлоридов не влияет на результаты анализа, при этом правильность подтвердили методом ИСП-АЭС в растворах [6]. Согласно данным работы [7], получены правильные результаты рентгенофлуоресцентного определения Co, Ni и Zn в твердых сорбатах, однако следует отметить, что металлы присутствовали в пробе в сопоставимых количествах, не превышающих 10 %.

Рентгенофлуоресцентный анализ. В работе использовали микрорентгеновский спектрометр M1 Mistral производства Bruker. Источником возбуждающего излучения служила рентгеновская трубка с циркониевым анодом, параметры измерения: напряжение на трубке — 50 кВ; диаметр анализируемой области — 1,5 мм; время накопления сигнала — 5 мин. Порошковые образцы насыпали в пластиковые емкости диаметром 0,5 мм и высотой 0,4 мм. При расчете количественного состава использовали метод фундаментальных параметров. Для определения методом ЭДРФА использовали следующие аналитические линии Co, Ni, Zn (кэВ): Kα 6,930, 7,477, 8,638; Kβ 7,649, 8,264, 9,571 соответственно. Результаты получены как массовые отношения никеля или цинка к сумме добавки и кобальта в пробе.

Анализ методом ИСП-МС. В работе использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500C (Япония). Управление прибором осуществляли с помощью программного обеспечения ChemStation (version G1834B) software package (Agilent Technologies). Параметры работы прибора приведены ниже:

Параметры	Настройки
Мощность генератора, Вт	1450
Скорость потока плазмообразующего газа, л/мин	15
Скорость подачи пробы, л/мин	1 – 1,2
Разрешение, масс	0,7
Время измерения на точке, с	0,1
Количество точек на массовом пике	3

Элементы определяли по изотопам ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁵⁸Ni, ⁶⁴Zn и ⁶⁶Zn, свободным от полиатомных и изобарных наложений в выбранных условиях.

При определении элементов использовали дозатор объемом 100 – 1000 мкл производства LabMate (Польша), дозаторы объемом 1 – 5 мл и 20 – 200 мкл (Ленпипет), одноразовые наконеч-

ники (VWR, США), центрифужные полипропиленовые пробирки объемом 15 мл (Greiner Bio-One GmbH, Германия), микропробирки (Eppendorf) объемом 2 мл. Образцы взвешивали на весах Sartorius 1702MP8 (Германия) с точностью взвешивания $\pm 0,1$ мг. Обработку образцов смесью кислот для определения никеля и кобальта проводили в ультразвуковой ванне SONOREX RK (BANDELIN, Германия).

Для приготовления рабочих и градуировочных растворов использовали концентрированную азотную кислоту (65 %) марки «р.а.» (Merck, Германия), деионизованную воду Millipore Simplicity (Millipore, Франция) (18,2 МОм/см). Для приготовления градуировочных растворов использовали стандартный многоэлементный раствор ICP-MS-68, содержащий 10 мг/л каждого компонента (производство High-Purity Standards, США).

Приготовление растворов для ИСП-МС. Навески образцов ($\sim 0,0020$ г) растворяли в царской водке при нагревании в ультразвуковой бане. Полученные после разложения проб растворы разбавляли 1 %-ной HNO_3 . Градуировочные растворы готовили последовательным разбавлением стандартного раствора ICP-MS-68 с содержанием определяемых элементов 10 мг/л 1 %-ной HNO_3 . Рассчитывали массовые отношения никеля или цинка к сумме металлов в образце.

Анализ материалов состава $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$. При анализе материалов, полученных упариванием и прокаливанием при высоких температурах растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и образцов,

синтезированных из оксалатов металлов, получены сходящиеся результаты: показано, что анион прекурсора не влияет на состав материала. Результаты определения никеля и кобальта в новых материалах методами ИСП-МС и РФА представлены в табл. 1.

Как видно из полученных данных, правильность определения никеля и кобальта методом РФА подтверждена результатами, полученными методом ИСП-МС при анализе растворов проб после разложения. Следует отметить, что средние значения для отношения $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Co})$, полученные методом РФА, ниже, чем результаты, полученные методом ИСП-МС. Это может быть связано с наложением края поглощения линии кобальта на $K\alpha$ -линию никеля.

Анализ материалов состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. Согласно результатам определения методами РФА и ИСП-МС получены отношения $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Co})$ во всех образцах (табл. 2).

Методом ИСП-МС при анализе растворов после разложения образцов получены завышенные результаты по сравнению с теоретическими. Для проверки правильности определения Zn и Co в растворах синтезировали 0,1 г образца $\text{Zn}_{1,1}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$ для титриметрического анализа. Кобальт определяли потенциометрическим титрованием 0,0250 М стандартным раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Суммарное содержание кобальта и цинка рассчитано по результатам комплексонометрического титрования с индикатором мурексидом. Согласно полученным данным, отношение $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Co})$ составило $(45 \pm 1) \%$, что совпа-

Таблица 1. Результаты определения никеля и кобальта методами ИСП-МС ($n = 3$; $P = 0,95$) и РФА

Предполагаемый состав образца	$\frac{m(\text{Ni})}{m(\text{Ni}) + m(\text{Co})}$ (теор.), %	$\frac{m(\text{Ni})}{m(\text{Ni}) + m(\text{Co})}$ (ИСП-МС), %	$\frac{m(\text{Ni})}{m(\text{Ni}) + m(\text{Co})}$ (РФА), %
$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{2,9}\text{O}_4$	3,32	$3,3 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$
$\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{2,8}\text{O}_4$	6,64	$6,1 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,3$
$\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{2,75}\text{O}_4$	8,30	$9,0 \pm 0,5$	$8,3 \pm 0,3$
$\text{Ni}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$	24,92	$23,0 \pm 1,5$	$23,0 \pm 1,0$

Таблица 2. Результаты определения цинка и кобальта методами ИСП-МС ($n = 3$; $P = 0,95$) и РФА

Предполагаемый состав образца	$\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{Co}) + m(\text{Zn})}$ (теор.), %	$\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{Co}) + m(\text{Zn})}$ (ИСП-МС), %	$\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{Co}) + m(\text{Zn})}$ (РФА), %
Co_3O_4	—	—	—
$\text{Zn}_{0,1}\text{Co}_{2,9}\text{O}_4$	3,68	$5,1 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$
$\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{2,8}\text{O}_4$	7,34	$8,0 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,3$
$\text{Zn}_{0,25}\text{Co}_{2,75}\text{O}_4$	9,16	$12,1 \pm 0,6$	$8,4 \pm 0,4$
$\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$	21,71	23 ± 1	22 ± 1
$\text{Zn}_{0,65}\text{Co}_{2,35}\text{O}_4$	23,48	28 ± 1	24 ± 1
ZnCo_2O_4	35,68	39 ± 2	37 ± 2
$\text{Zn}_{1,1}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$	39,11	46 ± 2	39 ± 2

дает со значением, полученным методом ИСП-МС: показано, что доля цинка в образцах выше теоретически закладываемой на 10 – 30 %, что, скорее всего, связано с неполным осаждением кобальта из раствора в условиях синтеза.

Методом РФА получены заниженные значения отношения $Zn/(Zn + Co)$ в образцах состава $Zn_xCo_{3-x}O_4$ по сравнению с результатами ИСП-МС.

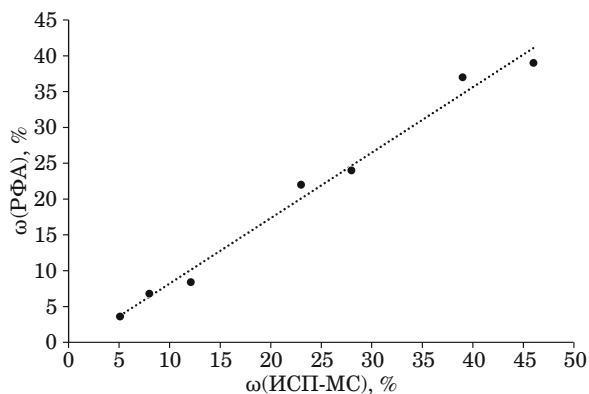
На рисунке приведена корреляция между результатами, найденными методами РФА и ИСП-МС, полученная линейной регрессией экспериментальных данных при помощи метода наименьших квадратов ($P = 0,95$).

Регрессионный анализ имеющихся данных свидетельствует о наличии постоянной систематической погрешности. Поскольку правильность результатов ИСП-МС подтверждена и все мешающие влияния учтены, можно сделать вывод, что в результатах РФА присутствует постоянная систематическая погрешность, связанная с применением теоретической модели фундаментальных параметров. Интенсивность рентгеновской флуоресценции может уменьшаться из-за избирательного поглощения первичного и флуоресцентного излучения, а также морфологии образцов.

Показано, что в новых материалах на основе оксида кобальта можно определять Ni, Zn и Co методом ИСП-МС в растворах со стандартным отклонением 0,06, 0,06 и 0,05 соответственно. Образцы на основе оксида кобальта, модифицированные оксидом никеля, можно анализировать без разложения методом РФА. Результаты определения согласуются с теоретически рассчитанными количествами при анализе образцов, полученных как из нитратов, так и из оксалатов никеля и кобальта. Для анализа образцов состава $Zn_xCo_{3-x}O_4$ методом РФА необходимо применять градуировку на основе результатов, полученных методом ИСП-МС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Румянцева М. Н., Макеева Е. А., Гаськов А. М. Влияние микроstructures полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности / Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. 52. С. 122 – 129.
2. Kolbe M., Beckhoff B., Krumrey M., Ulm G. Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: comparison of completely reference-free fundamental parameter-based x-ray fluorescence analysis and x-ray reflectometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2005. Vol. 60. P. 505 – 510.
3. Beckhoff B., Fliegau R., Kolbe M., et al. Reference-free total reflection x-ray fluorescence analysis of semiconductor surfaces with synchrotron radiation / Anal. Chem. 2007. Vol. 79. P. 7873 – 7882.



Корреляция результатов, найденных методами РФА и ИСП-МС

4. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г. М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 2. — М.: Мир, 2004. С. 88.
5. Kocot K., Zawisza B., Sitko R. Dispersive liquid-liquid micro-extraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2012. Vol. 73. P. 79 – 83.
6. Leonardo Sena Gomes Teixeira, Elenir Souza Santos, Luana Sena Nunesa. Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive x-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper / Anal. Chim. Acta. 2012. Vol. 722. P. 29 – 33.
7. Zawisza B., Sitko R., Malicka E., Talik E. Graphene oxide as a solid sorbent for the preconcentration of cobalt, nickel, copper, zinc and lead prior to determination by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / Anal. Methods. 2013. Vol. 5. P. 6425 – 6430. DOI: 10.1039/C3AY41451E.

REFERENCES

1. Rumyantseva M. N., Makeeva E. A., Gas'kov A. M. Influence of the microstructure of semiconductor sensor materials on oxygen chemisorption on their surface / Russ. J. Chem. (Russian Federation). 2008. Vol. 78. No. 12. P. 2556 – 2565.
2. Kolbe M., Beckhoff B., Krumrey M., Ulm G. Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: comparison of completely reference-free fundamental parameter-based x-ray fluorescence analysis and x-ray reflectometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2005. Vol. 60. P. 505 – 510.
3. Beckhoff B., Fliegau R., Kolbe M., et al. Reference-free total reflection x-ray fluorescence analysis of semiconductor surfaces with synchrotron radiation / Anal. Chem. 2007. Vol. 79. P. 7873 – 7882.
4. Kelner R., Merme J.-M., Otto M., Vidmer G. M. Analytical chemistry. Problems and approaches. Vol. 2. — Moscow: Mir, 2004. P. 88 [Russian translation].
5. Kocot K., Zawisza B., Sitko R. Dispersive liquid-liquid micro-extraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2012. Vol. 73. P. 79 – 83.
6. Leonardo Sena Gomes Teixeira, Elenir Souza Santos, Luana Sena Nunesa. Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive x-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper / Anal. Chim. Acta. 2012. Vol. 722. P. 29 – 33.
7. Zawisza B., Sitko R., Malicka E., Talik E. Graphene oxide as a solid sorbent for the preconcentration of cobalt, nickel, copper, zinc and lead prior to determination by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / Anal. Methods. 2013. Vol. 5. P. 6425 – 6430. DOI: 10.1039/C3AY41451E.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-14-20

УДК (UDC) 543.42; 669.293

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Nb – Si МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

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

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. Государственный научный центр Российской Федерации; e-mail: admin@viam.ru

Статья поступила 26 мая 2017 г.

Высокотемпературные композиты на основе системы Nb – Si принадлежат к новому поколению жаропрочных конструкционных материалов, используемых для изготовления лопаток газотурбинных двигателей. Для придания необходимых свойств систему Nb-Si легируют Ti, N, Mo, Hf, Cr, Al и другими элементами, содержание которых необходимо контролировать. Описана методика определения легирующих элементов Si, Ti, W, Mo, Hf, Cr, Al в композиционных материалах (КМ) на основе системы Nb – Si методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием микроволновой пробоподготовки. Выбраны условия растворения проб (смесь $\text{H}_2\text{O} + \text{HF} + \text{HNO}_3$ в объемном отношении 10:2:1, нагревание в автоклаве до 120 °C). Для построения градуировочной зависимости использовали метод добавок. Путем анализа модельных растворов, содержащих аналит и возможные интерференты, выбраны аналитические линии всех определяемых элементов, свободные от значимых спектральных наложений. Диапазон определяемых содержаний предложенной методики составляет (%): Si — 1 – 10; Ti — 1 – 25; W — 1 – 20; Mo — 1 – 10; Hf — 1 – 10; Cr — 1 – 5; Al — 1 – 3. Метрологические характеристики методики были оценены с использованием модельных растворов: показатель повторяемости не превышает 1 % отн., показатель промежуточной прецизионности не превышает 3 % отн.

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

ICP-AES DETERMINATION OF ALLOYING ELEMENTS IN Nb – Si BASED COMPOSITES

© Roman M. Dvoretzky, Igor L. Svetlov, Fedor N. Karachevtsev,
Tat'yana N. Zagvozdina

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russia; e-mail: admin@viam.ru

Submitted May 26, 2017.

At present, high-temperature composites of the Nb-Si-system are the most promising for use as High-temperature composites of Nb – Si-system are among the most promising materials to be used as heat-resistant structural materials and as an alternative to high-temperature nickel-based alloys that have largely exhausted their ability to increase the operating temperature. The next generation of high-temperature materials for casting blades of gas turbine engines should provide a temperature of about 1350°C or higher which can significantly improve the efficiency of engines and contribute to their environmental performance. Nb – Si composites are obtained by traditional methods of ingot production and powder metallurgy. Statutory regulations impose heavy demands on the chemical composition of aviation materials used for manufacturing heavy-duty parts of gas turbine engines. We present a technique for determination of the alloying elements Si, Ti, W, Mo, Hf, Cr, and Al in advanced high-temperature Nb – Si based composite materials (CM) using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and microwave sample preparation. Conditions of sample dissolution, method of calibration line construction, and analytical lines free of significant spectral overlapping are specified to determine all the alloying elements of Nb – Si-based composites. To assess the metrological characteristics of the developed technique we used model solutions of Nb – Si composites prepared from state standard reference sample of solutions of ions of the elements. The repeatability of the technique does not exceed 1% rel., the intermediate precision does not exceed 3% rel.

Keywords: determination technique, inductively coupled plasma- atomic emission spectrometry, microwave decomposition, model solutions, niobium, silicon, heat-resistant structural materials.

В настоящее время ниобиевые сплавы с силицидным упрочнением — естественно-композиционные материалы (КМ) на основе системы Nb – Si [1 – 3] являются одними из наиболее перспективных жаропрочных конструкционных материалов, используемых в качестве альтернативы жаропрочным никелевым сплавам, которые уже практически исчерпали свои возможности по увеличению рабочей температуры. Следующее поколение жаропрочных материалов для лопаток газотурбинных двигателей должно обеспечить рабочую температуру ~1350 °С или выше, что существенно повысит эффективность двигателей и будет также способствовать улучшению их экологических показателей.

Такие материалы должны обладать рядом уникальных характеристик: высокое сопротивление термоциклированию и ползучести, высокие показатели вязкости разрушения и термopрочности, жаростойкость, технологичность и т. д. [4 – 6]. Nb – Si-композиты получают методами традиционной металлургии производства слитков и порошковой металлургии. Для придания необходимых свойств систему Nb – Si легируют Ti, W, Mo, Hf, Cr, Al и другими элементами [7 – 9]. Состав КМ системы Nb – Si может включать одновременно до 8 – 10 элементов, содержания которых в материале конкретной марки изменяются в узком диапазоне.

Химический анализ является неотъемлемой и важнейшей информационной составляющей оценки качества материалов [10]. К методам анализа КМ, используемым в авиационной отрасли, предъявляют требования по многоэлементности, точности, чувствительности и широкому диапазону определяемых содержаний [11].

Один из таких универсальных методов — атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП). Преимуществом этого метода является возможность использования одно- и многоэлементных стандартных растворов сравнения на основе чистых элементов для градуировки спектрометра, а также приготовления на их основе аттестованных смесей для контроля правильности результатов анализа. Последнее особенно актуально для таких новых объектов, как КМ на основе системы Nb – Si в связи с отсутствием стандартных образцов.

Одним из основных этапов анализа с применением метода АЭС ИСП является переводение всех искоемых элементов в раствор. Для этой цели используют различные способы разложения проб как в открытых системах, так и в замкнутых (например, в автоклавах). Наиболее эффективным способом перевода в раствор трудновскрываемых объектов является микроволновое разложе-

ние. Применение систем разложения с герметично закрытыми автоклавами позволяет повысить скорость растворения проб, сократив при этом количество используемых кислот, а также устранить вероятность потери отдельных элементов при образовании летучих соединений [12 – 14].

Цель данной работы — разработка методики определения Si, Ti, W, Mo, Hf, Cr, Al в КМ на основе Nb – Si методом АЭС ИСП с использованием микроволновой пробоподготовки. Диапазоны содержания элементов в легированном КМ на основе системы Nb – Si составляют (%): Si — 1 – 10; Ti — 1 – 25; W — 1 – 20; Mo — 1 – 10; Hg — 1 – 10; Cr — 1 – 5; Al — 1 – 3.

Растворение навесок КМ массой 200 мг в виде порошка и металлической стружки проводили в системе микроволнового разложения Milestone ETHOS One в тефлоновых автоклавах в смеси $H_2O + HF + HNO_3$ (в объемном отношении 10:2:1). Содержимое автоклава нагревали до 120 °С в течение 10 мин с дальнейшим удержанием при этой температуре в течение 20 мин и последующим охлаждением до 25 °С. Далее полученные растворы переносили в колбы из полипропилена объемом 100 мл и разбавляли в 20 раз так, чтобы конечные растворы имели концентрацию 100 мг/л. Анализ выполняли с использованием спектрометров Varian 730 ES и Agilent 5100 с аксиальным обзором плазмы при следующих условиях: мощность плазмы — 1,2 кВт, плазмообразующий поток — 12 л/мин, аксиальный поток — 1,0 л/мин, поток распылителя — 0,7 л/мин. Время анализа одной пробы — 1 мин.

Для приготовления градуировочных и модельных растворов использовали государственные стандартные образцы состава растворов ионов Nb, Si, Ti, W, Mo, Hf, Cr, Al. Для обеспечения максимально точного соответствия условий градуировки и определения при построении градуировочных зависимостей использовали метод добавок. Содержание определяемого элемента в добавке, которую вводили непосредственно в анализируемый раствор, составляло 25, 50 и 100 % предполагаемого содержания элемента в пробе. В качестве раствора контрольного опыта использовали кислотный раствор, аналогичный тому, в котором растворяли пробу и разбавленный в 20 раз. Градуировочную функцию представляли в виде графика зависимости аналитического сигнала от концентрации добавки ($y = kx + b$, где x — концентрация, y — интенсивность); полученную зависимость экстраполировали на значение сигнала раствора контрольного опыта и находили содержание определяемого элемента. Таким образом, градуировочный график строили по пяти точкам.

Предварительно аналитические линии определяемых элементов выбирали на основании библиотеки программного обеспечения спектрометров. Однако возможны наложение аналитических линий элементов, присутствующих в растворах проб, и изменение фона в спектре. На предварительно выбранных длинах волн λ_A в растворе контрольного опыта определяли интенсивности сигналов аналитов (А). Затем измеряли интенсивности сигналов на тех же длинах волн в растворах, содержащих только аналит в концентрации, соответствующей минимальной массовой доле из указанного выше диапазона, а также в растворах, содержащих остальные элементы КМ — интерференты (И) — в концентрациях, соответствующих максимальной массовой доле из диапазона определяемых содержаний. Растворы «А» содержали только 1 мг/л аналита, растворы «И» — возможные интерференты в следующих концентрациях (мг/л): Nb — 80; Ti, W — 30; Si, Mo, Hf — 10 и Cr, Al, Fe — 5 (так как возможно попадание в КМ технической примеси железа). Положительное заключение о наличии спектрального наложения делали в случае значительного превышения концентрации аналитов в рас-

творах, содержащих интерференты, по сравнению с пределом обнаружения $C_{\min}$, рассчитанным как утроенное СКО 10 параллельных измерений сигнала раствора контрольного опыта (РКО) (табл. 1).

Для иллюстрации полученных данных на рисунке представлен вид спектров вблизи исследуемых аналитических линий Si, Ti, W, Mo, Hf, Cr и Al.

Выбранные таким образом аналитические линии всех легирующих элементов КМ, свободные от значимых спектральных наложений приведены ниже:

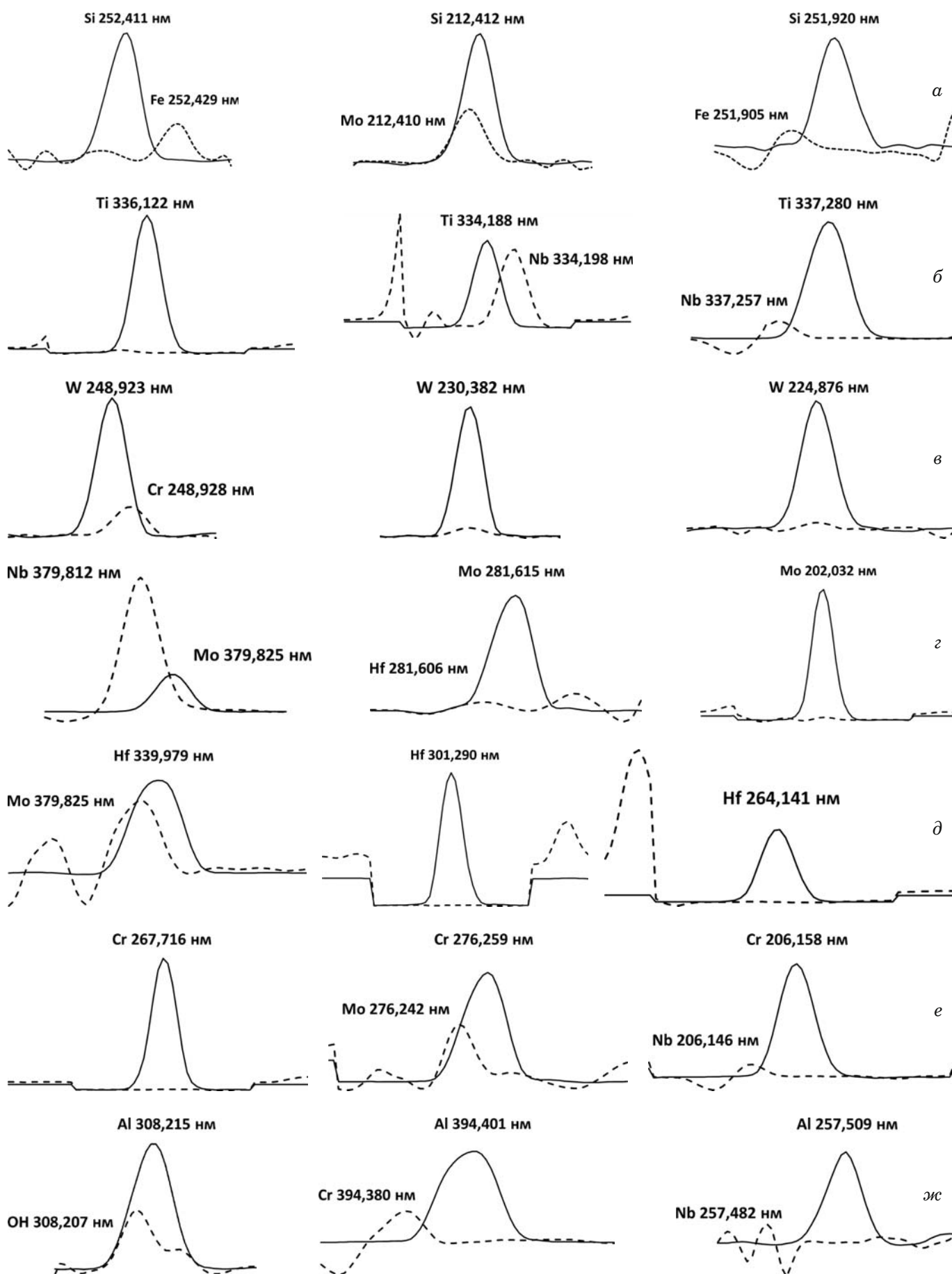
Элемент	Аналитическая линия, нм
Si.	252,411; 251,920
Ti.	336,122; 337,280
W.	230,382; 224,876
Mo	281,615; 202,032
Hf	301,290; 264,141
Cr	267,716; 206,158
Al.	394,401; 257,509

Поскольку стандартные образцы КМ системы Nb – Si отсутствуют, для оценки метрологических характеристик разрабатываемой методики в качестве образцов сравнения (ОС) использовали

Таблица 1. Спектральные наложения потенциальных интерферентов на аналитические линии Si, Ti, W, Mo, Hf, Cr, Al

А	λ_A , нм	И	$\lambda_{И}$, нм	I , имп/с			$C_{\min}$, мг/л	Концентрации аналита в р-ре «И»*, мг/л
				РКО	А	И		
Si	252,411	Fe	252,429	55	966	48	0,014	0,008
Si	212,412	Mo	212,410	68	1096	496	0,018	0,42
Si	251,920	Fe	251,905	31	317	6	0,067	0,089
Ti	336,122	W	336,110	325	85 908	470	0,001	0,002
Ti	334,188	Nb	334,198	204	44 063	13 168	0,001	0,14
Ti	337,280	Nb	337,257	137	35 640	196	0,001	0,002
W	248,923	Cr	248,928	54	48 999	304	0,008	0,11
W	230,382	Fe	230,335	30	22 492	82	0,024	0,039
W	224,876	Cr	224,855	16	7849	23	0,006	0,019
Mo	379,825	Nb	379,812	99	5945	10 855	0,003	1,84
Mo	281,615	Hf	281,606	69	5213	186	0,006	0,020
Mo	202,032	Nb	202,022	109	7076	119	0,003	0,001
Hf	339,979	Nb	339,970	37	8013	4249	0,003	0,53
Hf	301,290	Cr	301,303	8	6458	15	0,007	0,001
Hf	264,141	Cr	264,128	18	7055	9	0,003	0,004
Cr	267,716	W	267,715	41	16 929	54	0,001	0,001
Cr	276,259	Mo	276,242	29	5042	1077	0,005	0,21
Cr	206,158	Nb	206,146	15	1164	14	0,018	0,011
Al	308,215	OH	308,207	771	3298	955	0,003	0,073
Al	394,401	Cr	394,380	95	6254	4	0,006	0,015
Al	257,509	Nb	257,482	30	446	6	0,022	0,056

* Значения, существенно превышающие $C_{\min}$, выделены жирным шрифтом.



Вид эмиссионных спектров вблизи исследуемых аналитических линий Si (а), Ti (б), W (в), Nb (г), Hf (д), Cr (е), Al (ж) (сплошная линия — спектры растворов аналитов А, пунктир — интерферентов И)

Таблица 2. Состав модельных растворов КМ (массовая доля, %)

Nb	Si	Ti	W	Mo	Hf	Cr	Al
Осн.	1,0	1,0	20,0	10,0	1,0	5,0	3,0
Осн.	5,0	10,0	10,0	5,0	5,0	3,0	2,0
Осн.	10,0	25,0	1,0	1,0	10,0	1,0	1,0

Таблица 3. Результаты анализа ОС (массовая доля, %) ($n = 6$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	C_m	Номер серии							
		1		2		3		4	
		$\bar{x}$	СКО	$\bar{x}$	СКО	$\bar{x}$	СКО	$\bar{x}$	СКО
Si	1,0	0,99 ± 0,01	0,003	1,00 ± 0,01	0,01	0,99 ± 0,01	0,02	1,01 ± 0,01	0,01
	5,0	5,10 ± 0,1	0,05	5,02 ± 0,02	0,12	5,06 ± 0,1	0,07	5,07 ± 0,1	0,12
	10,0	10,04 ± 0,04	0,12	10,05 ± 0,1	0,05	9,97 ± 0,03	0,12	10,08 ± 0,1	0,05
W	1,0	1,01 ± 0,01	0,004	1,02 ± 0,02	0,002	1,00 ± 0,003	0,01	1,02 ± 0,02	0,01
	10,0	10,12 ± 0,12	0,01	10,14 ± 0,14	0,03	10,03 ± 0,03	0,22	10,15 ± 0,15	0,24
	20,0	20,11 ± 0,11	0,20	20,12 ± 0,12	0,19	19,92 ± 0,08	0,19	20,10 ± 0,1	0,06
Ti	1,0	1,001 ± 0,01	0,006	1,00 ± 0,001	0,01	1,00 ± 0,002	0,01	1,01 ± 0,01	0,00
	10,0	10,10 ± 0,1	0,08	10,00 ± 0,004	0,08	10,1 ± 0,01	0,05	10,05 ± 0,1	0,06
	25,0	24,69 ± 0,3	0,19	25,01 ± 0,01	0,21	24,97 ± 0,03	0,20	24,87 ± 0,1	0,25
Cr	1,0	1,01 ± 0,01	0,003	1,01 ± 0,01	0,003	1,02 ± 0,02	0,01	1,00 ± 0,00	0,02
	3,0	3,06 ± 0,06	0,03	3,00 ± 0,00	0,01	3,03 ± 0,03	0,02	3,03 ± 0,03	0,01
	5,0	5,03 ± 0,03	0,03	4,99 ± 0,01	0,02	5,00 ± 0,00	0,04	5,01 ± 0,01	0,03

Таблица 4. Результаты оценки метрологических характеристик методики

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, %	Показатель повторяемости S_r , % отн., не более	Показатель промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$, % отн., не более
Si	1,0 – 10,0	1	3
Ti	1,0 – 25,0	1	2
W	1,0 – 20,0	1	2
Mo	1,0 – 10,0	1	3
Hf	1,0 – 10,0	1	2
Cr	1,0 – 5,0	1	2
Al	1,0 – 3,0	1	2

модельные растворы КМ системы Nb – Si с общей концентрацией 2 г/л с разными массовыми долями определяемых элементов (C_m), приготовленные из ГСО растворов ионов элементов. Значения C_m выбирали так, чтобы содержание определяемого элемента в ОС охватывало весь диапазон измерений, предусмотренный методикой (табл. 2). Погрешности Δ_{om} опорных значений массовой доли элементов в модельных растворах оценивали путем суммирования допустимых систематических и случайных погрешностей используемых дозаторов, мерных колб и аттестованных значений ГСО ионов элементов в раство-

ре. В данной работе максимальное значение Δ_{om} не превышает 1,4 % отн.

Из полученных растворов (ОС) отбирали четыре серии (p) по шесть аликвотных частей (n) и проводили определение элементов. Результаты, полученные для Si, Ti, W, Cr, приведены в табл. 3.

Для оценки систематической погрешности вычисляли разность между средним значением результатов анализа четырех серий и опорным значением C_m образца сравнения, проверяли значимость вычисленных значений разности по критерию Стьюдента ($P = 0,95$; $f = 3$). Между результатами анализа и опорными значениями отсутствуют значимые расхождения. На основании полученных данных по схеме, изложенной в ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002, оценивали показатель повторяемости S_r — среднеквадратическое отклонение (СКО) повторяемости и показатель промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$ — СКО промежуточной прецизионности при изменении факторов времени и оператора (табл. 4).

Сравнение результатов анализа производственных проб модельного КМ на основе системы Nb – Si, растворенных разными операторами в разные дни с использованием разного набора посуды, реактивов из разных партий и проанализи-

Таблица 5. Результаты анализа производственных проб, % масс. ($n = 3$; $P = 0,95$; $t = 4,3$)

Оператор	Шихтовой состав КМ				
	Si 5,5 – 6,5	Ti 15,5 – 16,5	Hf 9,0 – 10,0	Cr 2,5 – 3,5	Al 1,0 – 1,5
Аналитик 1	5,92 ± 0,17	15,77 ± 0,11	9,86 ± 0,15	2,77 ± 0,04	1,09 ± 0,06
Аналитик 2	5,82 ± 0,13	15,70 ± 0,10	9,84 ± 0,12	2,73 ± 0,04	1,11 ± 0,05
Аналитик 3	5,77 ± 0,11	15,63 ± 0,16	9,74 ± 0,12	2,81 ± 0,05	1,17 ± 0,06

рованных с применением спектрометров, приведено в табл. 5.

Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что результаты сопоставимы и между собой, и с информацией о шихтовом составе — между ними отсутствуют значимые различия.

Таким образом, выбраны способ и условия пробоподготовки композитных материалов системы Nb – Si, экспериментально подобраны аналитические линии для определения Si, Ti, W, Mo, Hf, Cr, Al. На основании приведенных данных разработана методика определения Si, Ti, W, Mo, Hf, Cr, Al в материалах системы Nb – Si методом АЭС ИСП и оценены ее метрологические характеристики. Показатель повторяемости не превышает 1 % отн., показатель промежуточной прецизионности — 3 % отн.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Светлов И. Л., Абузин Ю. А., Бабич Б. Н. и др. Высоко-температурные ниобиевые композиты, упрочненные силицидами ниобия / Журн. функциональных материалов. 2007. Т. 1. № 2. С. 48 – 52.
2. Оспенникова О. Г., Подъячев В. Н., Столянов Ю. В. Тугоплавкие сплавы для новой техники / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. № 10(46). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.
3. Гращенков Д. В., Чурсова Л. В. Стратегия и развитие композиционных и функциональных материалов / Авиационные материалы и технологии. 2012. Специальный выпуск. С. 231 – 241.
4. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Ефимочкин И. Ю. Высоко-температурные Nb – Si-композиты / Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия: Машиностроение. 2011. № SP2. С. 164 – 173.
5. Каблов Е. Н., Фоломейкин Ю. И., Столярова В. Л., Лопатин С. И. Процессы взаимодействия ниобий-кремниевых расплава с огнеупорной керамикой / Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 9. С. 1542 – 1546.
6. Щетанов Б. В., Ефимочкин И. Ю., Паэгле С. В., Карачевцев Ф. Н. Исследование высокотемпературной прочности in-situ-композитов на основе Nb, армированных монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃ / Авиационные материалы и технологии. 2016. № 3(42). С. 53 – 59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-53-59.

7. Светлов И. Л. Высокотемпературные ниобий-кремниевые композиты — замена монокристаллическим никелевым жаропрочным сплавам / Двигатель. 2010. № 5. С. 36.
8. Кузьмина Н. А., Бондаренко Ю. А. Исследование фазового состава и структуры ниобий-кремниевых композитов, полученного методом направленной кристаллизации в жидкометаллическом охладителе / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. № 5(41). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04. 2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-3-3.
9. Светлов И. Л., Кузьмина Н. А., Нейман А. В. Микро-структура никелевых Ni/Ni₃Al-NbC и ниобиевых Nb-Nb₅Si₃ эвтектических композитов / Материаловедение. 2015. № 3. С. 50 – 56.
10. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Аналитический контроль — неотъемлемая часть диагностики материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. С. 5 – 12.
11. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Роль и возможности аналитического контроля в металлургии / Цветные металлы. 2016. № 8(884). С. 63 – 67.
12. Елизарова И. Р., Маслובоева С. М. Особенности применения метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа высокочистых прекурсоров на основе пентаоксида ниобия / Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2013. Т. 16. № 3. С. 550.
13. Алексеев А. В., Якимович П. В., Мин П. Г. Определение примесей в сплаве на основе ниобия методом ИСП-МС. Ч. I / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 6. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-4-4.
14. Алексеев А. В., Якимович П. В., Мин П. Г. Определение примесей в сплаве на основе ниобия методом ИСП-МС. Ч. II / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 7. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-3-3.
15. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

REFERENCES

1. Svetlov I. L., Abuzin Yu. A., Babich B. N., et al. High-temperature niobium composites reinforced with niobium silicides / Zh. Funkts. Mater. 2007. Vol. 1. N 2. P. 48 – 52 [in Russian].
2. Ospennikova O. G., Pod'yachev V. N., Stolyanov Yu. V. Refractory alloys for new technology / Trudy VIAM. Elektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2016. N 10(46). St. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (data obrashcheniya: 03.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5 [in Russian].
3. Grashchenkov D. V., Chursova L. V. Strategy and development of composite and functional materials / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. Special issue. P. 231 – 241 [in Russian].
4. Kablov E. N., Svetlov I. L., Efimochkin I. Yu. High-temperature Nb – Si composites / Vestn. MGTU im. N. É. Bauman. Ser. Mashinostr. 2011. N SP2. P. 164 – 173 [in Russian].
5. Kablov E. N., Folomejkin Y. I., Stolyarova V. L., Lopatin S. I. Processes of interaction of niobium-silicon melt with refractory ceramics / Rus. J. General Chem. 2016. Vol. 86. P. 2105 – 2108.

6. **Shchetanov B. V., Efimochkin I. Yu., Paégle S. V., Karachevtsev F. N.** Investigation of the high-temperature strength of in-situ composites based on Nb reinforced with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single-crystal fibers / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2016. N 3(42). P 53 – 59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-53-59 [in Russian].
7. **Svetlov I. L.** High-temperature niobium-silicon composites — replacement of single-crystal nickel heat-resistant alloys / *Dvigatel'.* 2010. N 5. P. 36 [in Russian].
8. **Kuz'mina N. A., Bondarenko Yu. A.** Investigation of the phase composition and structure of a niobium-silicon composite obtained by directional crystallization in a liquid metal coolant / *Trudy VIAM. Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh.* 2016. N 5(41). Art. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed 04.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-3-3 [in Russian].
9. **Svetlov I. L., Kuz'mina N. A., Neiman A. V.** Microstructure of nickel $\text{Ni/Ni}_3\text{Al-NbC}$ and niobium $\text{Nb-Nb}_5\text{Si}_3$ eutectic composites / *Materialovedenie.* 2015. N 3. P. 50 – 56 [in Russian].
10. **Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Analytical control is an integral part of the diagnostics of materials / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. P. 5 – 12 [in Russian].
11. **Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** The role and possibilities of analytical control in metallurgy / *Tsvet. Met.* 2016. N 8(884). P. 63 – 67 [in Russian].
12. **Elizarova I. R., Masloboeva S. M.** Peculiarity of the inductively coupled plasma — mass spectrometry application for the analysis of high-purity precursors based on niobium pentoxide / *Vestn. MGTU im. N. É. Bauman.* 2013. Vol. 16. N 3. P. 550 [in Russian].
13. **Alekseev A. V., Yakimovich P. V., Min P. G.** Determination of impurities in a niobium-based alloy by the ICP-MS method. Part I / *Trudy VIAM. Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh.* 2015. N 6. Art. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed 05.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-4-4 [in Russian].
14. **Alekseev A. V., Yakimovich P. V., Min P. G.** Determination of impurities in a niobium-based alloy by the ICP-MS method. Part II / *Trudy VIAM. Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh.* 2015. N 7. Art. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed 05.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-3-3 [in Russian].
15. **Kablov E. N.** Innovative developments FSUE “VIAM” SSC RF on the implementation of “Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing until 2030” / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1(34). P. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-І-21-28

УДК (UDC) 543.24:546.273

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ БОРАТОВ

© Людмила Васильевна Гудзенко

ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков, Украина; e-mail: gudzenko@isc.kharkov.com

Статья поступила 23 марта 2017 г.

Предложены микроволновый и традиционный способы растворения шихты и монокристаллов сложных боратов $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. Показаны преимущество и перспективность применения микроволнового нагрева при переведении указанных сложных боратов в раствор. Разработаны методики определения макрокомпонентов Ca, Y, Nd, Gd, B в сложных боратах. Бор определяли титрованием комплексной борноглицериновой кислоты щелочью без предварительного разделения компонентов, мешающее влияние иттрия, неодима и гадолиния устраняли маскированием ЭДТА. Итрий, неодим и гадолиний определяли прямым комплексонометрическим титрованием в уротропиновом буферном растворе с индикатором ксиленоловым оранжевым. В системе В – Ca – Y кальций определяли путем обратного комплексонометрического титрования в среде хлоридно-аммиачного буферного раствора с индикатором эриохромом черным Т. В системах В – Ca – Nd и В – Ca – Gd Ca предварительно отделяли экстракцией 0,015 – 0,02 М раствором 1-фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолона-5 (ФМБП) в бутилацетате, добавляя ЭДТА для устранения мешающего влияния РЗЭ. Правильность определения основных компонентов в сложных боратах подтверждена путем анализа модельных растворов методом «введено – найдено» и реальных образцов методом варьирования навесок.

Ключевые слова: сложные бораты; микроволновое разложение; экстракция макроколичеств кальция; 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (ФМБП).

FEATURES OF DETERMINING THE MAIN COMPONENTS OF COMPLEX BORATES

© Lyudmila V. Gudzenko

Institute for Single Crystals, 60 Nauky Ave., Kharkiv 61001, Ukraine; e-mail: gudzenko@isc.kharkov.com

Submitted March 23, 2017.

Microwave and traditional methods of dissolving charge and single crystals of complex borates $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ are proposed. The advantages and prospects of using microwave heating for solubilization of complex borates are shown. Procedures for determination of the macrocomponents Ca, Y, Nd, Gd, B in complex borates are developed. Correctness of determination of the main components in complex borates is confirmed on model solutions in spiking tests method and on the real samples using the method of sample weight variation.

Keywords: complex borates; microwave heating; extraction of macroquantities of calcium; 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5 (PhMBP).

Сложные соединения на основе бора, ниобия, кремния и некоторых других элементов обладают уникальными свойствами и могут быть использованы в различных областях современной техники [1]. Сложные бораты, как правило, представляющие собой кристаллы и стекла, прозрачны в области ультрафиолета и способны преобразовывать длинноволновое (инфракрасное) лазерное излучение в коротковолновое (ультрафиолетовое). Такие бораты представляют интерес и как потенциальные материалы для детектирования тепловых нейтронов. Среди сложных

боратов перспективными являются монокристаллы $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ [2, 3]. Распространенный метод синтеза боратов включает спекание смесей оксидов и/или карбонатов, где исходные компоненты смешивают в стехиометрических соотношениях (с введением небольшого избытка V_2O_5 из-за повышенной летучести бора) и прокаливание в несколько стадий при разных температурах. В процессе твердофазного синтеза боратной шихты и при последующем выращивании монокристаллов по методу Чохральского происходит частичное испарение

простых оксидов, входящих в состав боратного соединения, что может привести к образованию целого ряда примесных фаз. Они могут вызвать нарушение стехиометрии монофазного соединения и, как следствие, привести к получению некачественных кристаллов. Как правило, основное влияние на свойства сложных боратов оказывает соотношение в них макрокомпонентов. Даже небольшое отклонение от заданной стехиометрии (коэффициента морфотропности) сильно сказывается на свойствах данных материалов. Поэтому необходимо контролировать содержание основных компонентов в таких тройных системах, как В – Са – Y, В – Са – Nd, В – Са – Gd, что является сложной аналитической задачей и требует использования надежных и точных (с ошибкой не более 0,1 – 0,2 % масс.) методов анализа.

Цель работы — изучение условий и сравнение микроволнового и традиционного способов растворения монокристаллов $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ и исходной шихты, полученной путем твердофазного синтеза, а также разработка высокоточных методик определения основных компонентов в указанных сложных боратах.

В работе использовали следующие реагенты: Y_2O_3 , Nd_2O_3 , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , H_3BO_3 , HNO_3 ($\rho \approx 1,391 \text{ г/см}^3$), HCl ($\rho \approx 1,185 \text{ г/см}^3$), NaOH , ЭДТА, ZnSO_4 , аммиак водный 25 %-ный, глицерин, уротропин (квалификации хч или осч). Оксиды прокаливали при 850°C , карбонат кальция высушивали при 110°C . Рабочие растворы готовили растворением точных навесок, используя Y_2O_3 , Nd_2O_3 , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 и H_3BO_3 . Концентрацию иттрия, неодима и гадолиния в рабочем растворе устанавливали объемным методом. Модельные растворы, имитирующие состав сложных боратов, готовили из рабочих растворов. ФМБП (квалификации ч) перекристаллизовывали из гептана. Изоамиловый спирт, бутилацетат, хлороформом, метилизобутилкетон (квалификации хч) использовали без дополнительной очистки. Образцы разлагали в микроволновой системе MDS-2000 (CEM Corporation, США) и закрытых тefлоновых стаканах (автоклавах) UDV-10 вместимостью 100 см^3 . Тefлоновые стаканы рассчитаны на максимальное контролируемое давление 120 psi (8 атм.) и максимальную температуру 200°C .

Любая аналитическая процедура обязательно включает пробоподготовку. Как правило, в нее входит этап растворения твердой пробы (вскрытие), который может вносить дополнительный вклад в общую погрешность анализа. Известно, что переводение в раствор неорганических боратов представляет определенную трудность, по-

этому, чтобы минимизировать общую погрешность, важно найти оптимальные условия растворения. Для вскрытия неорганических соединений бора обычно используют сплавление с карбонатами щелочных металлов и щелочами, растворение в кислотах [4]. При этом процедуры вскрытия шихты и монокристаллов сложных боратов при переведении их в раствор различаются. Экспериментально установлено, что порошкообразная шихта наиболее легко и быстро растворяется при нагревании в разбавленной HNO_3 , тогда как порошок, полученный измельчением монокристалла в агатовой ступке, даже при продолжительном нагревании растворяется лишь частично. Для его полного растворения требуется нагревание в смеси HCl и HNO_3 . При этом необходимо учитывать, что некоторые соединения бора летучи, поэтому крайне важно при вскрытии анализируемого материала добиться максимальной полноты переведения бора в борную кислоту. Следует отметить, что литературные данные, относящиеся к изучению летучести борной кислоты в смеси HCl и HNO_3 , часто имеют противоречивый характер. В последние годы пробоподготовку разных объектов все чаще проводят, используя микроволновый нагрев [5, 6]. Микроволновое излучение — один из видов неионизирующего электромагнитного излучения. Механизм взаимодействия микроволнового излучения с веществом заключается в поглощении последним энергии электромагнитного излучения и рассеянии ее в виде тепла. В отличие от термического нагрева, являющегося только внешним, нагрев микроволновым полем является и внешним, и внутренним. Локальный внутренний нагрев каждой частицы пробы приводит к ее разрушению и, следовательно, к увеличению площади контакта с реакционными смесями. Растворение сложных боратов в микроволновом поле ранее не исследовали. Мы сравнили три способа пробоподготовки: два традиционных способа растворения пробы при нагревании и способ с использованием микроволнового нагрева. В первом случае $0,1 \text{ г}$ порошка исследуемого продукта помещали в коническую колбу, прибавляли 10 см^3 раствора HNO_3 (1:2) и $0,5 \text{ см}^3$ раствора HCl . Содержимое нагревали в открытой колбе на электрической плитке в течение 15 – 20 мин, не допуская кипения раствора. Во втором случае аналогичную навеску порошка образца помещали в коническую колбу, добавляли те же количества кислот, подсоединяли колбу к обратному холодильнику. Колбу, закрытую холодильником, нагревали на электрической плитке в течение 15 – 20 мин. В случае микроволнового нагрева использовали микроволновую систему MDS-2000. Мощность и время нагрева микровол-

новой печи подбирали экспериментально, ориентируясь на полноту и длительность вскрытия пробы. Время нагрева изменяли от 5 до 20 мин с помощью автоматического режимного устройства печи. В тefлоновый стакан помещали навеску порошка, добавляли указанные выше количества кислот, стакан закрывали и выдерживали в микроволновой системе в течение выбранного времени. По результатам проведенных исследований найдены следующие оптимальные условия растворения сложного бората в условиях микроволнового нагрева: 0,1 г порошка исследуемого материала, реакционная смесь кислот, 10 мин нагрева при 70 % от мощности печи и давлении 70 psi. Содержание бора в растворах, полученных разными способами, контролировали алкаиметрически. Найденное содержание бора ($n = 3$; $P = 0,95$) составило (% масс.): $6,2 \pm 0,1$ ($s_r = 0,01$), $6,5 \pm 0,1$ ($s_r = 0,01$), $6,5 \pm 0,1$ ($s_r = 0,009$) для первого, второго и третьего способов растворения соответственно. Анализ полученных результатов показывает, что при растворении навески сложного бората в смеси кислот в открытой системе наблюдаются незначительные потери бора, поэтому целесообразно применять второй и третий способы. Использование микроволнового нагрева обеспечивает более эффективное переведение в раствор шихты и монокристаллов сложных боратов, поскольку позволяет одновременно растворять до 5 проб и сократить время пробоподготовки не менее чем в 2 – 3 раза.

Известны различные методы определения иттрия, неодима, гадолиния, кальция и бора в смеси [4, 7, 8], однако не все они характеризуются высокой точностью и в ряде случаев требуют наличия сложной аппаратуры. Лишь небольшое число работ [9] посвящено анализу сложных боратных соединений инструментальными методами, однако они уступают по точности традиционным химическим, которые надежны и точны. Анализ сложных систем химическими методами по сути сводится к разделению системы на основные компоненты. Анализ систем, содержащих одновременно несколько катионов (в нашем случае — иттрий, неодим, гадолиний, кальций и бор), — довольно сложная аналитическая задача. Из литературных данных видно, что для высокоточного определения больших количеств бора ($>0,1$ % масс.) чаще всего используют весовые и объемные методы, отдавая предпочтение последним, которые более экспрессны, а по точности не уступают весовым. Определение бора в любом из его возможных соединений обычно сводится к определению борной кислоты. Различие состоит лишь в способах вскрытия анализируемой пробы и переведения бора в борную кислоту. Борная кислота является очень слабой одноосновной кислотой. Прямое титрование борной кислоты щелочью не применимо, так как в водных растворах она слабо диссоциирована, кривая титрования характеризуется слабым перегибом вблизи точки эквивалентности (pH 11). Однако комплексные

Таблица 1. Результаты анализа модельных растворов сложной системы В – Са – Y методом «введено – найдено» ($P = 0,95$)

Введено, мг			Найдено, мг								
Y	Са	В	Y			Са			В		
			$C \pm \Delta$	n	s_r	$C \pm \Delta$	n	s_r	$C \pm \Delta$	n	s_r
10,00	3,90	2,00	$10,00 \pm 0,10$	6	0,003	*	*	*	$2,00 \pm 0,01$	10	0,014
10,00	9,40	4,00	$10,00 \pm 0,03$	6	0,003	$9,40 \pm 0,10$	6	0,001	*	*	*

* Измерения не проводили.

Таблица 2. Результаты определения бора, неодима, гадолиния, иттрия и кальция в образцах сложных боратов методом варьирования навесок ($P = 0,95$)

Образец	Навеска, г	Найдено В, % масс.	n	s_r	Найдено Nd (Gd), (Y)** , % масс.	n	s_r	Найдено Са, % масс.	n	s_r
Са ₃ Nd ₂ (BO ₃) ₄ кристалл	0,05	$6,4 \pm 0,1$	5	0,008	$45,3 \pm 0,2$	4	0,003	*	*	*
	0,10	$6,5 \pm 0,1$	3	0,009	$45,2 \pm 0,2$	4	0,002	*	*	*
Са ₃ Gd ₂ (BO ₃) ₄ кристалл	0,05	*	*	*	*	*	*	$18,0 \pm 0,1$	4	0,003
	0,10	$6,6 \pm 0,1$	4	0,010	$46,8 \pm 0,2$	5	0,004	$18,0 \pm 0,1$	5	0,002
Са ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄ кристалл	0,05	$8,0 \pm 0,1$	5	0,006	$(32,4 \pm 0,1)**$	6	0,001	$23,5 \pm 0,2$	5	0,006
	0,10	$8,0 \pm 0,1$	5	0,006	$(32,3 \pm 0,1)**$	5	0,002	$23,5 \pm 0,1$	6	0,002

* Измерения не проводили.

соединения борной кислоты с многоатомными спиртами (глицерином, маннитом, глюкозой) обладают более сильными кислотными свойствами, что делает возможным прямое титрование щелочью. Как правило, объемный метод определения бора используют после отделения мешающих компонентов. Известно, что рН осаждения гидроксидов иттрия и лантаноидов в соответствии с их порядковыми номерами и ионными радиусами лежит между 6,2 и 8,4. При титровании бора в щелочной среде в присутствии кальция, иттрия, неодима и гадолиния происходит гидролиз ионов иттрия, неодима и гадолиния. Их мешающее влияние при определении бора устраняли комплексобразованием. Известно, что этилендиаминтетрауксусная кислота или ее кислая соль образует с ионами Y (III), Nd (III), Gd (III)) достаточно прочные комплексные соединения (состав комплекса 1:1), устойчивые к осаждению раствором аммиака или щелочи. В анализируемый раствор добавляли ЭДТА в количестве, эквивалентном количеству иттрия, неодима и гадолиния. После этого бор в виде комплексной борноглицериновой кислоты титровали раствором NaOH. Титр раствора титранта устанавливали по стандартному раствору бора, приготовленному из H_3BO_3 . Метрологические характеристики методики определения бора оценивали способом «введено – найдено» с использованием модельного раствора сложной системы В – Са – Y и методом варьирования навесок образца сложного бората. Из приведенных данных (табл. 1, 2) видно, что без предварительного разделения определяемых компонентов в сложных системах В – Са – Y, В – Са – Nd и В – Са – Gd возможно определение бора. Установлено, что в изучаемых нами системах кальций не мешает определению бора.

Известно, что этилендиаминтетрауксусная кислота или ее кислая соль образует прочные комплексные соединения не только с ионами Y (III), но и ионами кальция, поэтому при определении иттрия в присутствии кальция титрование растворами ЭДТА осложняется. Избирательность определения иттрия в сложной системе В – Са – Y можно повысить, в частности, правильным выбором кислотности среды и соответствующего металлоиндикатора. Учитывали, что индикатор из группы азокрасителей, например, эриохром черный Т, используют при титровании иттрия в щелочных растворах. При этом титрование проводят в присутствии лимонной или винной кислоты, предотвращающей осаждение гидроксида иттрия. При использовании бромпиروгаллового красного, арсеназо I или ксиленолового оранжевого возможно титрование иттрия в более кислой среде (рН 4 – 6), что обеспечивает более высокую избирательность определения

[8, 10]. Сравнивая различные методы прямого титрования РЗЭ, авторы работы [11] пришли к выводу, что одним из лучших индикаторов для определения РЗЭ является ксиленоловый оранжевый, а авторы работы [12] — арсеназо III. В изучаемой нами системе В – Са – Y для определения иттрия мы выбрали ксиленоловый оранжевый. Наиболее подходящим для титрования оказался интервал рН 5,6 – 5,7. Заметим, что резкий скачок в точке эквивалентности мы наблюдали в уротропиновом, а не в ацетатном буферном растворе. При использовании ацетатных буферных растворов оптимальным для определения иттрия является интервал рН 5,8 – 6,4. Метрологические характеристики методики определения иттрия, неодима и гадолиния в боратах оценивали способом «введено – найдено» с использованием модельного раствора сложной системы В – Са – Y и методом варьирования навесок образца сложного бората. Приведенные данные (см. табл. 1, 2) показывают возможность определения иттрия или РЗЭ прямым титрованием в уротропиновом растворе с индикатором ксиленоловым оранжевым. Установлено, что в изучаемых нами системах кальций и бор не мешают определению иттрия, неодима и гадолиния.

Изучили возможность определения кальция в сложных системах В – Са – Y, В – Са – Nd, В – Са – Gd без предварительного разделения определяемых компонентов. Описаны методы комплексонометрического титрования кальция [7, 10, 11]. В работе [13] при определении кальция предложено последовательное комплексонометрическое титрование лантана и кальция. Мы определяли макроколичества кальция в присутствии иттрия и бора путем прямого комплексонометрического титрования. Такому определению мешает иттрий, который либо экранирует окраску индикатора, либо частично титруется совместно с кальцием. Поэтому мы прибегли к маскированию Y (III) с помощью этилендиаминтетраацетата в слабокислой (рН 5,6 – 5,7) среде, который с иттрием образует прочное комплексное соединение, не мешающее определению кальция. Далее проводили комплексонометрическое титрование кальция в щелочной среде с использованием разных индикаторов — метилтимолового синего, кальциона или тимолфталекона. Для ускорения реакции комплексообразования в некоторых случаях раствор нагревали до 80 °С. Однако оказалось, что результаты такого определения кальция занижены, вероятно, из-за нечеткого перехода окраски в точке эквивалентности. Авторы работы [14] отмечают нечеткий цветовой переход при прямом титровании кальция раствором ЭДТА с эриохромом черным Т. Можно определять макроколичества кальция с эриохромом

черным Т методом вытеснения (с ошибкой 0,2 – 0,3 % масс.) Практически все индикаторы на Са дают резкий переход окраски только при высоком значении рН раствора. Есть некоторые системы, работающие при рН < 11, например, комплекс Zn с ЭДТА в комбинации с эриохромом черным Т. При определении кальция в присутствии иттрия и бора лучшие результаты получены в случае использования обратного комплексонометрического титрования в среде хлоридно-аммиачного буферного раствора (рН 10) с индикатором эриохромом черным Т. Установлен порядок введения растворов. Для получения правильных результатов при определении кальция титр раствора ЭДТА определяли по стандартному раствору кальция. При расчете содержания кальция учитывали объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование иттрия. Показано, что при определении миллиграммовых количеств кальция присутствие макроколичеств бора влияния не оказывает. Метрологические характеристики методики определения кальция оценивали способом «введено – найдено» при использовании модельного раствора сложной системы В – Са – Y и методом варьирования навесок образца сложного бората. Полученные данные определения кальция (см. табл. 1, 2) показывают возможность его комплексонометрического определения в системе В – Са – Y без предварительного разделения компонентов.

Наши попытки определить кальций в системах В – Са – Nd и В – Са – Gd по схеме, аналогичной анализу системы В – Са – Y, не увенчались успехом. Результаты анализа модельных растворов показали, что упомянутая схема работает только при содержаниях не более 2,5 мг Nd, 5,0 мг Са и 2,0 мг В (в 100 см³ титруемого раствора). При больших содержаниях РЗЭ происходит экранирование неодимом окраски индикатора, что делает невозможным определение кальция. Поэтому возникла необходимость его предварительного извлечения. В литературе описано много разных способов выделения макроколичеств кальция [7, 15 – 20]. Наиболее распространенными методами извлечения и разделения, как известно, являются экстракционные, в частности, основанные на экстракции внутрикомплексных соединений (хелатов). Однако эти методы разра-

ботаны главным образом применительно к выделению и разделению микрокомпонентов. Причиной, препятствующей широкому применению хелатообразующих реагентов для экстракции макрокомпонентов, чаще всего является низкая экстракционная емкость, которая зависит от растворимости реагентов и их комплексов в органических растворителях. Извлечению макроколичеств кальция из кислых или щелочных сред посвящены работы [17 – 20]. При этом актуальными остаются поиск и применение для этой цели новых реагентов. Для отделения кальция мы применили β-дикетон 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (ФМБП). Доступность, устойчивость при хранении, легкость очистки перекристаллизацией, высокая экстракционная способность, быстрое достижение равновесия при экстракции обеспечивают широкое применение реагента в аналитической практике, в том числе, и для экстракции кальция [21, 22]. Авторы работы [23] отмечают, что кальций полностью экстрагируется растворами ФМБП в кислородсодержащих растворителях при рН выше 6,5 – 7. Наиболее эффективным растворителем, по мнению исследователей, является изоамиловый спирт. Однако следует отметить, что все исследователи, применяющие экстракцию кальция в виде соединения с ФМБП, концентрировали лишь микропримеси этого элемента. Для экстракции кальция как основного компонента этот реагент до сих пор, по-видимому, не применяли. Мы изучили возможность применения 0,02 М раствора ФМБП в изоамиловом спирте, бутилацетате, смеси бутилацетата с хлороформом (1:1) и метилизобутилкетоне для экстракции макроколичеств кальция из систем В – Са – Nd и В – Са – Gd. Наилучшим растворителем оказался бутилацетат при соотношении объемов водной и органической фаз 1:1 или 2:1. При увеличении объема водной фазы время разделения фаз увеличивается в 6 – 7 раз. Заметим, что растворимость ФМБП в бутилацетате существенно выше, чем в изоамиловом спирте. Установлено, что оптимальными являются 0,015 – 0,02 М растворы ФМБП. Результаты экстракции кальция 0,02 М растворами ФМБП в различных растворителях приведены в табл. 3. Кальций экстрагировали из растворов при рН ~ 9,2. Соотношение объемов вод-

Таблица 3. Степени извлечения кальция 0,02 М растворами ФМБП в различных растворителях ($n = 3$, $P = 0,95$)

Растворитель	Введено Са, мг	Найдено Са, мг	s_p	Степень извлечения Са, %
Изоамиловый спирт	4,96	4,45 ± 0,05	0,005	89,7
Бутилацетат	4,96	4,76 ± 0,06	0,005	96,0
Смесь (1:1) бутилацетата с хлороформом	4,96	4,68 ± 0,06	0,005	94,3
Метилизобутилкетон	4,96	4,68 ± 0,05	0,004	94,3

ной и органической фаз составляло 2:1 (40 и 20 см³ соответственно), время встряхивания — 2 – 3 мин. Содержание кальция в органической фазе после его рекстракции в водную фазу при помощи 0,1 М НСІ определяли обратным комплексонометрическим титрованием при рН 10 с индикатором эриохромом черным Т.

При изучении экстракции макроколичеств кальция из систем В – Са – Nd и В – Са – Gd учитывали, что неодим и гадолиний хорошо экстрагируются растворами ФМБП в хлороформе. Ранее было показано [24], что экстракция неодима начинается при рН выше 2; при рН 4 и выше 90 – 95 % неодима в результате однократной экстракции переходит в органическую фазу. Для устранения мешающего влияния РЗЭ перед экстракцией кальция в анализируемый раствор вводили ЭДТА. Применение ЭДТА позволяет выделить кальций в виде внутрикомплексного соединения с ФМБП из смеси с относительно высоким содержанием неодима и гадолиния. Изучена экстракция кальция 0,02 М раствором ФМБП в бутилацетате в присутствии неодима и ЭДТА. В модельном растворе, содержащем 4,96 мг Са, 12,0 мг Nd, 2,0 мг В и ЭДТА в количестве, эквивалентном количеству неодима (в 40 см³ раствора водной фазы), после однократной экстракции найдено 4,76 мг Са ($n = 3$; $s_r = 0,005$; $P = 0,95$), что соответствует степени извлечения кальция 95,6 %. Практически полностью извлечь кальций можно при двух-, трехкратной экстракции. Полученные данные использованы для определения кальция в системах В – Са – Nd, В – Са – Gd. Метрологические характеристики методик определения кальция оценивали способом «введено – найдено» с использованием модельного раствора сложной системы В – Са – Nd и методом варьирования навесок образца сложного бората. Разработанный метод определения кальция характеризуется хорошей воспроизводимостью и правильностью, о чем свидетельствуют данные табл. 2.

На основании проведенных исследований и полученных результатов разработаны методики определения основных компонентов в монокристаллах и исходной шихте сложных боратов.

Подготовка проб к определению компонентов с использованием микроволновой системы MDS-2000. Навеску тонкоизмельченной пробы массой 0,1 г помещают в тефлоновый стакан, добавляют 10 см³ раствора ННО₃ (1:2) и 0,5 см³ НСІ. Устанавливают закрытый стакан в микроволновую печь и нагревают в течение 10 мин (условия растворения указаны выше). После микроволнового нагрева содержимое стакана количественно переносят в колбу вместимостью

100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой (раствор для анализа).

Подготовка проб к определению компонентов с использованием термического нагрева. Навеску тонкоизмельченной пробы массой 0,1 г помещают в коническую колбу, добавляют смесь кислот указанного состава, подсоединяют колбу к обратному холодильнику. Колбу нагревают на электрической плитке в течение 15 – 20 мин, затем охлаждают, промывают обратный холодильник дистиллированной водой и отсоединяют его. Содержимое колбы количественно переносят в колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой (раствор для анализа).

Определение основных компонентов в Са₃Y₂(ВО₃)₄

Определение иттрия. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 25 см³ раствора для анализа. Прибавляют 35 см³ дистиллированной воды, 2 – 3 капли 0,1 %-ного раствора тимолового синего и нейтрализуют раствором аммиака (1:3) до появления желтой окраски. Добавляют 1,2 см³ 15 %-ного раствора уротропина, 6 капель 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и медленно титруют 0,025 М раствором ЭДТА до изменения окраски раствора с красной на желтую.

Определение бора. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 25 см³ раствора для анализа, добавляют 0,025 М раствор ЭДТА в количестве, эквивалентном содержанию иттрия (см. выше), кипяченую дистиллированную воду до объема 60 см³ и 3 капли 0,1 %-ного раствора метилового красного. Раствор нейтрализуют 2 М раствором NaOH (под конец нейтрализации добавляют 0,05 М раствор NaOH) до желто-красной окраски и нагревают до кипения. После охлаждения раствора до комнатной температуры добавляют 0,5 см³ 0,1 %-ного раствора фенолфталеина и 8 см³ глицерина. Бор определяют путем титрования комплексной борноглицериновой кислоты 0,05 М раствором NaOH до появления розовой окраски, которая сохраняется в течение 1 мин.

Определение кальция и иттрия. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 25 см³ раствора для анализа. Добавляют 15 см³ 0,025 М раствора ЭДТА, 25 см³ дистиллированной воды, раствор аммиака (1:3) до рН ~ 2,8, 1,2 см³ 15 %-ного раствора уротропина и разбавляют дистиллированной водой до объема 90 см³. Добавляют раствор аммиака (1:3) до рН ~ 10 по универсальной индикаторной бумаге. Затем прибавляют 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора (рН ~ 10), 0,04 г индикаторной смеси эриохрома черного Т с NaCl (1:100). Титруют из-

быток ЭДТА 0,025 М раствором ZnSO_4 до перехода от голубой окраски к сиреневой.

Определение основных компонентов в $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ или $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$

Определение неодима или гадолиния. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 25 см³ раствора для анализа. Прибавляют 35 см³ дистиллированной воды, 2–3 капли 0,1 %-ного раствора тимолового синего и нейтрализуют раствором аммиака (1:3) до появления желтой окраски. Добавляют 1,2 см³ 15 %-ного раствора уротропина, 6 капель 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и медленно титруют 0,025 М раствором ЭДТА до изменения окраски раствора с красной на желтую.

Определение бора. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 25 см³ раствора для анализа, добавляют 0,025 М раствор ЭДТА в количестве, эквивалентном содержанию неодима или гадолиния (см. выше), кипяченую дистиллированную воду до объема 60 см³, прибавляют 3 капли 0,1 %-ного раствора метилового красного. Раствор нейтрализуют 2 М раствором NaOH (под конец нейтрализации добавляют 0,05 М раствор NaOH) до желто-красной окраски и нагревают до кипения. После охлаждения раствора до комнатной температуры добавляют 0,5 см³ 0,1 %-ного раствора фенолфталеина и 8 см³ глицерина. Бор определяют путем титрования комплексной борноглицериновой кислоты 0,05 М раствором NaOH до появления розовой окраски, которая сохраняется в течение 1 мин.

Отделение кальция от бора и неодима или гадолиния. В делительную воронку помещают 25 см³ раствора для анализа, добавляют 0,025 М раствор ЭДТА в количестве, эквивалентном содержанию неодима или гадолиния, 1 каплю 0,2 %-ного раствора *n*-нитрофенола. Прибавляют 25 %-ный раствор NaOH до появления желтой окраски раствора и 5 см³ буферного раствора с pH ~ 10. Проводят трехкратную экстракцию 0,015–0,02 М раствором ФМБП в бутилацетате порциями по 20 см³, встряхивая воронку по 2–3 мин. Экстракты собирают, промывают 5 см³ дистиллированной воды; реэкстрагируют кальций в водную фазу 0,1 М HCl (дважды по 15 см³), встряхивая воронку по 2–3 мин.

Определение кальция. Солянокислый раствор, содержащий кальций, переносят в коническую колбу, добавляют 15 см³ 0,025 М раствора ЭДТА, 25 см³ дистиллированной воды, раствор аммиака (1:3) до pH ~ 10 по универсальной индикаторной бумаге. Затем прибавляют 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора (pH ~ 10), 0,04 г индикаторной смеси эриохрома черного Т с NaCl (1:100). Титруют избыток ЭДТА

0,025 М раствором ZnSO_4 до перехода от голубой окраски к сиреневой.

Таким образом, показана перспективность использования микроволнового излучения при растворении шихты и монокристаллов сложных боратов $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. Найдены условия микроволнового растворения сложных боратов в автоклаве. Проведено сравнение различных способов растворения сложных боратов — традиционных и с использованием микроволнового нагрева. Разработанные методики анализа обеспечили оперативный аналитический контроль технологического процесса, что позволило оптимизировать условия твердофазного синтеза боратных соединений и выращивания монокристаллов [25].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринёв Б. В., Дубовик М. Ф., Толмачев А. В. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. — Харьков: Институт монокристаллов, 2002. — 250 с.
2. Функциональные материалы для науки и техники: сб. статей. Под ред. В. П. Семиноженко. — Харьков: Институт монокристаллов, 2001. — 624 с.
3. Pan Z. B., Zhang H. J., Yu H. N., et al. Growth and characterization of Nd-doped disordered $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal / J. Appl. Phys. B. 2012. Vol. 106. P. 197–209.
4. Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора. — М.: Наука, 1964. — 283 с.
5. Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика. / Под ред. Г. М. Кингстона, Л. Б. Джесси. — М.: Мир, 1991. — 333 с.
6. Кубракова И. В., Мясоедова Г. В., Ерёмин С. А. и др. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева / Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. № 1. С. 27–34.
7. Фрумина Н. С., Кручкова Е. С., Муштакова С. П. Аналитическая химия кальция. — М.: Наука, 1974. — 252 с.
8. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. — М.: Наука, 1966. — 378 с.
9. Шенна Т. В., Беликов К. Н., Брылёва Е. Ю., Гребенюк Н. Н. Определение основных компонентов в монокристаллах оксидных соединений на основе Li, B, Sr, La, Cd методами атомной спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 11. С. 11–16.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
11. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. — М.: Мир, 1975. — 531 с.
12. Нечитайлов А. А., Нечитайлов А. П., Гурин В. Н. и др. Определение основных элементов в высокотемпературном сверхпроводнике $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ / Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 8. С. 4–8.
13. Новоселова И. М. Комплексонометрическое определение лантана и кальция в хромите лантана / Заводская лаборатория. 1989. Т. 55. № 12. С. 9–10.
14. Горбенко Ф. П., Лапицкая Е. В. Сравнительное изучение комплексонометрического определения кальция с различными металлоиндикаторами / Украинский хим. журн. 1967. Т. 33. № 12. С. 1302–1307.
15. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. — М.: Химия, 1966. — 1111 с.
16. Лапицкая Е. В., Дехович Э. И., Сидоренко Е. В. Анализ фторфосфата кальция с добавкой неодима / Методы анализа

- материалов для электронной техники: сб. научных трудов. — М.: НИИТЭХИМ, 1983. С. 143 – 148.
17. Горбенко Ф. П., Кучкина Е. Д., Олевинский М. И. Исследование экстракции роданидных комплексов щелочноземельных элементов / Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 9. С. 1301 – 1306.
 18. Горбенко Ф. П., Надежда А. А., Воздвиженская С. А. Экстракция макроколичеств щелочноземельных элементов и магния с использованием нового реагента БТ / Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 10. С. 1898 – 1903.
 19. Иванова К. П. Анализ алюмината лантана – титаната кальция / Методы анализа для электронной техники: сб. научных трудов — М.: НИИТЭХИМ, 1983. С. 72 – 77.
 20. Волошина Е. Е. Анализ оксиортосиликата кальция – лантана / Методы анализа материалов для электронной техники: сб. научных трудов — М.: НИИТЭХИМ, 1983. С. 137 – 141.
 21. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракция металлов ацетилпиразолонами. — М.: Наука, 1977. — 140 с.
 22. Золотов Ю. А., Ламбрев В. Г., Чмутова М. К., Сизоненко Н. Т. Экстракция внутрикомплексных соединений элементов с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 / Доклады АН СССР. 1965. Т. 165. № 1. С. 117 – 120.
 23. Золотов Ю. А., Ламбрев В. Г. Экстракция внутрикомплексных соединений элементов с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5. Экстракция кальция / Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. № 6. С. 659 – 664.
 24. Сизоненко Н. Т., Золотов Ю. А. Экстракция неодима и ниобия в виде внутрикомплексных соединений с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5. Определение неодима в монокристаллах ниобата лития / Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. № 9. С. 1341 – 1347.
 25. Baumer V. N., Gudzenko L. V., Kosmyna M. B., Shekhovtsov A. N. Influence of growth conditions on chemical composition and properties of borate crystals for laser application / Functional Materials. 2016. Vol. 23. N 4. P 546 – 551.
 - components in single crystals of oxide compounds based on Li, B, Sr, La, Cd / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 11. P 11 – 16 [in Russian].
 10. Shvartsenbakh G., Flashka G. Chelatometric titration. — Moscow: Khimiya, 1970. — 360 p. [in Russian].
 11. Umland F., Janssen A., Tirig D., Wunsch G. Theorie und praktische anwendung von Komplexbildnern. — Frankfurt am Main: Akademische Verlagsgesellschaft, 1971.
 12. Nechitailov A. A., Nechitailov A. P., Gurin V. N., et al. Determination of the major elements in the high-temperature superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ / Zavod. Lab. 1990. Vol. 56. N 8. P 4 – 8 [in Russian].
 13. Novoselova I. M. Chelatometric determination of lanthanum and calcium in lanthanum chromite / Zavod. Lab. 1989. Vol. 55. N 12. P 9 – 10 [in Russian].
 14. Gorbenko F. P., Lapitskaya E. V. Comparative study of chelatometric determination of calcium with various metal indicators / Ukr. Khim. Zh. 1967. Vol. 33. N 12. P 1302 – 1307 [in Russian].
 15. Gillebrand V. F., Lendel' G. É., et al. Practical guide to inorganic analysis. — Moscow: Khimiya, 1966. — 1111 p. [in Russian].
 16. Lapitskaya E. V., Dekhovich É. I., Sidorenko E. V. Analysis of calcium fluorophosphate with neodymium additive / Methods for the analysis of materials for electronic technology: a collection of scientific papers. — Moscow: NIITEKhIM, 1983. P 143 – 148 [in Russian].
 17. Gorbenko F. P., Kuchkina E. D., Olevinskii M. I. An extraction study of thiocyanate complexes of alkaline earth elements / Zh. Analit. Khimii. 1968. Vol. 23. N 9. P 1301 – 1306 [in Russian].
 18. Gorbenko F. P., Nadezhda A. A., Vozdvizhenskaya S. A. Solvent extraction of macroamounts of alkaline earth elements and magnesium with 5-amino-2-hydroxyphenyl-4-(5-chloro-2-hydroxyphenyl-azo)-2H-benzotriazole (BT) / Zh. Analit. Khimii. 1976. Vol. 31. N 10. P 1898 – 1903 [in Russian].
 19. Ivanova K. P. Analysis of lanthanum aluminate – calcium titanate / Methods for the analysis of materials for electronic technology: a collection of scientific papers. — Moscow: NIITEKhIM, 1983. P 72 – 77 [in Russian].
 20. Voloshina E. E. Analysis of calcium-lanthanum orthosilicate / Methods for the analysis of materials for electronic technology: a collection of scientific papers. — Moscow: NIITEKhIM, 1983. P 137 – 141 [in Russian].
 21. Zolotov Yu. A., Kuz'min N. M. Extraction of metals by acetylpyrazolones. — Moscow: Nauka, 1977. — 140 p. [in Russian].
 22. Zolotov Yu. A., Lambrev V. G., Chmutova M. K., Sizonenko N. T. Solvent extraction of chelate compounds with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5 / Dokl. AN SSSR. 1965. Vol. 165. N 1. P 117 – 120 [in Russian].
 23. Zolotov Yu. A., Lambrev V. G. Solvent extraction of chelate compounds with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5. Extraction of calcium / Zh. Analit. Khimii. 1965. Vol. 20. N 6. P 659 – 664 [in Russian].
 24. Sizonenko N. T., Zolotov Yu. A. Solvent extraction of neodymium and niobium as chelate compounds with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5. Determination of neodymium in monocrystals of lithium niobate / Zh. Analit. Khimii. 1969. Vol. 24. N 9. P 1341 – 1347 [in Russian].
 25. Baumer V. N., Gudzenko L. V., Kosmyna M. B., Shekhovtsov A. N. Influence of growth conditions on chemical composition and properties of borate crystals for laser application / Functional Materials. 2016. Vol. 23. N 4. P 546 – 551.

REFERENCES

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods of research
and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-29-35

УДК (UDC) 621.9.048.7

НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОБРАЗЦОВ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 316L МЕТОДОМ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛА¹

© **Андрей Игоревич Горунов**

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева — КАИ, г. Казань, Россия;
e-mail: gorunow.andrej@yandex.ru

Статья поступила 23 мая 2017 г.

Показаны преимущества метода прямого лазерного нанесения металла, обеспечивающего направленную кристаллизацию образцов из нержавеющей стали 316L. Установлено, что метод открывает широкие возможности для получения монокристаллических структур путем направленной кристаллизации наплавляемого металла. Структура металла получаемых образцов представлена дендритными кристаллами, ориентированными в направлении теплового центра. В поперечном сечении структура, образованная осями кристаллов первого порядка, имеет вид сот. Толщина наносимого слоя (200 мкм) в центральной части образца не препятствует развитию дендритной структуры и способствует формированию монокристаллических структур (с отсутствием пор и трещин). Отмечено, что направление роста дендритным кристаллам задает тепловой центр, определяемый положением лазерного пятна. Представлена методика получения изделий из нержавеющей стали с использованием технологии прямого лазерного нанесения по разработанному алгоритму, позволяющему контролировать перемещение роботизированного комплекса и образца, включение лазера и подачу газопорошковой смеси. Показаны возможности определения угла наклона дендритных кристаллов в металле относительно оси симметрии образца с помощью металлографического программного комплекса анализа цифровых изображений микроструктур, а также контроля качества получаемых изделий с помощью рентгеновской томографии, подбора параметров лазерного пятна на поверхности подложки при высокоскоростной съемке, оценки фазового состава наплавленного металла методом рентгеноструктурного анализа. При этом шероховатость образцов, определяемую размером порошковых частиц, можно устранить механической обработкой.

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

DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION OF 316L STAINLESS STEEL SPECIMENS BY DIRECT LASER CLADDING

© **Andrey I. Gorunov**

Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia; e-mail: gorunow.andrej@yandex.ru

Submitted May 23, 2017.

Advantages of direct laser cladding of metal consisting in the possibility of directional crystallization of 316L stainless steel samples are shown. Direct laser cladding of metal offers exciting possibilities for

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (задание № 9.3236.2017/4.6).

production of single crystal structures by directional crystallization of the deposited metal. The growth direction of dendritic crystals is driven by the thermal center determined by the position of the laser spot. We present a technique of manufacturing stainless steel products by direct laser deposition using the developed algorithm which allowed us to connect the movement of the robotic cell and turntable with a sample, laser switching and feeding of the gas powder mixture. The possibility of x-ray tomographic quality control of the obtained products, determination of the parameters of the laser spot on the substrate surface using high-speed photography, estimation of the phase composition of the deposited metal using x-ray diffraction analysis is demonstrated. The structure of obtained metal samples is represented by dendritic crystals oriented in the direction of the thermal center. The sample structure in the sample cross section is represented in the form of a honeycomb formed by the first order axes of dendritic crystals. It is shown that 200- μm thickness of the deposited layer in the central part of the sample does not interfere with the development of the dendritic structure and promotes the possibility of obtaining single-crystal structures free of pores and cracks. The possibility of estimating the inclination angle of dendritic crystals in the metal relative to the symmetry axis of the sample using a metallographic software package for analysis of digital images of the microstructures is shown. It is demonstrated that the roughness of the obtained samples is determined by the size of the powder particles and can be eliminated by the mechanical treatment.

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

Изделия, получаемые аддитивным методом, активно внедряются в серийное производство, например, в таких отраслях, как машино- и самолетостроение [1, 2]. Однако, приобретая дорогостоящее оборудование для 3D печати, производители сталкиваются с тем, что стоимость расходных материалов может достигать трети от стоимости прибора, а технология для изготовления даже простой детали может в десятки раз превышать стоимость самого приобретаемого оборудования.

В настоящее время активно разрабатываются новые методы, алгоритмы и устройства для аддитивного производства порошковых материалов и изделий, не уступающих по скорости изготовления и качеству зарубежным аналогам. Объявленные на государственном уровне стратегические направления развития материалов включают разработку аддитивных технологий получения деталей, монокристаллических и естественных композитов, коррозионно-стойких свариваемых сплавов и сталей [3].

Одно из направлений, относящееся к аддитивным технологиям, — прямое лазерное нанесение металла [4 – 9]. Мощный лазерный луч разогревает порошковый материал, подаваемый в зону нанесения с помощью коаксиального сопла. Материал наносят в расплавленном состоянии, слой за слоем. Метод обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с традиционными способами литья и обработки металлов давлением: более высокую скорость изготовления изделий, отсутствие требований к технологической оснастке, возможность изготовления сложных форм [10 – 14].

Несмотря на то, что результаты отдельных исследований микроструктурных характеристик и микротвердости образцов из нержавеющей стали, сформированных методом лазерной наплавки, хорошо известны [15], потенциал технологии

применительно к аддитивному производству до конца не раскрыт. Вопросы, связанные с формированием монокристаллических структур в многослойных изделиях, а также алгоритм их получения методом прямого лазерного выращивания изучены достаточно слабо.

Цель работы — исследование закономерности формирования структуры и свойств изделий из нержавеющей стали, полученных методом прямого лазерного нанесения, и разработка рекомендаций по возможному использованию метода для создания монокристаллических структур.

Для получения изделий методом прямого лазерного нанесения использовали коаксиальное сопло, которое перемещали с помощью робота. Для оплавления порошкового материала (нержавеющая сталь марки 316Д, размер частиц — 45 – 100 мкм) применяли иттербиевый волоконный лазер (длина волны — 1070 нм). В качестве газа для транспортировки порошкового материала использовали аргон (расход — 3 л/мин, расход дополнительного газа для формирования газопорошкового потока — 5 л/мин). Лазерный луч фокусировали на поверхности подложки из среднеуглеродистой стали. При этом рабочее расстояние между соплом и подложкой оставалось постоянным и составляло 5 мм. Расход порошкового материала составлял 0,05 г/с. Химический состав исследуемой стали 316L следующий, % масс.: 18 Cr; 3 Mo; 14 Ni; 0,03 C; 2 Mn; 0,75 Si; 0,045 P; 0,03 S (основа — Fe).

Микротвердость измеряли с помощью автоматизированного твердомера Tukon 2500. Для формирования поля распределения микротвердости после автоматического нанесения отпечатков на поверхность шлифа использовали компьютерную программу Tixomet.

Измерения шероховатости и профиля поверхности покрытия выполняли с помощью профилографа-профилометра «Абрис-ПМ7».



Рис. 1. Компьютерная модель (а), соединительная муфта (б), полученная методом прямого лазерного нанесения, и цилиндрическая оболочка — образец для исследования (в)

Образцы перед анализом макро- и микро-структуры шлифовали алмазными шлифовальными дисками (120, 220 и 500 grit), затем полировали с использованием алмазных суспензий (9 и 3 мкм). Травление осуществляли в подготовленном реактиве азотной кислоты.

Для выявления в образцах пор и трещин применяли рентгеновский компьютерный томограф X5000 серии XView™. Микроструктуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа Axio Observer Dlm Carl Zeiss.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью многофункционального дифрактометра Rigaku SmartLab. Дифрактограммы регистрировали в геометрии Брэгга – Брентано при условии, что щели на первичном пучке составляли 10 мм (интервал сканирования — 10 – 90°, шаг сканирования — 0,02°, время съемки в точке — 5 с).

Видеорегистрацию процесса прямого лазерного нанесения осуществляли с помощью скоростной камеры NAC NH-4 Memrecam (частота кадров при съемке — 2000 кадров/с).

Прямое лазерное нанесение осуществляли в режиме, обеспечивающем стабильность выращивания цилиндрической оболочки (образца) — основы для конечного изделия (муфты). Стабильность режима достигалась тем, что наплавочное сопло поднимали при каждом последующем нанесении с шагом, соответствующим высоте одного слоя. По алгоритму, задаваемому программой [16], управляли манипуляциями робота, удерживающего коаксиальное сопло, подачей газопорошковой смеси, защитного газа и включением лазера.

Для получения изделия (соединительной муфты) из нержавеющей стали 316L методом прямого лазерного нанесения материала (рис. 1) трубчатые заготовки (образцы) механически обрабатывали и полировали (толщина стенки изделия составляла 1 – 1,2 мм).

На рис. 2 представлены профилограммы внешней и внутренней поверхностей заготов-



Рис. 2. Профилограммы внутренней (сплошная линия) и наружной (пунктир) поверхностей цилиндрической оболочки

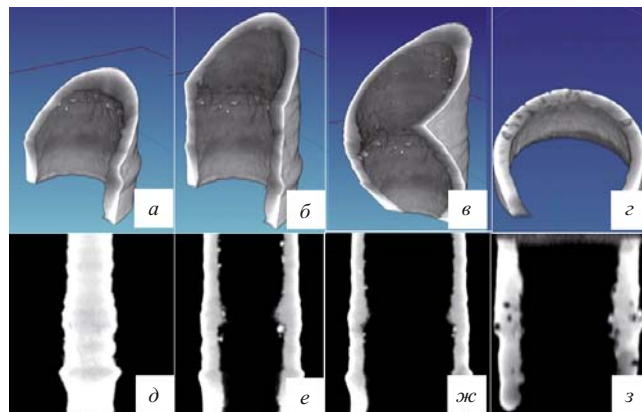


Рис. 3. Компьютерная модель (а – д) и рентгеновские снимки цилиндрических образцов (е – з) в различных сечениях

ки, выращенной методом прямого лазерного нанесения.

Установили, что шероховатости внутренних и наружных слоев близки (разброс между максимальным и минимальным значением не превышает 200 мкм) [21] и определяются в основном размером порошковых частиц, т.е. качество получаемой поверхности цилиндрических заготовок (образцов) достаточно низкое.

На рис. 3 представлены изображения заготовок в различных сечениях, полученные на рентгеновском томографе.

Недостаточная защита в газовой среде при расплавлении порошкового материала приводит к формированию высокой пористости. При длительном перегреве наплавляемого металла (случается при превышении мощности лазерного излучения 2 кВт) в поперечном сечении фиксировали образование крупных пор (см. рис. 3, д, з). Из-за нарушения стабильности газопорошкового потока наблюдали смещение образца вследствие растекания по поверхности подложки наплавляемого металла или его вскипания.

На рис. 4 представлена микроструктура образца в продольном и поперечном сечениях.

Видно, что в продольном сечении произошло формирование ориентированной дендритной структуры. Заметим, что рост дендритных кри-

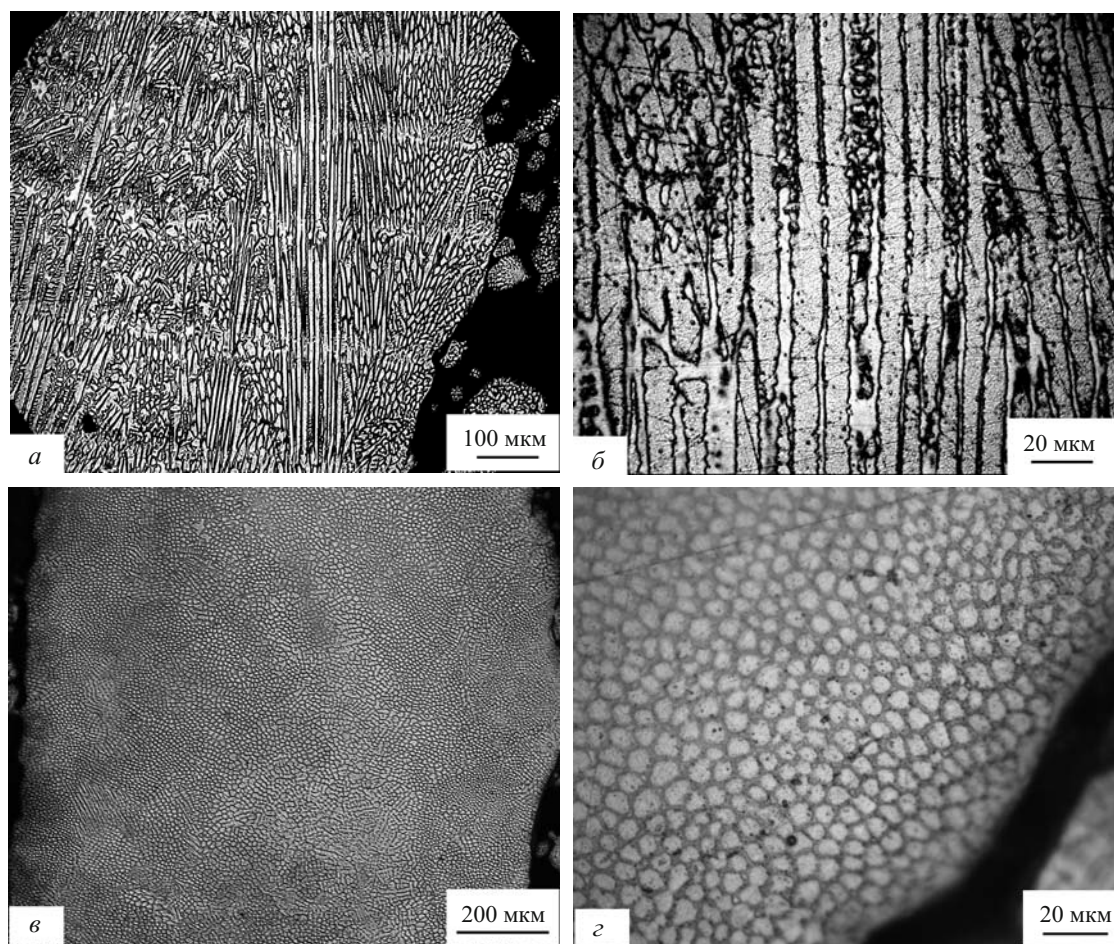


Рис. 4. Микроструктура в продольном (*а, б*) и поперечном (*в, з*) сечениях образца из стали 316L, полученного методом прямого лазерного нанесения

сталлов (см. рис. 4, *а*) не останавливается на границе слоев. Длина оси первого порядка составляет ~ 500 мкм при условии, что высота каждого нанесенного слоя — 100 – 150 мкм.

В поперечном сечении дендритные кристаллы представлены как высокодисперсная ячеистая (сотовая) структура, а оси первого порядка направлены перпендикулярно плоскости реза. При этом границы зерен не обнаруживаются и средний диаметр кристаллов составляет 5 – 15 мкм.

Лазерный луч разогревает порошковый материал вплоть до его полного расплавления. Скорость же кристаллизации настолько высока, что оси второго и третьего порядков не успевают развиться.

При спекании порошкового материала 316L методом селективного лазерного плавления образующаяся в металле зерненная структура [17] должна способствовать остановке дислокаций в процессе пластической деформации. Различие в структуре для одного и того же материала (316L), полученного родственными методами селективного лазерного плавления и прямого лазерного

нанесения, можно объяснить разностью в плотности мощности лазерного излучения, фокусируемого на обрабатываемой поверхности, степени расплавления порошкового материала, скорости кристаллизации расплава, степени защиты ванны расплава в газовой среде и др.

На рис. 5 приведены изображения лазерного пятна, полученные с помощью высокоскоростной съемки в процессе прямого лазерного нанесения.

После включения лазера и начала движения сопла происходит формирование так называемого «хвостика», тянущегося вслед за пятном. Скорость перемещения лазерного пятна выбирали таким образом, чтобы минимизировать нарастание «хвостика». Этого достигали высокой скоростью движения сопла. Низкая скорость перемещения лазера создает условия для длительного нахождения наплавляемого металла выше температуры плавления, что ведет к его окислению и искривлению осей дендритных кристаллов.

По полученным дифрактограммам (рис. 6) видно, что в образце присутствует фаза γ -Fe с пространственной группой Fm-3m и параметрами решетки: $a = 3,6009$, $b = 3,6009$ и $c = 3,6009$ Å.

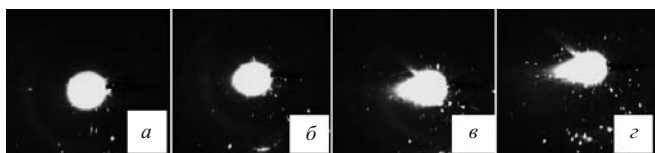


Рис. 5. Форма лазерного пятна, полученного с помощью высокоскоростной съемки в интервале 0,5 (а), 1 (б), 2 (в) и 4 с (г) после включения лазера и движения сопла

Дополнительных фаз, в том числе типа MeO и MeS , не выявлено либо процент их содержания незначителен.

Известно, что размер дендритных кристаллов ограничивается толщиной слоя металла в процессе прямого лазерного нанесения [18]. Это объясняется накоплением включений, образующих центры кристаллизации, на границах слоев, препятствующих продвижению ранее сформированных кристаллов.

Преимущество метода прямого лазерного нанесения — обдув зоны лазерной наплавки защитным газом. Это позволяет исключить, например, влияние выделяющихся в процессе наплавки паров оксидов железа [19]. В случае селективного лазерного плавления, которое проводят в закрытой камере 3D-принтера путем спекания лазером порошка, предварительно равномерно распределенного по поверхности подложки, напротив, дополнительный обдув зоны воздействия лазерного пятна на порошок невозможен, поскольку это нарушает стабильность спекания. Следовательно, для получения структуры, свободной от окислов железа, необходимо выращивание изделий методом прямого лазерного нанесения с интенсивным обдувом ванны расплава в среде защитного газа.

На рис. 7 представлена структура образцов в продольном сечении. Видно, что в центральной зоне преобладает ориентированная структура в направлении параллельном выращиванию об-

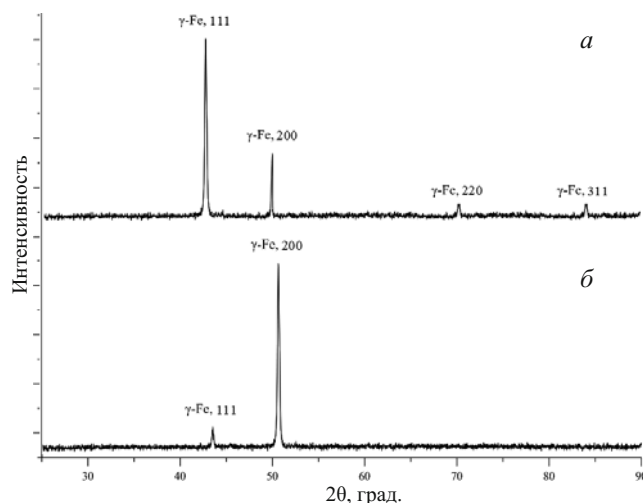


Рис. 6. Дифрактограммы образца с дифракционными пиками $\gamma\text{-Fe}$: а — исходный порошок; б — наплавленный металл

разца, а на краях наблюдается отклонение дендритных кристаллов на угол 45° относительно оси, параллельной направлению выращивания.

По цветовому полю, отражающему распределение микротвердости, рассчитанному по измеренным отпечаткам алмазной пирамидки (рис. 8), видно, что на краях образца твердость наплавленного металла растет, а по мере продвижения вглубь снижается. Краевое повышение связано с тем, что скорость охлаждения на поверхности образца достигает максимального значения и наружные слои металла в большей степени подвержены влиянию атмосферы воздуха по сравнению с центральной зоной. Можно предположить, что дополнительный нагрев, плавное охлаждение и защита всего образца в защитной газовой камере позволят гомогенизировать свойства в его сечении.

Далее оценивали потенциальный предел прочности образцов по их твердости [20]: $\sigma_b =$

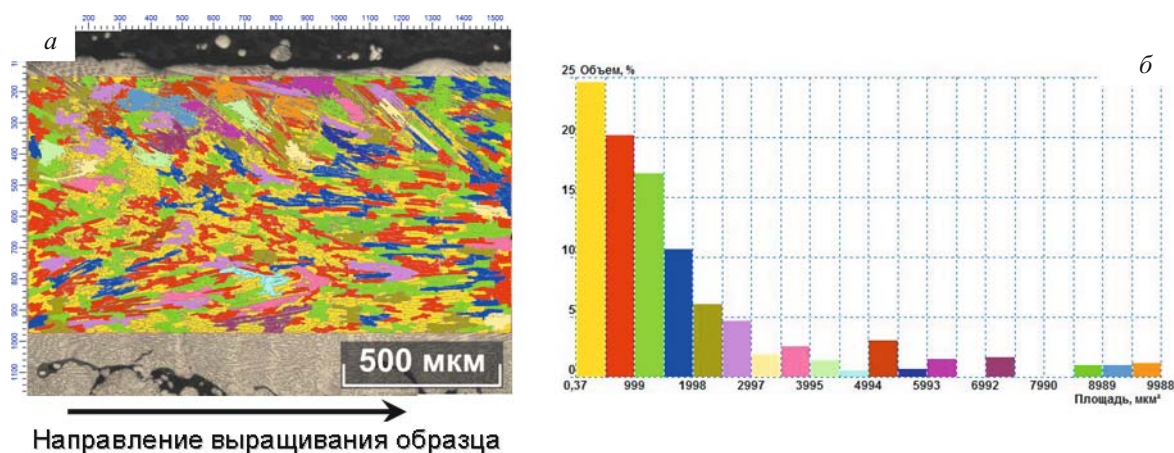


Рис. 7. Структура металла образца в продольном сечении (а), количественная оценка структурных составляющих (б)

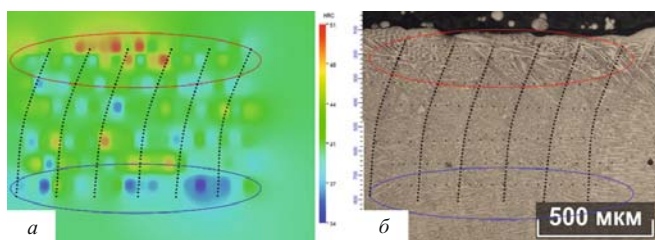


Рис. 8. Распределение микротвердости в продольном сечении образца (а) и измеряемых отпечатков (б) (черные пунктирные линии — границы слоев, синий и красный овалы — области пониженной и повышенной твердости соответственно)

$= kHV$ (k — коэффициент, определяемый экспериментально). Согласно полученным данным по распределению твердости в продольном сечении образца и с учетом механической обработки в конечном изделии твердость металла составляет $\sim 322 HV_{0,1}$ ($\sim 315 HB$). Для исследуемой стали $k = 3,6$ при $HB > 175$. Следовательно, расчетный предел прочности $\sigma_b = 1134$ МПа (не уступает свойствам нержавеющей сталей, изготовленных по традиционным технологиям производства).

Таким образом, для формирования столбчатых монокристаллических структур путем направленной кристаллизации необходим значительный температурный градиент, который можно задать положением и параметрами лазерного пятна. Нанесение первого слоя на холодную подложку определяет положение и ориентировку центров кристаллизации в металле. Лазерное нанесение каждого следующего слоя способствует росту сформированных ранее кристаллов (они будут продолжать свой рост по наиболее энергетически выгодному направлению, пробиваясь от слоя к слою). Наносимые слои должны быть по возможности минимальными, так как смещение теплового центра ведет к искривлению кристаллов (в нашем случае толщина слоя не превышала 200 мкм). После каждого нанесения необходима полировка слоя. Это позволит устранить с поверхности образующийся шлак и оксиды, которые могут оказать негативное влияние и создать дополнительный барьер для формирования монокристаллических структур. Вместе с тем существует риск того, что тугоплавкие оксиды образуют большое количество центров кристаллизации. А поскольку наружные слои начинают кристаллизоваться в первую очередь, то можно предположить, что скорость зародышеобразования превысит скорость роста кристаллов, в результате чего сформируется прослойка различно ориентированных кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Аддитивные технологии — доминанта национальной технологической инициативы / Интеллект & Технологии. 2015. № 2(11). С. 52 – 55.
2. Григорьев С. Н., Смуров И. Ю. Перспективы развития инновационного аддитивного производства в России и за рубежом / Инновации. 2013. № 10. С. 76 – 82.
3. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7 – 17.
4. Григорьянц А. Г., Шиганов И. Н., Мисюров А. И. Технологические процессы лазерной обработки. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. — 664 с.
5. Туричин Г., Земляков Е., Поздеева Е., Туоминен Я. Технологические возможности лазерной наплавки с использованием мощных волоконных лазеров / Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 3. С. 35 – 40.
6. Горынин И. В., Орыщенко А. С., Мальшевский В. А., Фармаковский Б. В., Кузнецов П. А. Аддитивные технологии на базе композиционных наноматериалов / Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 10(712). С. 4 – 8.
7. Sova A., Grigoriev S., Okunkova A., Smurov I. Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on aluminium surface with following laser post-treatment / Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 235. P. 283 – 289.
8. Горунов А. И. Создание покрытий и объемных изделий из материала на основе никеля методом аддитивной лазерной обработки / Металлы. 2016. № 1. С. 101 – 105.
9. Gorunov A. I., Gilmudinov A. Kh. Study of the effect of heat treatment on the structure and properties of the specimens obtained by the method of direct metal deposition / The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2016. Vol. 86. Issue 9. P. 2567 – 2574.
10. Luo K., Jing X., Sheng J., Sun G., Yan Z., Lu J. Characterization and analyses on micro-hardness, residual stress and microstructure in laser cladding coating of 316L stainless steel subjected to massive LSP treatment / Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 673(15). P. 158 – 169.
11. Gorunov A. I., Gilmudinov A. Kh. Investigation of coatings of austenitic steels produced by supersonic laser deposition / Optics & Laser Technology. 2017. Vol. 88. P. 157 – 160.
12. Peng G., Bin Z., Chuanzhen H., Huabing G. Study on microstructure, mechanical properties and machinability of efficiently additive manufactured AISI 316L stainless steel by high-power direct laser deposition / Journal of Materials Processing Technology. 2017. Vol. 240. P. 12 – 22.
13. Кузнецов П. А., Зисман А. А., Петров С. Н., Гончаров И. С. Структура и механические свойства аустенитной стали 316L, полученной методом селективного лазерного сплавления / Деформация и разрушение материалов. 2016. № 4. С. 9 – 13.
14. Di W., Changhui S., Yongqiang Y., Yuchao B. Investigation of crystal growth mechanism during selective laser melting and mechanical property characterization of 316L stainless steel parts / Materials and Design. 2016. Vol. 100. P. 291 – 299.
15. Mingming M., Zemin W., Dengzhi W., Xiaoyan Z. Control of shape and performance for direct laser fabrication of precision large-scale metal parts with 316L Stainless Steel / Optics & Laser Technology. 2013. Vol. 45. P. 209 – 216.
16. А. с. 2016660262 RU. Программа управления процессом выращивания металлических изделий аддитивным методом на установке лазерной наплавки / Горунов А. И.; правообладатель Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева — КАИ (КНИТУ-КАИ). — № 2016617644; заявл. 09.09.2016; опубл. 20.10.2016.
17. Грязнов М. Ю., Шотин С. В., Чувиляев В. Н. Эффект мезоструктурного упрочнения стали 316L при послойном лазерном сплавлении / Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2012. № 5(1). С. 45 – 50.
18. Горунов А. И. Изучение влияния термической обработки на структуру и свойства образцов, получаемых методом прямого лазерного нанесения / Цветные металлы. 2016. № 5(881). С. 69 – 74.

19. **Yang L., Yongqiang Y., Shuzhen M., Di W., Changhui S.** Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder / *Materials and Design*. 2015. Vol. 87. P. 797 – 806.
20. **Горунов А. И.** Исследование структуры и механических свойств покрытия из коррозионно-стойкой стали, сформированного методом газодинамического напыления с активацией процесса лазерным излучением / *Деформация и разрушение материалов*. 2016. № 9. С. 2 – 7.
21. ГОСТ 2789–73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. — М.: Стандартинформ, 2006. — 7 с.

REFERENCES

1. **Kablov E. N.** Additive technologies — the dominant of the national technological initiative / *Intelлект Tekhnol.* 2015. N 2(11). P. 52 – 55 [in Russian].
2. **Grigor'ev S. N., Smurov I. Yu.** Prospects for the development of innovative additive production in Russia and abroad / *Innovatsii*. 2013. N 10. P. 76 – 82 [in Russian].
3. **Kablov E. N.** Strategic directions of development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030 / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N 5. P. 7 – 17 [in Russian].
4. **Grigor'yants A. G., Shiganov I. N., Misurov A. I.** Technological processes of laser processing. — Moscow: Izd. MGTU im. N. É. Bauman, 2006. — 664 p. [in Russian].
5. **Turichin G., Zemlyakov E., Pozdeeva E., Tuominen Ya.** Technological possibilities of laser surfacing using high-power fiber lasers / *Metalloved. Termich. Obrab. Met.* 2012. N 3. P. 35 – 40 [in Russian].
6. **Gorynin I. V., Oryshchenko A. S., Malyshevskii V. A., Farmakovskii B. V., Kuznetsov P. A.** Additive technologies on the basis of composite nanomaterials / *Metalloved. Termich. Obrab. Met.* 2014. N 10(712). P. 4 – 8 [in Russian].
7. **Sova A., Grigoriev S., Okunkova A., Smurov I.** Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on aluminium surface with following laser post-treatment / *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 235. P. 283 – 289.
8. **Gorunov A. I.** Creation of coatings and bulk products from a nickel-based material by the method of additive laser treatment / *Metally*. 2016. N 1. P. 101 – 105 [in Russian].
9. **Gorunov A. I., Gilmudtinov A. Kh.** Study of the effect of heat treatment on the structure and properties of the specimens obtained by the method of direct metal deposition / *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016. Vol. 86. Issue 9. P. 2567 – 2574.
10. **Luo K., Jing X., Sheng J., Sun G., Yan Z., Lu J.** Characterization and analyses on micro-hardness, residual stress and microstructure in laser cladding coating of 316L stainless steel subjected to massive LSP treatment / *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 673(15). P. 158 – 169.
11. **Gorunov A. I., Gilmudtinov A. Kh.** Investigation of coatings of austenitic steels produced by supersonic laser deposition / *Optics & Laser Technology*. 2017. Vol. 88. P. 157 – 160.
12. **Peng G., Bin Z., Chuazhen H., Huabing G.** Study on microstructure, mechanical properties and machinability of efficiently additive manufactured AISI 316L stainless steel by high-power direct laser deposition / *Journal of Materials Processing Technology*. 2017. Vol. 240. P. 12 – 22.
13. **Kuznetsov P. A., Zisman A. A., Petrov S. N., Goncharov I. S.** Structure and mechanical properties of 316L austenitic steel obtained by selective laser fusion / *Deform. Razrush. Mater.* 2016. N 4. P. 9 – 13 [in Russian].
14. **Di W., Changhui S., Yongqiang Y., Yuchao B.** Investigation of crystal growth mechanism during selective laser melting and mechanical property characterization of 316L stainless steel parts / *Materials and Design*. 2016. Vol. 100. P. 291 – 299.
15. **Mingming M., Zemin W., Dengzhi W., Xiaoyan Z.** Control of shape and performance for direct laser fabrication of precision large-scale metal parts with 316L Stainless Steel / *Optics & Laser Technology*. 2013. Vol. 45. P. 209 – 216.
16. A. s. 2016660262 RU. Program for controlling the process of growing metal products by an additive method in a laser welding setup / Gorunov A. I.; owner KAI (KNITU — KAI). — N 2016617644; appl. 09.09.2016; publ. 20.10.2016 [in Russian].
17. **Gryaznov M. Yu., Shotin S. V., Chuvil'deev V. N.** The effect of mesostructural hardening of 316L steel with layer-by-layer laser fusion / *Vestn. Nizhegorod. Univ. im. N. I. Lobachevskogo*. 2012. N 5(1). P. 45 – 50 [in Russian].
18. **Gorunov A. I.** Study of the influence of heat treatment on the structure and properties of samples obtained by direct laser deposition / *Tsvet. Met.* 2016. N 5(881). P. 69 – 74 [in Russian].
19. **Yang L., Yongqiang Y., Shuzhen M., Di W., Changhui S.** Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder / *Materials and Design*. 2015. Vol. 87. P. 797 – 806.
20. **Gorunov A. I.** Investigation of the structure and mechanical properties of a coating made of corrosion-resistant steel formed by the method of gas-dynamic spraying with activation of the process by laser radiation / *Deform. Razrush. Mater.* 2016. N 9. P. 2 – 7 [in Russian].
21. RF State Standard GOST 2789–73. Surface roughness. Parameters and characteristics. — Moscow: Standartinform, 2006. — 7 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-36-46

УДК (UDC) 543.422.8

ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МАСЛОСИСТЕМЫ АВИАЦИОННЫХ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ТРИБОДИАГНОСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

© В. Г. Дроков¹, В. В. Дроков¹, Ф. И. Мухутдинов²¹ НИИ прикладной физики Иркутского государственного университета, г. Иркутск, Россия; e-mail: dtech@api.isu.ru² АО «ОДК «Авиадвигатель», г. Пермь, Россия.*Статья поступила 19 апреля 2017 г.*

Представлены результаты оценки технического состояния узлов трения, омываемых смазочным маслом, авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) по данным измерения параметров частиц изнашивания спектральными и феррографическими методами. Показано, что вследствие конструктивных особенностей маслосистемы ГТД анализ пробы масла не дает достаточной информации об уровне износа узлов трения. Увеличение диагностических параметров (определение содержания частиц, их размеров и форм) также не приводит к существенному повышению достоверности диагностики. Для получения полной информации об износных процессах в двигателе необходимо анализировать пробу смыва с маслофильтра. При этом достижение необходимой точности диагностики возможно в случае оценки параметров частиц изнашивания во всем возможном диапазоне их изменения. Отмечено, что проблема периодичности диагностирования ГТД с одноразовыми тонкоячеистыми маслофильтрами, имеющими ресурс 600 и более часов, решается использованием маслофильтров с диагностическим слоем. Оценены диагностические возможности ряда перспективных методов контроля и прогноза состояния маслосистемы авиационных ГТД.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ частицы изнашивания; диагностика; маслосистема двигателя; рентгенофлуоресцентный анализ; фильтроэлемент; анализ пробы масла; анализ пробы смыва; достоверность диагностического решения; диагностический признак; газотурбинный двигатель.

CURRENT STATE AND PROSPECTS OF INCREASING THE RELIABILITY OF TRIBODIAGNOSTICS IN ASSESSING TECHNICAL CONDITIONS OF THE OIL LUBRICATION SYSTEMS OF GAS-TURBINE AIRCRAFT ENGINES

© V. G. Drovkov, V. V. Drovkov, and F. I. Muhutdinov

Submitted April 19, 2017.

The issues regarding the reliability of assessing health of the oiled joints of aircraft gas turbine engines (GTE) proceeding from the results of spectral and ferrographic measurement of the parameters of wear particles are considered. It is shown that, due to design features of the oil system analysis of the oil sample does not provide enough information about the wear processes in the GTE joints. Growth of the number of diagnostic parameters (particle concentration, form and size) does not significantly increase the reliability of health assessment, whereas analysis of the oil filter wipe sampling provides full information about engine wear processes. The main measurement instrumentation requirements are considered. High reliability of diagnostic results can be attained when the parameters of wear particles are measured over the full range of their variation. Issues regarding the recurrence of engine health assessment in case of using fine-meshed oil filter with 600-h lifetime are discussed. The use of expendable oil filters with a diagnostic layer can solve the problem. Diagnostic potentials of some promising methods of assessment and prognosis of the oiling system health in aircraft GTE are evaluated.

Keywords: atomic emission analysis of wear particles; diagnostics; engine oiling system; x-ray fluorescence analysis; filter element; oil sample analysis; oil filter wipe sampling; diagnostics reliability; diagnostic feature; gas turbine engine.

Согласно статистическим данным наибольшее число авиапроисшествий (до 40 %) связано с проблемами в авиационных газотурбинных двигателях (ГТД) [1]. При этом чаще всего аварии вы-

званы наличием посторонних частиц в маслосистеме ГТД. Используемые в настоящее время инструментальные методы диагностики параметров частиц изнашивания (атомно-эмиссион-

ный, рентгеноспектральный, феррографический), предназначенные для обнаружения дефектов на ранней стадии развития, в подавляющем большинстве случаев не позволяют делать прогнозы по работе двигателя при диагностировании металлических частиц, отделяемых от повреждаемых деталей.

Сейчас в гражданской авиации и Вооруженных силах эксплуатируются ГТД, выпущенные в основном 15 – 30 лет назад. Значительная их часть выработала назначенные и межремонтные ресурсы и сроки службы. Поэтому актуальна разработка эффективных методов диагностики, позволяющих снизить риски возникновения чрезвычайных ситуаций при эксплуатации воздушных судов. Двигатели нового поколения (например, ПС-90А, ПД-14) также требуют современных подходов к проблеме контроля, диагностики и управления их техническим состоянием.

Большинство эксплуатантов оценивает техническое состояние узлов ГТД, омываемых маслом, по размеру и форме металлических частиц, уловленных магнитными детекторами стружки (МДС). Однако двигатель содержит достаточно большое количество узлов и соединений, частицы износа которых не улавливаются МДС (сплавы титана, меди, магния и др.). К тому же обнаружение стружки на МДС зачастую означает значительное разрушение узла и вывод двигателя из эксплуатации, что существенно повышает стоимость будущего ремонта.

Последние 15 – 20 лет для анализа проб масел используют разнообразную аппаратуру: дуговые атомно-эмиссионные спектрометры (МОА, Spectroil, МФС, ICP), рентгеновские установки (БАРС, X-50, СПЕКТРОСКАН, ПРИЗМа) и микроанализаторы, электронные, сканирующие микроскопы, феррографы различных модификаций, счетчики частиц (LaserNet, Metalscan). Однако с помощью атомно-эмиссионного спектрометра и феррографа еще ни разу не удалось выявить, например, дефект роликоподшипника турбины высокого давления (ТВД).

Проблема инструментальной диагностики узлов и агрегатов ГТД, омываемых смазочным маслом, приобрела особенную актуальность с использованием в двигателях тонкоячеистых фильтров типа PALL QA07-930. Применение таких фильтроэлементов привело к тому, что лишь в исключительно редких случаях результаты анализа пробы масла позволяли выявить дефект (до сих пор на анализ проб масла действуют нормативы 20-летней давности [2 – 6]).

Таким образом, традиционные подходы, используемые для диагностики технического состояния узлов трения ГТД, не обеспечивают до-

статочной надежности получаемых результатов. Это привело к тому, что наличие неисправности в двигателе чаще всего констатируется, а не предупреждается. Неисправность ведет к разрушению не только узлов системы смазки, но и сопряженных механизмов, а работы по профилактике подобных дефектов — к необоснованному «утяжелению» эксплуатационной документации, увеличению количества предполетных осмотров. В конечном итоге это снижает конкурентоспособность двигателя.

Цель работы — анализ возможности использования трибодиагностических методов контроля для оценки технического состояния маслосистемы авиационных ГТД.

Содержание металлической примеси в пробе масла как диагностический признак при оценке технического состояния ГТД

Для оценки технического состояния маслосистемы авиационных ГТД наибольшее распространение получили спектральные методы анализа. Техническое состояние двигателя оценивают по содержанию металлической примеси в пробе масла (увеличение содержания свидетельствует о возникающих проблемах в узлах трения) [7 – 10].

Уравнение материального баланса частиц изнашивания имеет следующий вид [10]:

$$\frac{dC}{dt} + \frac{V\gamma(C, t)C}{V_0 - gt} = \frac{m(t)}{V_0 - gt}, \quad (1)$$

где m — скорость образования частиц изнашивания; V_0 и V — начальный объем масла в маслосистеме двигателя и в момент времени t ; g — величина утечки масла из маслосистемы; γ — эффективность фильтрации; C — содержание металлической примеси.

Уравнение (1) имеет следующее решение:

$$C_p = \frac{V_m}{\gamma V}, \quad (2)$$

где C_p — величина равновесного содержания, зависящая от скорости изнашивания (V_m), эффективности фильтрации (γ) и расхода масла (V) и не зависящая от времени наработки двигателя. Иными словами, в исправном двигателе C_p — величина постоянная.

Видно, что при постоянных значениях характеристик маслофильтра и расхода масла увеличение C_p может произойти только за счет роста скорости образования частиц изнашивания, что свидетельствует о возникновении повреждения в двигателе, т.е. по проходящим через

фильтр частицам согласно (2) можно с достаточной уверенностью оценить техническое состояние ГТД.

Уравнение (2) учитывает только характеристику маслосистемы и скорость образования частиц. Однако при анализе дисперсно-распределенной примеси в пробе должны приниматься во внимание аналитические возможности измерительной аппаратуры и физико-химические характеристики пробы (в частности, вид функции распределения частиц по размерам) [11].

С учетом аппаратурных возможностей и физико-химических характеристик проб запишем [12]:

$$K = \frac{\int_0^{D_2} D^3 F(D, \mu, \delta) dD}{\int_0^{\infty} D^3 F(D, \mu, \delta) dD}, \quad (3)$$

где $F(D, \mu, \delta) = P(D)$ — плотность вероятности; D — размер частиц износа; μ, δ — параметры распределения.

Видно, что коэффициент пропорциональности K зависит от диапазона размеров измеряемых частиц и будет меняться от прибора к прибору (если диапазоны у них отличаются). Если в процессе эксплуатации двигателя меняется функция распределения частиц по размерам, то K зависит от интервала времени между отборами проб. В этом случае изменение содержания частиц износа (скорость нарастания) зависит от измерительного прибора и, как следствие, не будет напрямую связано с интенсивностью износа деталей ГТД.

Следовательно, при возникновении повреждения коэффициент пропорциональности равен единице в случаях, когда прибор может регистрировать весь диапазон размеров частиц, генерируемых в системе смазки двигателя, либо когда вид функции распределения не меняется со временем (наработкой двигателя). В этом случае в качестве диагностических равноценных параметров при анализе пробы масла можно использовать содержание и количество частиц данного элемента. При этом отсутствует необходимость измерения абсолютного (истинного) значения диагностического параметра, достаточно отследить изменение параметра относительно предыдущего измерения.

Аналитические и диагностические возможности спектральных и феррографических исследований при анализе содержания металлической примеси в пробе масла

Параметр «содержание примеси» может быть достоверным диагностическим признаком в случаях, когда с развитием дефекта функция распределения частиц по размерам остается неизменной либо когда измерительный прибор позволяет определять содержание металлических частиц с минимальной погрешностью во всем диапазоне изменения их размеров.

Атомно-эмиссионный метод. Наибольшее распространение для диагностики маслосистемы авиационных ГТД получили атомно-эмиссионные спектрометры со способом подачи пробы масла в дуговой разряд методом вращающегося электрода [3, 13].

Данные по изучению влияния размеров частиц для проб масел с изменяющимся гранулометрическим составом наглядно показали, что интенсивность аналитического сигнала и наклон градуировочного графика зависят от размеров частиц определяемого элемента (начиная с 8 – 10 мкм). При размерах частиц более 10 мкм результаты определения содержания металлов в пробе масла значительно занижаются [14, 15]. При этом несоответствие по размерам металлической примеси в стандартном образце (СО) и анализируемой пробе может приводить к систематическим погрешностям при определении содержания [14], что в нормативных документах не учитывается [3].

В нормативной документации граничные значения по содержанию, при которых двигатель может (или не может) эксплуатироваться, даны только для двух элементов — железа и меди [4]. Между тем МФС, Spectroil и другие типы атомно-эмиссионных спектрометров имеют возможность одновременного определения до 20 элементов.

При «прямых» измерениях металлической примеси, т.е. без предварительной пробоподготовки (обогащения), предел определения по меди и железу в пробах масел составляет порядка 1 ppm [16 – 18]. В конструкции ГТД использованы сплавы на основе железа, содержание легирующих добавок (например, Cr, Ni, V) в которых в 10 – 100 раз меньше содержания железа. Отсюда следует, что для уверенного определения содержания легирующих компонентов необходимо снижение пределов обнаружения в используемых спектрометрах минимум на 2 – 3 порядка.

Исследовали пробы масел, содержащие износные частицы, смытые с маслофильтров

МФС-30 (точность фильтрации — 70 мкм) исправных ГТД Д-30КП/КУ/ КУ-154 [19]. Как и предполагали, результаты определения содержания железа и меди на спектрометрах МОА и Spectroil оказались заниженными в 2 – 2,5 раза в рабочем диапазоне измерений (C_{Fe} и $C_{Cu} \geq 1$ г/т), а по алюминию — в 8 – 10 раз. Содержание легирующих элементов (Cr, Ni, V) практически не определяется, поскольку оно намного меньше пределов обнаружения приборов [19].

Как и большинство спектральных методов, атомно-эмиссионный метод относителен, поэтому для измерения содержания (массовой доли) примеси в пробе масла необходима его калибровка с помощью СО. СО для калибровки готовят на окислах металлов, которые перетирают в ступке в течение 3 ч (размер частиц не более 5 мкм) [5]. Далее в 4 – 5 колб, заполненных одинаковым объемом «чистого» масла, добавляют расчетные навески порошка. Каждая колба с порошком обрабатывается на ультразвуковом (УЗ) диспергаторе, после чего проводят калибровку спектрометра.

У исправных двигателей в пробах масла отсутствуют частицы размером более 3 мкм [20]. Следовательно, подготовленный описанным выше способом СО по размерам частиц соответствует анализируемой пробе, и величина погрешности измерения содержания должна быть небольшой (обусловлена в основном формой примесных частиц и инструментальной погрешностью).

Как показывает практика, спрогнозировать отказ двигателя можно в случаях, когда дефект развивался постепенно в течение нескольких дней (т.е. изменение содержания примеси надежно определяется). Однако подобных случаев от общего числа дефектных ГТД немного (около 5 – 7 %) [21]. В остальных двигателях дефект выявляют по наличию стружки на МДС, фильтрах-сигнализаторах (ФС) и по повышению вибрации.

Поскольку количество случаев, когда дефект в двигателях Д-30КП/КУ/КУ-154 развивается достаточно медленно, не превышает 7 %, то достоверность диагностики по результатам измерения содержания примеси в пробе масла методом вращающегося электрода составляет также порядка 7 %.

Заметим, что способ введения пробы в разряд с помощью вращающегося электрода был изначально предложен для анализа растворов. Поэтому использование его для исследования проб масел, содержащих примеси в виде износных металлических частиц сложного и к тому же меняющегося гранулометрического состава, по-видимому, не до конца обоснованно [3]. Подача пробы в дуговой разряд вращающимся электродом может

приводить к существенным погрешностям в измерениях массовой доли в случаях изменения вида распределения частиц изнашивания по размерам и, соответственно, к ошибочным диагностическим решениям.

При использовании атомно-абсорбционного анализа снимается проблема влияния размеров частиц на результаты измерений [22]. Низкие пределы обнаружения за счет экстрагирования элементов из раствора также достижимы. Тем не менее длительность и трудоемкость подготовки пробы, небольшое количество одновременно измеряемых элементов (3 – 5), высокая стоимость анализа ограничивают возможности атомной абсорбции при оценке технического состояния ГТД.

Рентгенофлуоресцентный метод. При оценке технического состояния маслосистемы ГТД наряду с атомно-эмиссионным методом используют рентгенофлуоресцентный способ анализа.

В рентгеноспектральном анализе, как и в атомно-эмиссионном, основное условие точности результатов измерения содержания металлической примеси — соответствие по физико-химическим свойствам СО и анализируемой пробы. Согласно принятой методике [23] градуирование рентгеновских анализаторов осуществляют СО, приготовленными на основе измельченных окислов металлов [6]. При этом влияние несоответствия СО анализируемой пробе на величину флуоресценции не учитывают.

Результаты расчетов интенсивности сплошного ненасыщенного медного слоя различной поверхностной плотности показали [24], что рост интенсивности существенно отстает от увеличения поверхностной плотности, в то время как линейная зависимость интенсивности от числа частиц заданной крупности должна нарушаться только при появлении следующего слоя этих частиц. Так, при изменении поверхностной плотности в 8 раз интенсивность флуоресценции увеличивается в 1,5 раза, что свидетельствует о значительном влиянии размеров частиц на данные рентгенофлуоресцентных измерений.

Кроме размеров частиц на измерение массовой доли влияет процесс подготовки пробы к анализу. Очевидно, что при осаждении пробы масла на мембранный фильтр часть частиц уходит в слив, соответственно, судить об износных процессах в двигателе в полной мере невозможно. Так как наперед неизвестен тип развития дефекта, величина измеренного рентгенофлуоресцентным методом содержания может не коррелировать с техническим состоянием системы смазки ГТД.

В табл. 1 приведены результаты атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных изме-

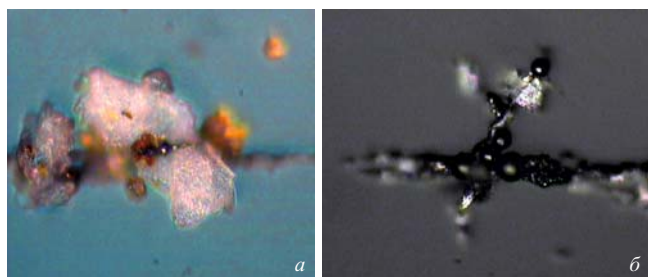


Рис. 1. Фрагмент феррограммы пробы масла с находившегося на стендовых испытаниях двигателя (режим «Реверс», наработка 348 ч): *а* — кварцевая частица с впаянными в нее шарообразными металлическими включениями (диаметр около 1 мкм); *б* — отдельные, сравнительно крупные (до 5 мкм) шарообразные металлические включения

рений содержания меди в пробах масла, отобранных при отработке двигателя ТВ7-117 на стенде в процессе циклических испытаний [25]. Каждой пробе соответствует определенная наработка двигателя в часах. На анализаторах БАРС-ЗДА, ПРИЗМа и СПЕКТРОСКАН замеряли одни и те же отпечатки масла на фильтрах. ПРИЗМу градуировали по ионным СО, БАРС и СПЕКТРОСКАН — по измельченным оксидам меди, спектрометры МОА и Spectroil — по СО Conostan.

Видно, что атомно-эмиссионные спектрометры показывают значительные содержания меди в пробах, в то время как рентгенофлуоресцентные анализаторы — результаты, близкие к нулевому. Такое отличие можно объяснить спецификой процесса подготовки пробы к тому или другому анализу.

Полученные данные (см. табл. 1) свидетельствуют, что рентгенофлуоресцентные анализаторы следует использовать для измерения проб масел с большей осторожностью, поскольку заранее неизвестно количество металла, проходящего через микрофильтр в слив. Если дефект развивается по схеме выделения тонкодисперсной фракции, то он может быть пропущен.

Независимо от типа анализатора общий их недостаток (с точки зрения диагностики) — не-

возможность учета влияния способа пробоподготовки и размеров частиц на результат измерений. В этой связи представляется, что одно из направлений более эффективного применения рентгенофлуоресцентного метода в трибодиагностике ГТД — определение с его помощью элементного состава отдельных частиц, уловленных МДС. Установив марку сплава частиц изнашивания, можно определить источник разрушения [26].

Феррографический метод. Дополнительные данные о параметрах частиц изнашивания можно получить, используя феррографический способ анализа. Форма и размер частиц позволяют установить тип изнашивания, который свидетельствует о серьезности возникшего дефекта [10, 27].

Один из наиболее опасных и распространенных дефектов узлов трения при качении — усталостное выкрашивание контактных поверхностей [28]. При этом преимущественно образуются сферические частицы износа размером 2 – 5 мкм, которые могут служить диагностическим признаком начала процесса выкрашивания и могут быть обнаружены феррографическим способом.

На рис. 1 представлен фрагмент феррограммы с двигателя, находившегося на длительных стендовых испытаниях. Ясно видны крупные (до 50 мкм) кварцевые частицы с впаянными в них шарообразными металлическими включениями. Идеальная форма и зеркальная поверхность включений свидетельствуют о том, что они образовались, вероятнее всего, из капель расплава в жидкости (масле) под действием сил поверхностного натяжения.

В данном случае (см. рис. 1) обнаружены частицы тяжелого износа, которые, казалось бы, характеризуют начало выкрашивания [28], однако в реальности выявить его не удалось [29]. В дальнейшем двигатель отработал без замечаний еще 7972 ч. Отсюда следует, что наличие сферических частиц микронных размеров в пробе масла

Таблица 1. Результаты измерений содержания меди (ppm) в пробах масла двигателя ТВ7-117 [25]

Проба	Атомно-эмиссионный спектрометр			Рентгенофлуоресцентный анализатор		
	МОА	SpectrOil	МФС-5	БАРС-ЗДА	ПРИЗМа	SpectroScan
1	27,92	18,70	5,80	0,46	0,36	—
2	28,43	17,23	5,50	0,64	0,38	—
3	28,28	16,67	—	0,59	0,00	0,35
4	28,58	19,23	—	0,49	0,00	—
5	26,00	14,17	—	0,36	0,00	—
6	26,30	18,07	6,00	0,24	0,00	0,13
7	25,97	16,30	—	0,04	0,00	—

еще не предвестник обязательного возникновения в скором времени дефекта. Исходя из факта длительной работы двигателя, можно предположить, что если в начальный период и образовались микротрещины, то затем произошла их локализация и дефект не получил развития. Либо, что более вероятно, механизм образования сферических включений не всегда связан с процессом выкрашивания.

Усталостное выкрашивание, кроме сферических частиц, может характеризоваться и частицами в форме плоских пластин с гладкой поверхностью размером от 10 мкм и более [10, 27]. Вместе с тем частицы нормального изнашивания также могут иметь форму пластин размером до 20 мкм. Такое совпадение затрудняет выявление дефекта на ранней стадии развития.

С большой долей вероятности можно предположить, что подобные наложения возможны и при других типах изнашивания, что значительно усложняет постановку достоверного диагноза.

Дополнительный фактор, влияющий на принятие правильного диагностического решения, — механизм развития усталостного выкрашивания контактных поверхностей. Частицы износа при усталостном выкрашивании могут поступать в маслосистему двигателя импульсно, отдельными порциями через неопределенные промежутки времени [28, 30]. Поэтому обнаружить момент начала выкрашивания спектральным методом при периодическом отборе проб масла практически невозможно. Даже если пробу отбирают в момент выкрашивания, результат спектрального анализа можно расценить как ошибочный, поскольку измеренные в последующих пробах содержания металлов могут быть не критичными [28]. При этом время развития дефекта также неизвестно.

Подводя итог по традиционным подходам в трибодиагностике ГТД, выделим несколько главных моментов: 1) спектральные методы (атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный) подвержены существенному влиянию размеров частиц при измерении содержания металлов. По содержанию металлических частиц изнашивания в пробе масла можно достоверно оценить техническое состояние системы смазки ГТД в случаях, когда вид функции распределения частиц по размерам не меняется (либо слабо меняется) с развитием повреждения; 2) число случаев выявления дефектов с помощью рентгенофлуоресцентных анализаторов для двигателей Д-30КП/КУ/КУ-154 (частота отбора проб масла через 50 ч) составляет не более 7 % от общего числа дефектных двигателей; 3) определение содержания металла необходимо, но не достаточно для принятия правильного диагностического ре-



Рис. 2. Структурная схема подачи смазочного масла к основным агрегатам двигателя

шения; 4) увеличение числа диагностических параметров при анализе пробы масла (учет содержания, размеров и формы частиц) не приводит к существенному росту достоверности диагностики (например, дефекты трансмиссионной части ГТД ни разу не были выявлены атомно-эмиссионным и феррографическим методами анализа [31 – 33]).

Влияние точки отбора пробы масла на достоверность результатов измерения содержания примеси

На практике не редки случаи, когда результаты измерения параметров частиц свидетельствовали об исправности ГТД, но тем не менее двигатель приходилось выводить из эксплуатации из-за разрушения какого-либо узла.

Как известно, феррография — визуальный способ измерения параметров частиц износа. В этой связи возникает ряд вопросов: почему дефекты некоторых узлов ГТД достаточно уверенно обнаруживаются феррографией, а дефекты других (межвального роликоподшипника, подшипника ТВД и др.) не фиксируются? Почему при разрушении подшипника ТВД, когда стружка в большом количестве обнаруживается на магнитных пробках, феррография «не видит» критических частиц, а спектральный метод показывает содержания значительно ниже предельных?

Рассмотрим структурную схему подачи смазочного масла к основным агрегатам двигателя (рис. 2).

Масло из маслобака через нагнетающую ступень подводится к основному масляному фильтру. После маслофильтра масло параллельно разводится и подается на агрегаты 1 и 2. Далее оно возвращается в маслобак.

Видно, что в случае, когда агрегаты исправны, а дефект начал развиваться (например, в роликоподшипнике ТВД), часть масла, в которой содержатся характеризующие дефект частицы износа, поступает в маслобак на основной маслофильтр, откуда уже очищенное масло подается вновь на агрегаты. При этом на спектральный анализ берут пробу очищенного масла, прошедшего через маслофильтр. Отсутствие частиц износа в пробе при наличии дефекта можно объяснить только одним: металлические частицы полностью улавливаются основным маслофильтром. Лишь в отдельных случаях неисправность агрегатов при срабатывании перепускного клапана может быть подтверждена результатами спектрального и феррографического анализов.

Очевидно, что при возникновении медленно развивающегося дефекта в агрегате 1 (центральный привод, роликоподшипник компрессора высокого давления, зубчатые колеса, подшипники коробки приводов и др.), масло с которого поступает в коробку приводов, не доходя до основного маслофильтра, его можно выявить феррографическим и спектральным способами.

Адекватно оценить техническое состояние маслосистемы ГТД можно только при одновременном учете параметров как частиц износа, находящихся в пробе масла, так и частиц, уловленных основным маслофильтром [34].

Для предотвращения вторичного повреждения узлов двигателя продуктами износа в современных ГТД устанавливают фильтроэлемент с толщиной фильтрации около 15 мкм, который осаждает более 95 % частиц. В этом случае понятно, что анализ пробы масла, слитого с коробки приводов или маслобака, не требуется.

Преимущества фильтроэлемента следующие: 1) за счет того, что пропускная способность фильтроэлемента позволяет проходить через него всей рабочей жидкости, рабочая поверхность со временем улавливает значительно большее количество частиц изнашивания по сравнению с МДС, ФС, МСС; 2) фильтроэлемент осаждает как металлическую, так и неметаллическую стружку.

Контроль состояния узлов трения ГТД, омываемых смазочным маслом, по анализу смыва с маслофильтра

Трибологический ресурс авиационных двигателей во многом определяется чистотой рабочей жидкости. Так, повышение тонкости фильтрации смазочного масла с 40 до 3 мкм позволяет увеличить относительную долговечность подшипников более чем на порядок [35]. Вместе с тем при такой тонкости фильтрации (3 мкм) оце-

нить износные процессы в ГТД по результатам анализа пробы масла фактически невозможно.

При использовании для диагностики МДС повреждения часто фиксируют непосредственно перед или во время разрушения того или иного агрегата или узла [31]. Инструментальный анализ частиц, уловленных маслофильтром, позволяет обнаружить дефект раньше, чем по результатам исследования пробы масла либо частиц, смытых с МДС [32]. Поэтому в последние годы усилия разработчиков направлены на создание и совершенствование технологий оценки технического состояния системы смазки ГТД по результатам анализа смыва с маслофильтра.

Проблему периодичности отбора пробы, получения смыва и его анализа решают по-разному. Так, например, на двигателях фирмы Rolls-Royce, оснащенных объемным (вместо сетчатого) фильтроэлементом QA-07930 (тонкость фильтрации менее 15 мкм), анализ частиц, уловленных фильтроэлементом, проводят после того как обнаружат стружку на МДС [33]. При обнаружении стружки фильтроэлемент снимают, разбирают. Вырезанную часть его диагностического слоя исследуют. По изменению количества и размеров частиц судят о техническом состоянии двигателя. С помощью микрорентгеноспектрального анализа определяют тип сплава изнашиваемого узла.

Иными словами, в качестве диагностических параметров при исследовании частиц, уловленных фильтроэлементом, используют количество частиц и их элементный состав. Увеличение количества свидетельствует о развитии дефекта, а элементный состав — об изнашиваемом узле.

Помимо визуальной оценки параметров частиц используют инструментальный метод оценки технического состояния узлов двигателя, омываемых маслом [15, 30, 35]. Для этого применяют системный модуль (счетчик MetalScan), позволяющий оценивать количество частиц и измерять рентгенофлуоресцентным способом массовую долю примеси в пробе смыва. При рентгенофлуоресцентных измерениях пробу пропускают через мембранный фильтр с размерами пор 100 мкм. Таким образом, частицы менее 100 мкм уходят в слив и не учитываются при принятии диагностического решения.

Данный подход показал свою эффективность при диагностике, например, роликоподшипника ТВД (ранее выявить дефект по результатам анализа пробы масла атомно-эмиссионным методом с вращающимся электродом не удавалось) [30]. Достоверность результатов диагностирования составила около 95 % [35].

В последние годы разрабатывается и внедряется технология диагностирования авиационных ГТД по результатам измерения параметров час-

Таблица 2. Результаты анализа пробы смыва с маслофильтра дефектного двигателя ПС-90А

Элемент	Количество частиц изнашивания	Количество «сложных» частиц изнашивания	$R_{\text{общ}} \cdot 10^3$	Количество «простых» частиц изнашивания	$R_{\text{прост}} \cdot 10^3$	Средний размер частиц, мкм	$V_{\text{элемент}}$
Al	49	28	2,59	21	1,11	17,41	1,33
Cr	5918	2331	312,33	3587	189,31	12,34	0,65
Ni	1212	1008	63,96	204	10,77	5,61	4,94
Mg	693	204	36,57	489	25,81	8,37	0,42
Fe	8871	2809	468,18	6062	319,93	7,39	0,46
Cu	1721	321	90,83	1400	73,89	4,52	0,23
Ag	484	87	25,54	397	20,95	5,04	0,22
Σ	18 948	6788	—	12 160	—	—	—

тиц изнашивания сцинтилляционным методом [12, 34, 36].

Было обнаружено, что в смывах исправных двигателей в достаточно большом количестве присутствуют «простые» (одноэлементные) частицы. С возникновением дефекта, напротив, растет число «сложных» частиц, состоящих из двух и более элементов [12, 37]. Поэтому отношение количества «сложных» частиц изнашивания к числу «простых» частиц ($V_{\text{общ}}$) используют в качестве одного из основных диагностических признаков (в случае определенного элемента — $V_{\text{элемент}}$).

Поясним смысл этих параметров. Отношение количества «сложных» частиц износа к числу «простых» может служить индикатором общего технического состояния двигателя, поскольку было замечено, что чем это отношение меньше, тем лучше состояние трущихся поверхностей деталей ГТД, и наоборот, рост $V_{\text{общ}}$ свидетельствует о повышенном износе тех или иных агрегатов.

Зная $V_{\text{элемент}}$, можно точнее определить как тип элемента, ответственного за повышение $V_{\text{общ}}$, так в конечном счете и изношенный узел.

При принятии диагностического решения также учитывают: $R_{\text{общ}}$, $R_{\text{прост}}$ и $R_{\text{сл}}$ — доли частиц изнашивания определенного элемента, «простых» частиц изнашивания определенного элемента и «сложных» частиц изнашивания определенного состава (например Cu – Ag, Fe – Cr – Ni и др.) в общем количестве частиц изнашивания соответственно; R_G — количество различных составов «сложных» частиц (рост числа составов «сложных» частиц говорит об ухудшении состояния двигателя).

В табл. 2, 3 приведены результаты анализа на сцинтилляционном спектрометре пробы смыва с маслофильтра двигателя ПС-90А перед выводом его из эксплуатации (количество частиц указано в расчете на 1 см^3 , $V_{\text{общ}} = 0,56$, $R_G = 59$).

Полученные данные сравнивают с соответствующими параметрами статистической моде-

Таблица 3. Результаты исследования «сложных» частиц изнашивания

Состав	Количество «сложных» частиц данного состава	$R_{\text{сл}} \cdot 10^3$
Cr – Fe	1629	85,97
Ni – Fe	444	23,43
Cr – Ni – Fe	412	21,74
Fe – Cu	113	5,96
Cr – Ni	70	3,69
Mg – Fe	61	3,22
Cr – Cu	59	3,11
Cr – Mg	46	2,43
Mg – Cu	34	1,79
Fe – Ag	31	1,64
Cr – Fe – Cu	28	1,48
Cr – Ag	22	1,16
...	...	...
Ni – Mg – Fe	1	0,59

ли эталонного двигателя (например, эталонная статистическая модель исправного двигателя Д-30КП сформирована по результатам 450 анализов с 200 двигателей). Различие между эталонным и исследуемым двигателями сопоставляют с вероятными изменениями технического состояния.

Превышение $R_{\text{сл}}$ по «сложным» частицам Fe – Cr, Ni – Fe и Fe – Cr – Ni (см. табл. 3) относительно эталонного двигателя составило от 2,5 до 4 раз, что свидетельствует о повышенном износе хромированного покрытия вала центрального привода коробки приводов (заводская разборка двигателя это подтвердила). Было также установлено, что увеличение доли «сложных» частиц типа Cu – Ag характеризует износ посеребренных бронзовых сепараторов подшипников, Fe – Cu — бронзовых сепараторов без покрытия, Fe – Cr – Ni – V — роликоподшипника ТВД [39].

Таким образом, в случаях, когда дефект в узлах трения ГТД, омываемых смазочным маслом, развивается непрерывно и медленно, а функция распределения частиц по размерам с развитием дефекта не меняется, независимо от типа используемого оборудования (атомно-эмиссионный спектрометр, рентгенофлуоресцентный анализатор) несоответствие физико-химических параметров СО анализируемой пробе влияет на абсолютную величину измеряемого параметра. Дефект же будет обнаружен по увеличению значения параметра (с ростом наработки двигателя), а в качестве диагностических параметров одинаково успешно могут использоваться содержание и количество частиц изнашивания.

Опыт диагностики авиационных ГТД с применением рентгенофлуоресцентных анализаторов (типа БАРС) и атомно-эмиссионных спектрометров (МФС 3-7) показывает, что для двигателей Д-30КП/КУ/ КУ-154 (частота отбора пробы масла — 50 ч, толщина фильтрации — 70 мкм) достоверность результатов диагностики не превышает 7 %. Дефекты, выявляемые по увеличению содержания металлической примеси в пробах, чаще всего присутствуют в узлах коробки приводов и центрального привода. В результате заводских исследований двигателей установлено, что развитие дефекта происходит по схеме истирания подшипников с выделением мелкодисперсной фракции металлической примеси.

Повреждения узлов и деталей трансмиссионной части данного типа ГТД фиксировали по наличию стружки на МДС и фильтрах-сигнализаторах.

В случае ГТД типа ПС-90А (толщина масляного фильтра — менее 40 мкм, частота отбора проб масла — 150 ч) дефекты узлов маслосистемы спектральным и феррографическим методами анализа проб масла выявлять не удается. Атомно-эмиссионный метод с вращающимся электродом также недостаточно точен.

Достоверность результатов диагностики узлов маслосистемы ГТД определяется, как минимум, тремя факторами: 1) видом функции распределения частиц по размерам (когда наблюдается (или отсутствует) пропорциональная связь между аналитическим сигналом и массовой долей металла в пробе масла); 2) конструктивными особенностями маслосистемы, вследствие которых информация об износных процессах в двигателе, получаемая исследованием частиц в пробе масла, слитой с коробки приводов либо масляного бака, недостаточна для принятия верного диагностического решения; 3) прерывистостью процесса изнашивания; имеются виды изнашивания (например, выкрашивание), когда частицы в сис-

тему смазки могут поступать импульсно (отдельными порциями).

Использование в двигателях объемных фильтров (типа QA-07930) с ресурсом работы 600 ч поставило перед диагностами дополнительные проблемы. Данный фильтроэлемент одно-разовый, фильтрация происходит по глубине фильтрующего материала, что существенно затрудняет извлечение задержанных частиц.

Комплексным использованием результатов рентгенофлуоресцентных измерений массовой доли примесей и данных о количестве и размере частиц, получаемых с помощью счетчика Metal-Skan, можно достичь высокой достоверности диагностирования в случаях, когда развитие дефекта происходит с увеличением размера частиц (частицы более 100 мкм). Однако если размер частиц менее 100 мкм, то велика вероятность пропуска дефекта. Кроме того, на точность диагностики может налагаться «эксплуатационный фактор», влияющий на определение абсолютной величины массовой доли в пробе смыва с масляного фильтра.

Диагностирование по результатам сцинтилляционных исследований не требует измерения абсолютных параметров частиц изнашивания, что значительно снижает требование к СО и влияние «эксплуатационного фактора» (периодичности отбора пробы, неполноты извлечения частиц с фильтроэлемента, степени разведения пробы смыва и др.). Диагностическое решение в этом случае принимают на основе анализа относительных параметров.

Достоверность диагностики при применении сцинтилляционного метода анализа по результатам анализа проб смывов с масляного фильтра (фильтроэлемента, диагностической ленты) составляет около 95 %. Как правило, дефектный узел выявляется по элементному составу изношенных частиц. При этом одинаково успешно диагностируется техническое состояние как узлов трения центрального привода и коробки приводов, так и трансмиссионной части двигателя.

Подводя общий итог возможностям спектральных методов в трибодиагностике ГТД, отметим, что используемые аппаратура и технологии диагностирования узлов маслосистемы двигателя по результатам исследования пробы смыва позволили заметно повысить достоверность диагностики. Вместе с тем они имеют ограничения, связанные с периодичностью отбора пробы на анализ и диапазоном регистрируемых частиц износа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ влияния надежности на безопасность полетов по типу ВС. — М.: Госцентр безопасности полетов, 2009. — 48 с.

2. Аттестат на методику приготовления и метрологической аттестации стандартных образцов предприятий (СОП) для градуировки спектрометра МОА, выполненной методом разбавления стандарта S 21 Conostan с концентрацией элементов 100 ppm чистым авиационным маслом. — М.: ГосНИИ ГА, 1994. — 11 с.
3. Аттестат методики измерения концентрации продуктов изнашивания на установках типа МФС при диагностике авиационных двигателей. — М.: ГосНИИ ГА, 1993. — 20 с.
4. Оценка технического состояния двигателя по содержанию металлических примесей в масле / Бюллетень № 384-БД-Г. — М.: ГосНИИ ГА, 1986. — 11 с.
5. Методические указания по изготовлению и метрологической аттестации стандартных образцов концентрации продуктов изнашивания для градуировки установок типа МФС при диагностировании авиадвигателей (на основе окислов). — М.: ГосНИИ ГА, 1993. — 16 с.
6. Методические указания по изготовлению и метрологической аттестации стандартных образцов продуктов изнашивания для градуировки анализаторов БАРС-3 при диагностировании авиадвигателей. — М.: ГосНИИ ГА, 1993. — 17 с.
7. Надежность, диагностика, контроль авиационных двигателей / Под ред. Шепеля В. Г. — Рыбинск: РГАТА, 2001. — 351 с.
8. Ямпольский В. И., Белоконов Н. И., Пилипоян Б. Н. Контроль и диагностирование гражданской авиационной техники. — М.: Транспорт, 1999. — 181 с.
9. Пайкин А. Г., Сиротин Н. Н., Новиков А. С. Контроль и диагностика технического состояния ГТД. — М.: Наука, 2007. — 472 с.
10. Степанов В. А. Диагностика технического состояния узлов трения трансмиссии ГТД по параметрам продуктов износа в масле. — Рыбинск: РГАТА, 2002. — 232 с.
11. Алхимов А. Б., Дроков В. Г., Казмиров А. Д. и др. Передаточная функция СВЧ плазмотрона, как источник сцинтилляционных сигналов / Аналитическая химия. 1996. Т. 51. № 9. С. 939 – 944.
12. Иноземцев А. А., Дроков В. Г., Дроков В. В. и др. Состояние, перспективы развития спектральной трибодиагностики авиационных газотурбинных двигателей. Ч. 4. Диагностические параметры и точки отбора пробы масла при оценке технического состояния авиационных ГТД по результатам спектральных измерений / Контроль. Диагностика. 2012. № 9(159). С. 20 – 28.
13. Jurko R., Lukas M., Anderson D. New Rotrode Filter Spectroscopy Method / Practicing Oil Analysis. 2006. № 9. On-line: <http://www.machinerylubrication.com/Read/918/rotrode-filter-spectroscopy>
14. Иноземцев А. А., Дроков В. Г., Дроков В. В. и др. Состояние и перспективы развития спектральной трибодиагностики авиационных газотурбинных двигателей. Ч. 1. Влияние технологий спектральных измерений массовой доли элементов в частицах изнашивания на результаты диагностирования узлов трения авиационных газотурбинных двигателей / Контроль. Диагностика. 2011. № 2(152). С. 32 – 39.
15. Day L. The secret's in the filter / Tribology & Lubrication Technology. 2008. P. 33 – 37.
16. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Зильберштейна Х. И. — СПб.: Химия, 1994. — 336 с.
17. Барсуков В. И. Плазменно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности. — М.: Машиностроение-1, 2004. — 172 с.
18. Кюрегян С. К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. — М.: Химия, 1985. — 203 с.
19. Дроков В. Г. Повышение достоверности результатов диагностирования газотурбинных двигателей сцинтилляционным методом с целью снижения рисков возникновения чрезвычайных ситуаций при эксплуатации воздушных судов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Иркутск, 2009. — 42 с.
20. Практическая диагностика авиационных газотурбинных двигателей / Под ред. Степаненко В. П. — М.: Транспорт, 1985. — 101 с.
21. Анализ съёмов двигателей Д-30КП/КУ/КУ-154 за период 2000 – 2004 гг. по неисправностям узлов, омываемых смазочным маслом / Техническая справка № 44-596168. — Рыбинск: НПО «Сатурн», 2005. — 27 с.
22. Alves F., Candeias A. TAPS Approach on Engine Failure Prediction / Mobil Aviation Monitoring Symposium. Washington. 1997.
23. Аттестат методики измерения концентрации продуктов изнашивания на анализаторах БАРС-3 при диагностике авиационных двигателей. — М.: ГосНИИ ГА, 1993. — 11 с.
24. Бабаев С. Н., Дроков В. Г., Морозов В. Н. и др. Диагностирование авиационных ГТД по накоплению продуктов изнашивания в смазочных маслах / 3-я Международная конференция «Энергодиагностика»: сб. статей. Т. 3. — М.: Трибология, 2001. С. 38 – 58.
25. Юдин А. А., Степанов В. А. Рекомендации по нормированию критериев оценки технического состояния узлов трансмиссии ГТД по результатам спектрального анализа масла / Конверсия в машиностроении. 2002. № 2. С. 35 – 41.
26. Дасковский М. И. Обобщение опыта трибодиагностики авиационных ГТД и разработка мер по повышению ее эффективности: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2012. — 21 с.
27. Делли Р. Д. Обзор феррографии и ее применения при техническом обслуживании / 1-я Международная конференция «Энергодиагностика»: сб. статей. Т. 3. — М.: Трибология, 1995. С. 120 – 152.
28. Степанов В. А. Особенности диагностирования усталостного выкрашивания поверхностей трения подшипников качения и зубчатых колес передач газотурбинных двигателей / Трение и смазка в машинах и механизмах. 2006. № 9.
29. Акт-отчет № 207/037-502/98 по техническому состоянию подшипников качения после длительных испытаний двигателя Д-30КУ-154 № 485-459 до общей наработки 18000 часов и для оценки сцинтилляционного метода диагностики двигателя. — Рыбинск, 1998. — 19 с.
30. Toms A., Barret M. Using Filter Analysis To Identify Component Wear In Industrial Applications. 2009. On-line: http://www.testoil.com/downloads/Pdm_FDA_Paper.pdf.
31. Двигатель ПС-90А. Анализ эффективности методов диагностирования подшипников в эксплуатации / Техническая справка № 45412. — Пермь, 2007. — 17 с.
32. Humphrey G., Rojas I., Churehill D., Cross D. Prototype Instruments Built for PRAM / JOAP International Condition Monitoring. Pensacola. 2002. On-line: <http://studylib.net/doc/8861620/the-secret-s---gastops-inc>.
33. Harrop N., Montagu D. Early detection of transmission failures through oil system debris assessment / Roll-Royce. VCOM 4838. December 2001. Issue 1.
34. Пат. 2251674 РФ, МПК 7 G 01 M 15/00, G 01 N 3/56. Способ оценки технического состояния подшипников трансмиссии авиационных двигателей / Гайдай М. С. [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «НПО «Сатурн», ООО «Диагностические технологии». — № 2002132524; заявл. 03.12.2002; опубл. 10.05.2005. Бюл. № 13.
35. Франкштейн Л. И. Опыт разработки и внедрения перспективных схем и устройств в масляную систему авиадвигателя / Конверсия в машиностроении. 2003. № 3. С. 72 – 91.
36. Humphrey G. R. Filter Debris Analysis by Energy Dispersive X-RAY Fluorescence Applied to J52P408 Engines / Denver X-Ray Conference. August 2007. On-line: http://www.icdd.com/resources/axa/vol51/v51_37.pdf.
37. Иноземцев А. А., Дроков В. Г., Дроков В. В. и др. Состояние, перспективы развития спектральной трибодиагностики авиационных газотурбинных двигателей. Ч. 3. Сцинтилляционный атомно-эмиссионный способ измерения параметров металлических частиц в пробах авиационных масел / Контроль. Диагностика. 2011. № 6(156). С. 14 – 27.
38. Иноземцев А. А., Дроков В. В., Дроков В. Г. и др. Элементный состав частиц изнашивания, накапливаемых в системе смазки авиационных ГТД / Контроль. Диагностика. 2011. № 3(153). С. 52 – 56.
39. Двигатели Д-30КП/КУ/КУ-154, имевшие неисправности узлов и агрегатов, омываемых маслом при контроле сцинтилляционным методом за период 2000 – 2007 гг. / Техническая справка № 44-517141. — Рыбинск: НПО «Сатурн», 2008. — 18 с.

REFERENCES

1. Analysis of reliability influence on aircraft flight safety. — Moscow: Gostsentr bezopasnosti poletov, 2009. — 48 p. [in Russian].
2. Certificate for technique of preparation and metrological certification of graduation enterprise standards for MOA spectrometer via dilution of S 21 Conostan standard at element concentration 100 ppm with clean aviation oil. — Moscow: GosNII GA, 1994. — 11 p. [in Russian].
3. Certificate of technique for measuring the concentration of wear products using MFS analyzer for the diagnostics of aircraft engines. — Moscow: GosNII GA, 1993. — 20 p. [in Russian].
4. Evaluation of technical condition of the engine by the concentration of metallic impurities in the oil / Bull. N 384-BD-G. — Moscow: GosNII GA, 1986. — 11 p. [in Russian].
5. Guidelines for the production and metrological certification of wear products concentration standards for calibration of MFS type analyzers for the diagnostics of aircraft engines (based on oxides). — Moscow: GosNII GA, 1993. — 16 p. [in Russian].
6. Guidelines for the production and metrological certification of wear products concentration standards for calibration of BARS-3 analyzers for the diagnostics of aircraft engines. — Moscow: GosNII GA, 1993. — 17 p. [in Russian].
7. Shepel' V. G. (ed.). Reliability, diagnostics and monitoring of the aircraft engines. — Rybinsk: RGATA, 2001. — 351 p. [in Russian].
8. Yampol'skii V. I., Belokon' N. I., Pilipoyan B. N. Monitoring and diagnostics of the civil aircrafts. — Moscow: Transport, 1999. — 181 p. [in Russian].
9. Paikin A. G., Sirotin N. N., Novikov A. S. Monitoring and diagnostics of the AGTE (aircraft gas turbine engines). — Moscow: Nauka, 2007. — 472 p. [in Russian].
10. Stepanov V. A. AGTE (aircraft gas turbine engines) transmission diagnostics and fault location by evaluation of oil wear products. — Rybinsk: RGATA, 2002. — 232 p. [in Russian].
11. Alkhimov A. B., Drokov V. G., Kazmirov A. D., et al. Microwave generator transfer function as source of scintillation signals / Analit. Khimiya. 1996. Vol. 51. N 9. P. 939 – 944 [in Russian].
12. Inozemtsev A. A., Drovkov V. G., Drovkov V. V., et al. Condition and prospects of the spectral methods for the diagnostics of aircraft gas turbine engines. Part 4. Diagnostic parameters and oil sampling points in evaluating of the technical condition of gas turbine engines via spectral measurements / Kontrol'. Diagn. 2012. N 9(159). P. 20 – 28 [in Russian].
13. Jurko R., Lukas M., Anderson D. New Rotrode Filter Spectroscopy Method / Practicing Oil Analysis. 2006. N 9. On-line: <http://www.machinerylubrication.com/Read/918/rotrode-filter-spectroscopy>
14. Inozemtsev A. A., Drovkov V. G., Drovkov V. V., et al. Condition and prospects of the spectral methods for the diagnostics of aircraft gas turbine engines. Part 1. Influence of the wear particles elements concentration spectral measurement technique on the results of diagnostics of aircraft gas turbine engines / Kontrol'. Diagn. 2011. N 2(152). P. 32 – 39 [in Russian].
15. Day L. The secret's in the filter / Tribology & Lubrication Technology. 2008. P. 33 – 37.
16. Zil'bershtein Kh. I. (ed.). Spectral analysis of pure substances. — St. Petersburg: Khimiya, 1994. — 336 p. [in Russian].
17. Barsukov V. I. Atomic-absorption and plasma-emission analysis methods and instrumental techniques for increasing their sensitivity. — Moscow: Mashinostroenie-1, 2004. — 172 p. [in Russian].
18. Kyuregyan S. K. Atomic spectral analysis of petroleum products. — Moscow: Khimiya, 1985. — 203 p. [in Russian].
19. Drovkov V. G. Increasing the reliability of turbine engines diagnostics using scintillation method to reduce the risk of emergency situations in the operation of aircraft. Author's abstract of doctoral thesis. — Irkutsk, 2009. — 42 p. [in Russian].
20. Stepanenko V. P. (ed.). Practical use of diagnostics of aircraft gas turbine engines. — Moscow: Transport, 1985. — 101 p. [in Russian].
21. D-30KP/KU/KU-154 engine dismission from 2000 to 2004 due to faults of oil lubricated components / Technical Reference N 44-596168. — Rybinsk: NPO «Saturn», 2005. — 27 p. [in Russian].
22. Alves F., Candeias A. TAPS Approach on Engine Failure Prediction / Mobil Aviation Monitoring Symposium. Washington. 1997.
23. Certificate of technique for measuring the concentration of wear products using BARS-3 analyzer for the diagnostics of aircraft engines. — Moscow: GosNII GA, 1993. — 11 p. [in Russian].
24. Babaev S. N., Drovkov V. G., Morozov V. N., et al. Aircraft GTE diagnostics on the basis of accumulation of wear products in oil lubricant / 3rd Int. Conf. «Energy Diagnostics»: a collection of articles. Vol. 3. — Moscow: Tribologiya, 2001. P. 38 – 58 [in Russian].
25. Yudin A. A., Stepanov V. A. Recommendations for standardization of criteria for assessment of aircraft engine transmission nodes technical condition by the results of oil spectral analysis / Konvers. Mashinostr. 2002. N 2. P. 35 – 41 [in Russian].
26. Daskovskii M. I. Summarizing aircraft GTE diagnostics experience and development of measures to improve its efficiency. Author's abstract of candidate's thesis. — Moscow, 2012. — 21 p. [in Russian].
27. Delli R. D. Ferrography and its use in the maintenance overview / 1st Int. Conf. «Energy Diagnostics»: a collection of articles. Vol. 3. — Moscow: Tribologiya, 1995. P. 120 – 152 [in Russian].
28. Stepanov V. A. Diagnostic features of fatigue spalling of the friction surfaces of rolling bearings and gears of gas turbine engines / Trenie Smazka Mash. Mekhanizm. 2006. N 9.
29. Report N 207/037-502/98 on the technical condition of rolling bearings after prolonged tests of D-30KU-154 N 485-459 engine under 18,000 flight hours mileage and scintillation engine diagnostics method. — Rybinsk, 1998. — 19 p. [in Russian].
30. Toms A., Barret M. Using Filter Analysis To Identify Component Wear In Industrial Applications. 2009. On-line: http://www.testoil.com/downloads/Pdm_FDA_Paper.pdf.
31. PS-90A engines. Bearing on-the-fly diagnosis methods efficiency analysis / Technical Reference N 45412. — Perm', 2007. — 17 p. [in Russian].
32. Humphrey G., Rojas I., Churehill D., Cross D. Prototype Instruments Built for PRAM / JOAP International Condition Monitoring. Pensacola. 2002. On-line: <http://studylib.net/doc/8861620/the-secret-s---gastops-inc>.
33. Harrop N., Montagu D. Early detection of transmission failures through oil system debris assessment / Roll-Royce. VCOM 4838. December 2001. Issue 1.
34. RF Pat. N 2251674, MPK 7 G 01 M 15/00, G 01 N 3/56. Technique for aircraft engines transmission bearings technical condition evaluation / Gaidai M. S. et al.; applicant and owner OAO «NPO «Saturn», OOO «Diagnosticskie tekhnologii». — N 2002132524; appl. 03.12.2002; publ. 10.05.2005. Byull. Otkryt. Izobret. N 13 [in Russian].
35. Frankshtein L. I. Case of development and implementation of advanced circuits and devices in the oil system of aircraft engine / Konvers. Mashinostr. 2003. N 3. P. 72 – 91 [in Russian].
36. Humphrey G. R. Filter Debris Analysis by Energy Dispersive X-RAY Fluorescence Applied to J52P408 Engines / Denver X-Ray Conference. August 2007. In-line: http://www.icdd.com/resources/axa/vol51/v51_37.pdf.
37. Inozemtsev A. A., Drovkov V. G., Drovkov V. V., et al. Condition and prospects of the spectral methods for the diagnostics of aircraft gas turbine engines. Part 3. Scintillation atomic emission method of measuring parameters of metal particles in the aircraft oil samples / Kontrol'. Diagn. 2011. N 6(156). P. 14 – 27 [in Russian].
38. Inozemtsev A. A., Drovkov V. V., Drovkov V. G., et al. The elemental composition of the wear particles accumulated in the lubrication system of aircraft gas turbine engines / Kontrol'. Diagn. 2011. N 3(153). P. 52 – 56 [in Russian].
39. D-30KP/KU/KU-154 engines that have faults of oil lubricated components 2000 – 2007 under the monitoring by scintillation method / Technical Reference N 44-517141. — Rybinsk: NPO «Saturn», 2008. — 18 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-47-49

УДК (UDC) 539.38

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ МИКРОТРЕЩИН ПАЛМКВИСТА МЕТОДОМ ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА*

© Игорь Георгиевич Григоров¹, Юрий Галиулович Зайнулин¹,
Артем Игоревич Григоров²

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: igor.grigorov2012@yandex.ru

² ООО «ГИ-СКАН», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: argrigorov@yandex.ru

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Обосновано применение метода фрактального анализа при исследовании изображений микротрещин Палмквиста. Определены численные значения фрактальной размерности микротрещины на различных участках ее распространения от отпечатка индентора Виккерса. Исследовали металлокерамический твердый сплав (кермет) на основе карбонитрида титана с никель-молибденовой связкой (КНТ12). Рассмотренный способ количественного анализа изображений микротрещин Палмквиста, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, основан на измерении длины Ричардсона (измеренная длина зависит от масштаба измерения). Предложен относительно простой алгоритм определения фрактальной размерности кривой линии, включающий покрытие ее изображения на плоскости квадратами разной площади. Фрактальную размерность (параметр) изображения контура микротрещин Палмквиста определяли двумя способами: при постоянном увеличении и по серии снимков с монотонно меняющимся увеличением.

Ключевые слова: микроструктура кермета; фрактальная размерность; индентор Виккерса; микротрещина Палмквиста.

STUDY OF THE IMAGES OF PALMQUIST MICROCRACKS BY FRACTAL ANALYSIS

© Igor G. Grigorov¹, Yuriy G. Zainulin¹, Artem I. Grigorov²

¹ Institute of solid state chemistry, Urals branch of RAS, Yekaterinburg, Russia; e-mail: igor.grigorov2012@yandex.ru

² GI-SCAN Ltd, Yekaterinburg, Russia; e-mail: argrigorov@yandex.ru

Submitted October 4, 2016.

Substantiation of using fractal analysis in studying the images of Palmquist microcracks is presented. The numerical values of the fractal dimension of the Palmquist microcracks (PMC) at various sites of crack propagation (the Vickers indenter) are determined. A sintered carbide alloy (cermet) based of titanium carbonitride with nickel-molybdenum binder (KNT12) was taken as a test object. A method of quantitative analysis in the study of the PMC images obtained using scanning electron microscope is considered. An example of the length measurements in which the measured value depends on the scale of measurements (Richardson coastline paradox) is taken as a basis. We used a simple method of covering the curve image on the plane by the squares of different sizes to determine the fractal dimension of the curve. Fractal dimension (parameter) of the image of the PMC contour was determined in two ways: i) at a constant magnification and ii) using series of images with a monotonically varying magnification.

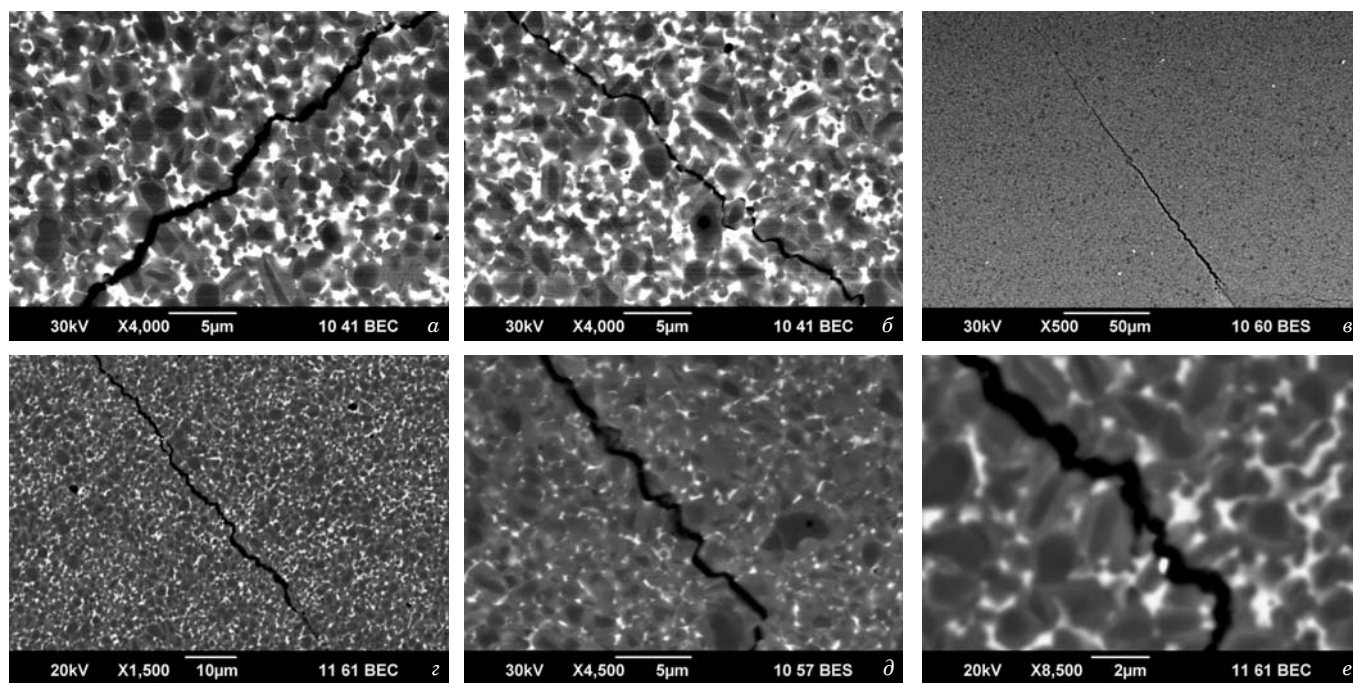
Keywords: cermet microstructure; fractal dimension; Vickers indenter; Palmquist microcrack.

Фрактальный анализ изображения микрошлифов, в том числе и микротрещин Палмквиста, в отличие от физических или технических измерений, позволяет количественно оценить морфологию структуры [1 – 5]. Как правило, фрактальные кривые характеризуются свойством самоподобия (скейлинга) при изменении масштаба

[6], поэтому фрактальная геометрия нашла особое применение в описании поверхностей разрушения (ее используют в качестве количественного показателя шероховатости поверхности разрушения или ее профиля [7]).

Цель работы — определение фрактальной размерности микротрещины Палмквиста методом покрытия ее изображения квадратами разной площади [6 – 8].

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-29-04868 и).



Вид микротрещины Палмквиста вблизи угла отпечатка пирамиды Виккерса (а), на конечном участке «торможения» распространения трещины (б) и при $\times 500$ (в), $\times 1500$ (г), $\times 4500$ (д), $\times 8500$ (е) (JSM JEOL 6390 LA)

В общем случае фрактальный параметр — интегральная количественная мера структурности объекта. Вместе с функциональными характеристиками он дает полное представление о структуре материала [5].

Определение фрактальной размерности (параметра) контура микротрещины Палмквиста путем прямого применения математических зависимостей — чрезвычайно трудоемкий процесс. При этом в качестве количественной меры выступает такое понятие, как расстояние между точками в пространстве [6], а надежность получаемых результатов не всегда удовлетворительна [5]. Поэтому на практике фрактальные размерности часто определяют способом деления пространства на небольшие участки: отрезки, квадраты, кубы, окружности либо сферы. Подсчитав число участков, необходимых для покрытия интересующего множества точек, находят меру величины множества [6].

Формирование микротрещин может привести к разрушению материала [9]. Количественные данные, характеризующие механизм разрушения, могут использоваться в качестве оперативной информации о влиянии микроструктуры кермета на кинетику процесса разрушения [9].

Для вычисления фрактального параметра микротрещины методом покрытия ее изображением квадратами разной площади использовали специально разработанную компьютерную программу Grider [10], позволявшую менять площадь квадратов не менее чем на два порядка. По-

лученные таким образом данные затем обрабатывали с помощью программы Table Curve.

Множество квадратов N со стороной x находили, принимая за единицу длины протяженность обреза изображения в пикселях (программа Grider). Зависимость N от x (программа Table Curve) получали в виде

$$\ln N = a + D \ln x,$$

где a — константа; D — параметр, определяющий угловой коэффициент (наклон) графика $\ln N$ как функции от $\ln x$ [4 – 8].

Образование микротрещин Палмквиста происходило в результате испытания сплава КНТ12 на твердость по Виккерсу ($HV = 15,0 \pm 0,5$ ГПа). Одновременно определяли коэффициент интенсивности напряжения — трещиностойкости ($K_{Ic} = 9,2 \pm 0,3$ МПа $\cdot$ м^{1/2}) [11].

Микроструктура кермета КНТ12 соответствует структуре типа ядро-оболочка со средним размером керамического зерна $1,60 \pm 0,02$ мкм [2]. Размер исследуемой области изображений микротрещины составлял 2560×1920 пикселей [12]. При увеличении $\times 4000$ размер зерна соответствовал приблизительно 50 пикселям на изображении.

Фрактальную размерность изображения контура микротрещины Палмквиста определяли следующими способами:

1. При одинаковом увеличении ($\times 4000$) двух участков микротрещины: вблизи угла отпечатка

Результаты определения фрактальной размерности D изображения контура микротрещины Палмквиста

Способ определения	Область определения (см. рисунок)	$a \pm 0,001$	$D \pm 0,001$
1	a	8,628	-1,264
	b	8,526	-1,265
2	$b - e$	8,811	-1,200

пирамиды Виккерса (область начала распространения трещины, где расстояние между «берегами» максимально) (см. рисунок, a) и на конечном участке «торможения» распространения трещины (область наибольшего проявления зависимости направления движения трещины от компонентов микроструктуры кермета) (см. рисунок, b) [2]. Режим [размер стороны квадрата (пиксель)/масштаб изображения (%): 48/20, 24/40, 12/80, 6/160. Число квадратов покрытия (участок 1/участок 2) соответственно: 56/49, 108/102, 221/194, 585/528.

2. При разных увеличениях ($\times 500$, $\times 1500$, $\times 4500$, $\times 8500$) одного и того же участка микротрещины (выбирали по изображению с $\times 8500$) (см. рисунок, $b - e$). Режим [размер стороны квадрата (нм)/увеличение]: 298/500, 99/1500, 34/4500, 17/8500. Число квадратов покрытия соответственно: 6, 28, 97, 224.

Полученные в результате количественного анализа изображений данные приведены в таблице.

Видно, что вблизи отпечатка пирамиды и на конечном участке распространения микротрещины (способ 1) фрактальный параметр имеет приблизительно одинаковые (до второго знака после запятой с точностью $\pm 0,001$) значения. При уменьшении числа квадратов покрытия (способ 2) величина параметра также несколько уменьшается.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что оба предложенных способа определения фрактального параметра микротрещины Палмквиста могут успешно применяться, естественно, с учетом своих особенностей (одно изображение в первом случае и несколько — во втором). При этом автоматизация процесса покрытия изображения квадратами разной площади существенно повышает оперативность определения фрактальной размерности по сравнению с ручным методом обработки [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ахметханов Р. С.** Применение вейвлет-анализа и теории фракталов в исследовании изображений микрошлифов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 3. С. 31 – 37.
2. **Григорьев И. Г., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П.** Фрактальный анализ разрушения металлокерамического твердого сплава / Материаловедение. 2016. № 6. С. 16 – 22.
3. **Орлов А. И.** Математические методы исследования и диагностика материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 3. С. 53 – 64.
4. **Кулак М. И.** Фрактальная механика материалов. — Мн.: Высшая школа, 2002. — 304 с.
5. **Арутюнов П. А., Толстикова А. Л., Демидов В. Н.** Система параметров для анализа шероховатости и микро рельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 9. С. 27 – 37.
6. **Федер Е.** Фракталы / Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — 254 с.
7. **Dauskardt R., Haubensak F., Ritchie R.** On the interpretation of the fractal character of fracture surfaces / Acta metall. mater. 1990. Vol. 38. N 2. P. 143 – 159.
8. **Falconer K.** Fractal geometry. — NY: Wiley, 2003. — 337 p.
9. **Кислый П. С., Боднарук Н. И., Боровиков М. С. и др.** Керметы. — Киев: Наукова думка, 1985. — 272 с.
10. **Ботвина Л. Р.** Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности. — М.: Наука, 2008. — 334 с.
11. **Григорьев И. Г., Жилиев В. А., Ермаков А. Н., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П.** О методике прогнозирования некоторых физико-механических свойств керметов / Материаловедение. 2004. № 8. С. 14 – 20.
12. **Новиков В. А.** Особенности определения шероховатости поверхности методом сканирующей зондовой микроскопии / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 5. С. 109 – 112.

REFERENCES

1. **Akhmetkhanov R. S.** The application of wavelet analysis and the theory of fractals in the study of the images of the microsections / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 3. P. 31 – 37 [in Russian].
2. **Grigorov I. G., Zainulin Yu. G., Shveikin G. P.** Fractal analysis of fracture of metal-ceramic hard alloy / Mater. Sci. 2016. N 6. P. 16 – 22.
3. **Orlov A. I.** Mathematical methods of investigation and diagnostics of materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2003. Vol. 69. N 3. P. 53 – 64 [in Russian].
4. **Kulak M. I.** Fractal mechanics of materials. — Minsk: Vysshaya shkola, 2002. — 304 p. [in Russian].
5. **Arutyunov P. A., Tolstikhina A. L., Demidov V. N.** The system parameters for the analysis of roughness and microrelief of the materials surface in scanning probe microscopy / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1999. Vol. 65. N 9. P. 27 – 37 [in Russian].
6. **Feder J.** Fractals. — Moscow: Mir, 1991. — 254 p. [Russian translation].
7. **Dauskardt R., Haubensak F., Ritchie R.** On the interpretation of the fractal character of fracture surfaces / Acta metall. mater. 1990. Vol. 38. N 2. P. 143 – 159.
8. **Falconer K.** Fractal geometry. — NY: Wiley, 2003. — 337 p.
9. **Kislyi P. S., Bodnaruk N. I., Borovikov M. S., et al.** Cermets. — Kiev: Naukova dumka, 1985. — 272 p. [in Russian].
10. **Botvina L. R.** Destruction: kinetics, mechanisms, general laws. — Moscow: Nauka, 2008. — 334 p. [in Russian].
11. **Grigorov I. G., Zhilyaev V. A., Ermakov A. N., Zainulin Yu. G., Shveikin G. P.** The methodology of prediction of some physical and mechanical properties of the cermet / Mater. Sci. 2004. N 8. P. 14 – 20.
12. **Novikov V. A.** Features of Determining the Roughness by Scanning Probe Microscopy / J. of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2016. N 5. P. 109 – 112.

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-50-55

УДК (UDC) 620.17:519.24

**СТАТИСТИЧЕСКИЙ И ВЕРОЯТНОСТНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ДЛЯ РАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВЫБОРОК¹**© **Николай Андреевич Махутов, Владимир Васильевич Зацаринный**

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Москва, Россия; e-mail: v.zatsar@mail.ru

Статья поступила 31 марта 2017 г.

В статье представлено расчетно-экспериментальное моделирование вариаций технологий для стали 15Х2НМФА при комнатной температуре в целях определения возможных изменений предела прочности при наличии ограниченного числа плавов. Известно, что выборочные испытания одной плавки стали не в состоянии достаточно полно охарактеризовать рассеяние прочности в области малых и больших вероятностей. Увеличение общего числа образцов и количества плавов позволяет повысить точность определения исследуемых характеристик материала в области больших и малых вероятностей (1 – 5 %), а также оценить особенности межплавочного рассеяния. По разработанной методике поэтапного «смешивания» технологических выборок (от одной до семи выборок и от 29 до 116 значений переменных) определяли и оценивали значения параметров функций распределения и функций плотности вероятностей. Исследования показали, что при расширении диапазона функций распределения до вероятностей 1 – 99 % с увеличением числа образцов и количества плавов нормальные функции распределения механических свойств обычно остаются подобными как для одной плавки, так и для суммы нескольких плавов (межплавочный разброс). Анализ данных показал, что наблюдается тенденция к возрастанию коэффициента вариации по сумме нескольких плавов в 3 – 3,5 раза. При этом закон распределения становится близким к двухпоровому. В определенных случаях сочетания плавов с плавкой ниже бракованного уровня свойств возможно возникновение так называемых «тяжелых хвостов» на кривых распределений при низких вероятностях, т. е. возникает выброс данных в область минимальных значений за границы доверительных интервалов 95 %. Появление «тяжелых хвостов» существенно затрудняет использование минимальных гарантированных свойств (без проведения соответствующих испытаний) и ведет к неконсерватизму в расчетах прочности и ресурса. Вопросы данных исследований становятся наиболее актуальными в анализе безопасности и рисков.

Ключевые слова: моделирование технологий; вероятностный анализ механических свойств; оценка межплавочного рассеяния; статистики распределений; «тяжелые хвосты» распределений.

**THE STATISTICAL AND PROBABILISTIC ANALYSIS OF THE MECHANICAL
PROPERTIES FOR DIFFERENT TECHNOLOGICAL SAMPLES**© **Nikolay A. Makhutov, Vladimir V. Zatsarinnyy**

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: v.zatsar@mail.ru

Submitted March 31, 2017.

A computational and experimental modeling of the scatter in technologies is presented for steel 15Kh2NMFA at room temperature to reveal possible variations in the ultimate strength at a limited number of melts. The developed method of step-by-step “mixing” of technological samples (up to seven samples) is used to determine and assess the values of the parameters of the distribution functions and probability density functions. An increase in the total number of samples and melts makes it possible to improve the accuracy of the determination of the material characteristics in the region of large and small probabilities (1 – 5%) and estimate the features of intra-melt scattering. The results showed that with the extension of the range of distribution functions to probabilities of 1 – 99% with increasing

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-19-00776-П.

number of samples and the number of melts, the normal distribution functions of the mechanical properties usually remain similar and close to the two-threshold distribution both for single melt and for the sum of several melts (a trend to 3 – 3.5 -fold increase of intra-melt scattering is observed). “Heavy tails” can appear on the distribution curves at low probabilities (below the defective level). Presence of “heavy tails” interferes with direct use of the minimum guaranteed properties without relevant tests and leads to violation in strength and resource calculations. The considered problems also touch on the analysis of safety and risks.

Keywords: modeling of technologies; probabilistic analysis of the mechanical properties; estimation of inter-melting scattering; distribution statistics; “heavy tails” of distributions.

При решении задач оценки прочностной надежности конструктивных элементов ответственных технических систем важное значение имеет возможность получения гарантированных характеристик механических свойств материала, из которого изготовлена конструкция, для заданных уровней вероятностей.

Ранее рассмотрены случаи вероятностного анализа характеристик прочности, пластичности материала и долговечности при однородном напряженном состоянии для однородной плавки (т. е. для одной плавки с отработанной технологией). Но для изготовления конструкций часто используют материалы одной марки, но разных (нескольких) плавок, зачастую полученных на разных заводах, с возможными отклонениями в технологиях.

В связи с этим можно предположить, что характеристики рассеяния базовых свойств материала, влияющие на рассеяние циклической прочности и долговечности конструкций, могут зависеть от количества плавок и возможных отклонений в технологиях, которые заранее могут быть неизвестны.

При решении этой проблемы в машиностроении применяют различные методы. Для единичных уникальных объектов, где прочностная надежность должна быть максимально гарантирована, используют одну или несколько плавок с выдерживанием уровня отработанной заводской технологии, проводя при этом необходимые экспериментальные исследования по определению истинных механических свойств.

Для локальной серии объектов используют ограниченное число плавок с отработанной технологией и выборочным контролем характеристик. При переходе к серийному и массовому производству изделий количество плавок, естественно, возрастает и они могут поступать от разных поставщиков. В этом случае возникает вопрос: как в условиях серийного производства при неизбежной вариации рассеяний характеристик основных механических свойств оценивать прочность конструкций. Очевидно, что в этих случаях оказывается невозможным тщательно оценить различия среди большого количества плавок, поэтому следует ориентироваться на не-

которые контрольные эксперименты и расчетный анализ по плавкам [1 – 3].

Данный анализ предусматривает два предельных случая: 1) распределение свойств, влияющее на циклическое нагружение, оценивается для одной плавки; 2) такой же или подобный характер распределения свойств определяется для большого числа плавок. В рамках данной задачи рассмотрим возможные вариации свойств и долговечности при наличии ограниченного числа плавок для объектов малых серий.

Использовали параметрический подход при оценке вида теоретической функции распределения случайной величины (на примере характеристики временного сопротивления σ_b для стали 15Х2НМФА при 20 °С) и определении значений параметров этой функции по имеющейся выборке случайных данных. Из проведенных ранее исследований [2, 3] установлено, что функции распределения $F(x)$ в диапазоне вероятностей 5 – 95 % основных механических свойств (ОМС) соответствуют нормальному закону распределения:

$$P = F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S} \int_{-\infty}^x \exp\left[-\frac{(x - \bar{x})^2}{2S^2}\right] dx, \quad (1)$$

где $\bar{x}$ — среднее арифметическое; S^2 — выборочная дисперсия случайной величины X .

В качестве исходного для анализа выбрано экспериментальное распределение временного сопротивления σ_b при комнатной температуре конструкционной стали 15Х2НМФА, состоящее из 29 образцов (рис. 1).

Для каждого члена вариационного ряда численны: $P = W(x) = \{i - 0,5\}/n$ — накопленная частота, характеризующая оценку вероятности события, где i — номер образца в вариационном ряду; Z_P — квантиль уровня P нормального распределения нормированной случайной величины $Z = (x - \bar{x})/S$; $\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S} \exp\left[-\frac{(x - \bar{x})^2}{2S^2}\right]$ — нормальная плотность вероятности, где $\bar{x}$ и S^2 — параметры распределения.

Оценку вариабельности механических свойств плавок и определение в связи с этим выборочных статистик распределений (характе-

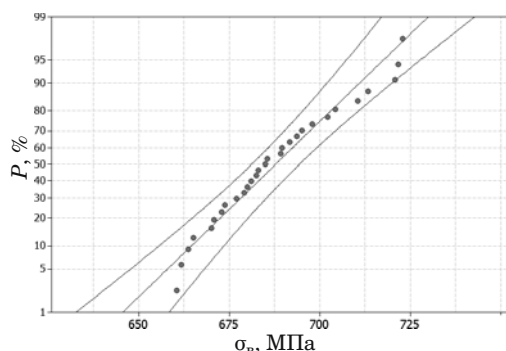


Рис. 1. Функция распределения временного сопротивления σ_b (ряд 1, $n = 29$)

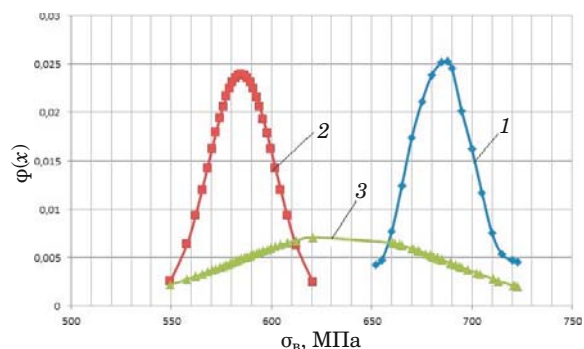


Рис. 2. Функции нормальных плотностей вероятностей рядов 1 ($n = 29$), 2 ($n = 29$), 3 ($n = 58$): 1 – 3 соответствуют рядам 1, 2, 3

ристик рассеяния) предела прочности — временного сопротивления σ_b как для экспериментального ряда 1, так и всех последующих рядов (плавов) проводили на основе программного продукта Minitab 16 и методических подходов, представленных в [4 – 7]. Для ряда 1 они составили: $\bar{x} = 687,7$ МПа; $S = 18,11$ МПа; $v = 0,0263$ — коэффициент вариации.

Из рис. 1 видно, что экспериментальное распределение механической характеристики σ_b удовлетворительно аппроксимируется прямой в предположении нормального закона распределения (здесь же нанесены границы 95 %-ной доверительной области теоретического распределения).

На рис. 2 приведена функция плотности распределения вероятностей $\varphi(x)$ (дифференциальная функция) для ряда 1.

Рассмотрим, как изменятся функция нормального распределения, ее параметры и выборочные статистики (рассеяние), если выборка значений случайной величины X_i , $i = 1, \dots, N$, будет состоять, как это часто случается на практике, из данных нескольких плавов. Определим, возможно ли, используя данное нормальное распределение, вычислять гарантированные характеристики механических свойств для заданных уровней вероятностей P для использования их в расчете на прочность и ресурс.

Предлагаемая методика исследований предусматривает поэтапное «смешивание» первоначальной экспериментальной выборки по временному сопротивлению σ_b (ряд 1) с дополнитель-

ными теоретическим выборками такого же размера (29 образцов), распределяемыми по нормальному закону, но несколько отличающимся по своим параметрам ($\bar{x}$, S), что моделирует вариацию технологий. Одновременно можно сопоставлять и оценивать новые увеличенные выборки по получаемым кривым распределения $F(x)$ и кривым плотности вероятностей $\varphi(x)$. Расчетные данные по этим выборкам приведены в таблице.

На первом этапе к ряду 1, который представляет внутривыплавочный разброс, был добавлен расчетный ряд 2 с измененными параметрами распределения: с уменьшенными на 15 % средними значениями и увеличенным на 10 % коэффициентом вариации: $\bar{x}_2 = 585$ МПа; $\bar{S}_2 = 16,68$ МПа; $v_2 = 0,0286$. Можно сказать, что ряд 2 имитирует разброс характеристик прочности, характерный для другой плавки. Этот ряд (значение характеристик σ_b для заданных уровней вероятности x_p) рассчитывали по общепринятым зависимостям теории вероятностей и математической статистики [8]. Функция плотности вероятности ряда 2 также представлена на рис. 2.

На основе слияния данных (58 образцов) получили новый теоретический ряд 3 (рис. 3), функция нормальной плотности вероятности которого также приведена на рис. 2.

На рис. 3 виден разрыв функции распределения в виде отсутствия расчетных точек по оси абсцисс в интервале значений σ_b от 620 до 650 МПа, что соответствует вероятностям $P < 1\%$ и $P > 99\%$ для рядов 1 и 2.

Статистические характеристики вариационных рядов

Параметр распределения	σ_b , МПа						
	Ряд 1 ($n = 29$)	Ряд 2 ($n = 29$)	Ряд 3 ($n = 58$)	Ряд 4 ($n = 29$)	Ряд 5 ($n = 87$)	Ряд 6 ($n = 29$)	Ряд 7 ($n = 116$)
$\bar{x}$	687,7	585	634,4	633	635,2	600	626,4
$\bar{S}$	18,11	16,68	54,6	17,3	45,55	88,8	60,7
v	0,0263	0,0285	0,086	0,0273	0,0717	0,148	0,097

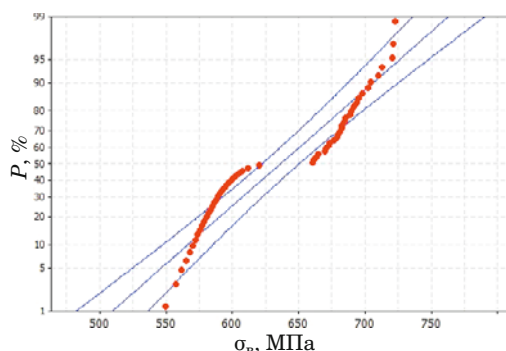


Рис. 3. Функция распределения временного сопротивления σ_b для ряда 3 ($n = 58$)

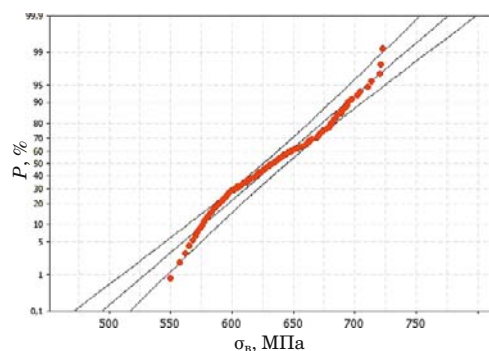


Рис. 5. Функция распределения временного сопротивления σ_b для ряда 5 ($n = 87$)

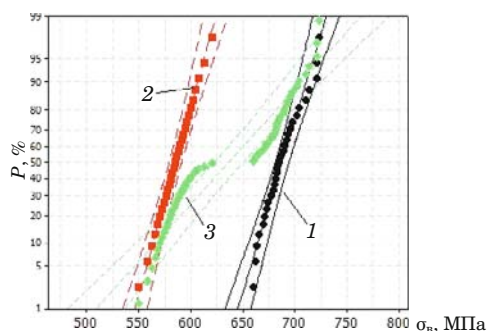


Рис. 4. Функции распределения временного сопротивления σ_b для рядов 1 ($n = 29$), 2 ($n = 29$), 3 ($n = 58$): 1 – 3 соответствуют рядам 1, 2, 3

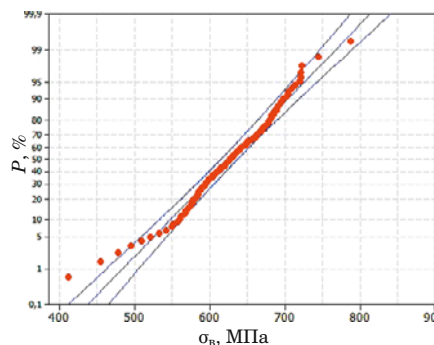


Рис. 6. Функции распределения временного сопротивления σ_b для ряда 7 ($n = 116$)

Функция распределения нового ряда 3 построена с учетом внутриплавочного и межплавочного разбросов. Отмеченный разрыв непрерывности распределения характерным образом отображается на графике нормальной плотности вероятности $\varphi(x)$ для этого ряда (см. рис. 2). Отсутствие точек на этом графике в указанном интервале 620 – 650 МПа (в области средних значений) может говорить о полимодальности (бимодальности) распределения.

Для сравнения на рис. 4 функции распределения временного сопротивления показаны для трех рядов.

Дальнейшее исследование включало последовательное присоединение к ряду 3 (58 образцов) нового расчетного ряда 4 из 29 случайных величин со своими параметрами распределения относительно экспериментального ряда 1 ($\bar{x}_4 = 0,92\bar{x}_1 = 633 \text{ МПа}$, $u_4 = 1,05u_1 = 0,0273$, $S_4 = 17,3 \text{ МПа}$). При этом суммарная выборка случайных данных составила 87 значений, по которым был построен вариационный теоретический ряд 5 ($\bar{x}_5 = 635,2 \text{ МПа}$, $S_5 = 45,55 \text{ МПа}$, $u_5 = 0,072$) (рис. 5). При вероятностях $P < 1$ и $P > 99 \%$ видно наличие двухпорогового распределения. Ряд 5 достаточно хорошо описывается нормальной функцией распределения.

Далее исследовали межплавочный разброс распределения механических свойств, добавив к ряду 5 ряд 6 с сильно измененными характеристиками рассеяния ($\bar{x}_6 = 600 \text{ МПа}$, $S_6 = 88,8 \text{ МПа}$, $u_6 = 0,148$), заведомо имитирующими брак технологического процесса. Получен ряд 7 новое расчетное распределение, состоящее из 116 случайных величин (рис. 6). В этом случае важным представляется отклонение от нормального распределения в области малых вероятностей ($P < 5 \%$) в опасную сторону («тяжелый хвост» распределения). При этом выраженные бимодальность и полимодальность распределения не обнаруживаются.

На рис. 7 и 8 для сравнения представлены соответственно функции распределения временного сопротивления и плотности вероятности для рядов 1, 3, 5 и 7, которые характеризуют возрастание межплавочного разброса данных по пределу прочности на разных стадиях их расширения.

Проводя анализ функций распределения рядов 1 – 7 и их плотностей, можно отметить, что коэффициенты вариации u_σ распределений пределов прочности σ_b для изученных рядов возрастают (см. таблицу), а степени бимодальности и полимодальности сокращаются.

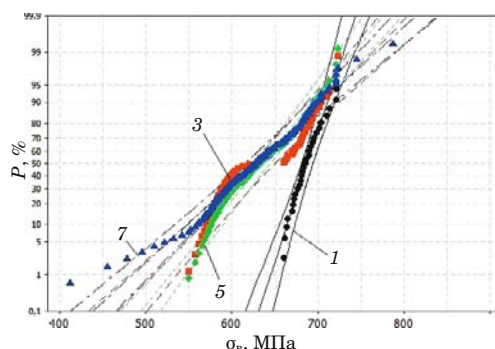


Рис. 7. Функции распределения временного сопротивления σ_b для рядов 1 ($n = 29$), 3 ($n = 29$), 5 ($n = 87$), 7 ($n = 116$); номера рядов соответствуют номерам кривых

Анализ внутриплавочного и межплавочных разбросов позволяет утверждать, что распределение значений предела прочности в основном приближается к нормальному закону со слабо выраженными верхними и нижними порогами, особенно по мере увеличения количества случайных данных в выборке (см. таблицу, ряды 3 и 5). При этом внутриплавочный разброс оказывается меньше (ряд 1 $u = 0,0263$), чем межплавочный (ряд 3 $u = 0,086$, ряд 5 $u = 0,0717$).

Введение в расчетный анализ бракованной выборки — ряда 6 с пониженными значениями предела прочности и чрезмерным рассеянием данных (коэффициент вариации прочности $u = 0,148$ сильно превышает обычно принятые максимальные значения в $0,06 - 0,07$) привело в области малых вероятностей $0,7 - 3,0 \%$ к значительному отклонению предела прочности от средних значений и выходу за пределы 95 %-ной доверительной области. Это важное обстоятельство, поскольку в случае использования для изготовления машин и конструкций материала с данным распределением (с учетом внутриплавочного и межплавочного разбросов) необходимо в расчетах циклической прочности и ресурса принимать реальные минимальные значения прочности или исключать использование плавки данного материала как не соответствующей требованиям стандарта в области малых вероятностей для всего набора плавок.

Таким образом, полученные результаты позволяют проследить закономерности вероятностного изменения механических свойств стали 15Х2НМФА (предела прочности) в зависимости от количества плавок, что дает возможность определять межплавочные отклонения.

На примере ряда 1 видно, что выборочные испытания одной плавки стали не достаточно полно характеризуют рассеяние прочности в области малых и больших вероятностей. Принимаемые в детерминированном расчете средние

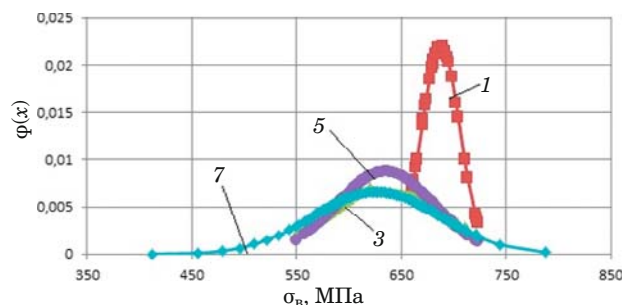


Рис. 8. Функции нормальных плотностей вероятности рядов 1, 3, 5, 7 (соответствуют номерам кривых)

значения (при вероятности $P = 50 \%$) обычно значительно отличаются от возможных максимальных ($P > 95 \%$) и минимальных ($P < 5 \%$) значений для заданной вероятности разрушения. Это указывает на необходимость установления параметров их функций рассеяния.

Увеличение общего числа образцов и количества плавок (ряды 1 – 3) позволяет повысить точность определения исследуемых характеристик материала в области больших и малых вероятностей ($1 - 5 \%$), а также оценить особенности межплавочного рассеяния.

Нормальные функции распределения механических свойств обычно остаются подобными как для одной плавки (внутриплавочный разброс), так и для суммы нескольких плавок (межплавочный разброс) с тенденцией увеличения рассеяния исследуемой величины по сумме нескольких плавок и рядов (1 – 5) (в этом случае коэффициент вариации возрастает в $3 - 3,5$ раза по сравнению с его значением для ряда 1).

Исследование показало, что исключением является случай, когда в ограниченный массив плавок попадает плавка с характеристиками, которые ниже браковочного уровня. В этом случае вид функции распределения всего массива (ряд 7) изменяется — не обнаруживаются верхние и нижние пороги, при низких вероятностях возникает выброс данных в область минимальных значений за границы доверительных интервалов 95 %. Возникновение «тяжелых хвостов» на кривых распределений существенно затрудняет использование минимальных гарантированных свойств (без проведения соответствующих испытаний) и поиводит к неконсервативным расчетам прочности и ресурса. Эти вопросы становятся наиболее актуальными в анализе безопасности и рисков [3, 9, 10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Серенсен С. В., Когаев В. П., Шнейдерович Р. М. Несущая способность и расчеты деталей на прочность. — М.: Машиностроение, 1975. — 488 с.

2. Махутов Н. А., Зацаринный В. В., Романов А. Н. и др. Статистические закономерности малоциклового разрушения. — М.: Наука, 1989. — 252 с.
 3. Махутов Н. А., Фролов К. В., Драгунов Ю. Г. и др. Анализ риска и повышение безопасности водо-водяных энергетических реакторов. — М.: Наука, 2009. — 499 с.
 4. Лепихин А. М., Махутов Н. А., Москвичев В. В., Черняев А. П. Вероятностный риск — анализ конструкций технических систем. — Новосибирск: Наука, 2003. — 174 с.
 5. Грив В. В., Петрова И. М., Романов А. Н. Оценка вероятности отказа механических систем путем моделирования технического состояния / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2016. № 5. С. 55 – 60.
 6. Петрова И. М., Гадолина И. В. Оценка рассеяния сопротивления усталости по результатам испытаний ограниченного числа образцов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 11. С. 50 – 52.
 7. Ножницкий Ю. А., Качанов Е. Б., Голубовский Е. Р., Кувда В. К. Требования к порядку и процедурам оценки расчетных значений характеристик конструкционной прочности металлических материалов основных и особо ответственных деталей при сертификации авиационных газотурбинных двигателей / Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2015. Т. 14. № 3. Ч. 1. С. 37 – 48.
 8. Степнов М. Н., Зинин А. В. Прогнозирование характеристик материалов и элементов конструкций. — М.: Инновационное машиностроение, 2016. — 391 с.
 9. Махутов Н. А. Прочность и безопасность: фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
 10. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Анализ риска и проблем безопасности. В 4-х ч. Ч. 1. Основы анализа и регулирования безопасности / Научн. руковод. К. В. Фролов. — М.: МГФ «Знание», 2006. — 640 с.
- ## REFERENCES
1. Serensen S. V., Kogaev V. P., Shneiderovich R. M. Structural integrity and calculations of details for strength. — Moscow: Mashinostroenie, 1975. — 488 p. [in Russian].
 2. Makhutov N. A., Zatsarinnyi V. V., Romanov A. N., et al. Statistical regularities of low-cycle failure. — Moscow: Nauka, 1989. — 252 p. [in Russian].
 3. Makhutov N. A., Frolov K. V., Dragunov Yu. G., et al. Risk analysis and increase of safety of VVER. — Moscow: Nauka, 2009. — 499 p. [in Russian].
 4. Lepikhin A. M., Makhutov N. A., Moskvichev V. V., Chernyaev A. P. Probabilistic risk analysis of technical systems structures. — Novosibirsk: Nauka, 2003. — 174 p. [in Russian].
 5. Grib V. V., Petrova I. M., Romanov A. N. Estimation of the probability of mechanical systems breakdown by technical state modeling / Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin. 2016. N 5. P 55 – 60 [in Russian].
 6. Petrova I. M., Gadolina I. V. Evaluation of fatigue resistance scatter from the results of testing a limited number of samples / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 11. P 50 – 52 [in Russian].
 7. Nozhnitskii Yu. A., Kachanov E. B., Golubovskii E. R., Kuevda V. K. Requirements for the order and the procedure of estimating structural strength characteristics of metal alloys for main and critical parts of aviation gas turbine engines / Vestn. Samar. Gos. Aërokosm. Univ. 2015. Vol. 14. N 3. Part 1. P 37 – 48 [in Russian].
 8. Stepnov M. N., Zinin A. V. Prediction of the characteristics of materials and structural elements. — Moscow: Innovatsionnoe mashinostroenie, 2016. — 391 p. [in Russian].
 9. Makhutov N. A. Strength and safety: fundamental and applied research. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
 10. The safety of Russia. Legal, socio-economic and scientific-technical aspects. Risk and safety analysis. In 4 parts. Part 1. Fundamentals of analysis and safety regulation / K. V. Frolov (ed.). — Moscow: MGF «Znanie», 2006. — 640 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-56-65

УДК (UDC) 620.178.2:620.192.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ МКЭ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ТОРМОЖЕНИЯ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ В ПЛАСТИНАХ С ИСХОДНОЙ ТРЕЩИНОЙ

© Алексей Витальевич Ильин, Дмитрий Михайлович Артемьев, Владимир Юрьевич Филин

Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горькина национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Москва, Россия; e-mail: npk3@crism.ru

Статья поступила 21 октября 2016 г.

Работоспособность металла при низких климатических температурах часто характеризуется «температурой торможения хрупкого разрушения» T_a , определяемой при испытаниях крупногабаритных образцов-пластин. Однако факт существования такой температуры, не зависящей от действующих напряжений и размера трещины, не согласуется с условием торможения разрушения, формулируемым в терминах механики разрушения. В то же время очевидна необходимость понимания этого процесса, поскольку существующая практика сертификационных испытаний сталей для конструкций арктического базирования фактически основана на не вполне достоверных корреляциях температур вязкохрупкого перехода с температурой T_a . Значительное влияние толщины испытываемого металла на величину T_a свидетельствует о том, что развитие разрушения необходимо анализировать с учетом различия напряженно-деформированного состояния в середине толщины и на приповерхностных участках фронта трещины. Для исследований закономерностей разрушения в широких пластинах при варьировании их толщины применено моделирование МКЭ процесса распространения трещины с применением элементов типа «solid» в трехмерной постановке с введением условных локальных критериев хрупкого и вязкого разрушений на фронте трещины, связываемых с принятым размером элементов сеточной аппроксимации. Такое упрощенное моделирование процесса обеспечивает воспроизведение основных особенностей распространения сквозной трещины в пластинах: туннелирования трещины отрыва при неподвижных ее участках у поверхности, смены механизма разрушения на участках отрыва, смыкания или стабилизации толщины участков среза. Результаты численных экспериментов и аналитических оценок, выполненные на их основе, позволяют сформулировать условия торможения трещины при смешанном (плоская деформация/плоское напряженное состояние) типе деформирования на ее фронте.

Ключевые слова: трещиностойкость; низколегированная хладостойкая сталь; нестабильное распространение и торможение трещины; метод конечных элементов.

SIMULATION OF THE PROPAGATION AND ARREST OF THE BRITTLE FRACTURE IN STEEL PLATES OF WITH INITIAL CRACK USING FINITE ELEMENT METHOD

© Aleksey B. Ilyin, Dmitriy M. Artemiev, Vladimir Yu. Filin

I. V. Gorynin Central research institute of structural materials “Prometey” of the national research center “Kurchatov institute” (NRC “Kurchatov Institute — GRISM “Prometey”)

Submitted October 21, 2016.

Conditions of brittle fracture arrest occurring in rolled sheet of low-alloyed steels at a specific temperature are considered. The problem of revealing correlation between this temperature, thickness of testing specimen and material properties is analyzed using finite element method for computer simulation of unstable crack propagation in 3D setting with specified local criteria of brittle and ductile fracture.

Keywords: fracture toughness; low-alloyed cold-resistant steel; unstable crack propagation and brittle fracture arrest; finite element method.

Возможность торможения трещины, развивающейся по хрупкому механизму, при минимальной (расчетной) температуре эксплуатации — одна из гарантий эксплуатационной надежности сварных крупногабаритных металлоконструкций, работающих в условиях Арктики и Крайнего Севера. К таким конструкциям относятся суда ледового класса и ледоколы, стационарные и плавучие буровые платформы, трубопроводы, морские терминалы и др. Для оценки сопротивления материала хрупкому разрушению используют:

методики, контролирующие вид излома металлопроката натурной толщины — DWTT (Drop weight tear test) [1], $T_{кб}$ (температуру критическую большого образца) [2];

методику, определяющую наивысшую температуру разрушения образца регламентируемых размеров с надрезом в хрупкой наплавке — NDT [3].

Эти методики основаны на корреляции найденных критических температур с так называемой температурой торможения трещины, распространяющейся по хрупкому механизму (T_a). Эта температура определяется при испытаниях крупногабаритных образцов на растяжение по различным методикам: ESSO, Каназава, Робертсона, испытаний на двойное растяжение [4–7]. По результатам испытаний может быть построена так называемая тензотемпературная кривая 1 (рис. 1), для которой по оси абсцисс откладывается температура испытаний (или температура, соответствующая остановке трещины при испытаниях с градиентом температуры по ширине образца), а по оси ординат — отнесенное к пределу текучести σ_Y (определенному для данной температуры) приложенное к образцу растягивающее напряжение σ . При таком виде кривой, отмеченном еще в работе [4] и подтверждаемом более поздними данными [7], величина T_a определяется как температура скачкообразного изменения уровня разрушающих напряжений. Эта температура могла бы рассматриваться как основная характеристика вязкохрупкого перехода, однако ее физический смысл так же, как и физическое содержание температур, определяемых по изменению вида излома, до настоящего времени остается не связанным с подходом механики разрушения. Согласно последнему условие торможения хрупкого разрушения записывается в виде

$$K_1 \geq K_{1a}, \quad (1)$$

где K_1 — значение коэффициента интенсивности напряжений для возможной в конструкции трещины; K_{1a} — характеристика материала — критическое значение коэффициента интенсивности

напряжений при торможении трещины. (Методика определения величины K_{1a} описана, например, в стандарте [8].)

В рамках такого подхода понятие «температура торможения трещины», казалось бы, не имеет смысла, поскольку такая температура, определяющая величину K_{1a} для рассматриваемого материала, должна зависеть от ожидаемого значения K_1 , т. е. от уровня действующих напряжений и размера трещины. Очевидно, что описание эффекта скачкообразного возрастания разрушающих напряжений требует анализа, учитывающего наличие смешанного (плоская деформация — ПД/плоское напряженное состояние — ПНС) типа деформирования на фронте трещины, что подтверждается известным фактом резкого возрастания T_a с увеличением толщины образца t . Аналогично бессмысленно установление связи соотношения кристаллической и волокнистой составляющих в изломе проб натурной толщины с величиной K_{1a} без учета смешанного типа деформирования на фронте разрушения и фактора толщины.

В работе представлены результаты моделирования МКЭ процесса разрушения в образцах-пластинах при номинальном упругом нагружении в присутствии исходной трещины. Цель исследования — определение связи принятых критериев хрупкого и вязкого разрушения и толщины пластины с характером распространения трещины после ее старта и видом излома. Зоны излома, отвечающие критерию хрупкого разрушения, можно интерпретировать как участки «кристалла», а критерию вязкого разрушения — как участки «волокна» (в терминах лабораторных визуальных оценок вида излома).

Численные исследования выполняли применительно к материалу с диаграммой деформирования, характерной для высокопрочной низколегированной стали (предел текучести $\sigma_Y = 600$ МПа, модуль упругости $E = 200\,000$ МПа), и со степенной аппроксимацией диаграммы деформирования за пределами упругого нагружения

$$\sigma = \sigma_Y(\varepsilon/\varepsilon_Y)^n, \quad (2)$$

где показатель степени $n = 0,06$; $\varepsilon_Y = \sigma_Y/E$ — деформация текучести.

Расчетная схематизация задачи моделирования процесса распространения центральной трещины в пластине при растяжении представлена на рис. 2 (рассматривали 1/4 пластины из соображений ее симметрии по двум осям). Использовали объемные элементы типа solid с квадратичной функцией формы и достаточно малыми размерами по отношению к толщине пластины в зоне



Рис. 1. Тензотемпературная кривая остановки трещины и ее условное представление (заштрихованная область) для образца из стали марки D40 толщиной 20 мм [7]

разрушения для того, чтобы адекватно отображать трансформацию напряженного состояния от ПД к ПНС. Область подробной дискретизации впереди вершины трещины разбивали на кубические элементы с одинаковым размером граней b . Поскольку из первых же численных экспериментов было ясно, что итоговый результат расчета (торможение или распространение трещины) определяется лишь при отслеживании процесса на больших подростах трещины, иногда многократно превосходящих толщину, область с мелкими элементами (область A) была вытянута в направлении распространения трещины по оси Y (см. рис. 2). Нагружение осуществляли поэтапным заданием перемещений U_x в направлении X . Продвижение трещины моделировали раскреплением узлов сетки, принадлежащих элементам, для которых выполнялся тот или иной критерий разрушения.

Ключевой момент при моделировании распространения трещины — выбор критерия разрушения. Известны многочисленные работы по формулировке локальных критериев разрушения — как хрупкого, так и вязкого. Однако точное их воспроизведение требует чрезвычайно подробной сеточной аппроксимации для отображения не только физической, но и геометрической нелинейности задачи. Для корректного моделирования в центральной части фронта трещины в условиях ПД необходимо отображать реальное притупление ее вершины. Для приповерхностных участков фронта трещины следует учитывать преимущественную реализацию вязкого разрушения в плоскостях максимального среза (т. е. образование «губ среза») под углом около 45° к плоскости отрыва, что влечет за собой нарушение симметрии задачи относительно плоскости XY (см. рис. 2). Очевидно, что из-за этих сложностей известные результаты исполь-

зования МКЭ ограничены рассмотрением старта трещины, но не ее распространения. Поэтому были приняты следующие упрощенные условия разрушения.

1. Разрушение считается хрупким, если в объеме элемента размером b из области A максимальные главные напряжения σ_1 превосходят величину $\eta\sigma_Y$, где η — задаваемый коэффициент. При малых пластических деформациях этот коэффициент может рассматриваться как параметр жесткости напряженного состояния — отношение σ_1 к интенсивности напряжений σ_i : $\eta \approx \sigma_1/\sigma_i$. Поскольку величина σ_1 достигает максимальных значений в направлении X в плоскости трещины, моделирование ее распространения в плоскости симметрии задачи YZ при $X = 0$ физически обосновано.

2. Разрушение считается вязким, если в каком-либо элементе с координатами X, Y, Z достигается интенсивность деформации ε_i , равная критической ε_{cr} . Известно, что при типе деформирования ПД максимум ε_i также находится в плоскости $X = 0$, что соответствует в изломе плоским участкам вязкого отрыва. Но в зонах преобладания ПНС, вероятнее всего, элементы с максимальными значениями ε_i находятся в плоскости максимального сдвига. В этом случае проводили раскрепление узлов сетки не в элементе с максимальным значением ε_i , а в элементе, находящемся под ним в плоскости распространения трещины (т. е. при том же значении Y, Z , но при $X = 0$), чтобы при продвижении трещины не нарушать плоскости симметрии. Это не соответствует физике процесса, однако во всех рассмотренных случаях наблюдался эффект туннелирования трещины отрыва. Поэтому неточность воспроизведения геометрии далеко позади фронта разрушения не должна отражаться на точности воспроизведения напряженно-деформированного состояния на этом фронте.

Приводимые ниже результаты расчетов получены для трех вариантов условий хрупкого разрушения, задаваемых парой чисел — η и b :

- 1) $\eta = 2,4$, $b = 0,5$ мм; 2) $\eta = 2,2$, $b = 0,5$ мм;
- 3) $\eta = 2,2$, $b = 0,25$ мм.

Выбор таких величин b обусловлен, с одной стороны, необходимостью реализации численного эксперимента при подробной сеточной аппроксимации при продвижении трещины на десятки миллиметров, а с другой — необходимостью моделирования зоны пластической деформации в вершине движущейся трещины. Выбор значений η связан с тем, что максимальные оценки этого коэффициента достигают 3,0–3,2 непосредственно в вершине трещины и снижаются до 1,0 на границе зоны пластических деформаций. Таким образом, при заданной диаграмме дефор-

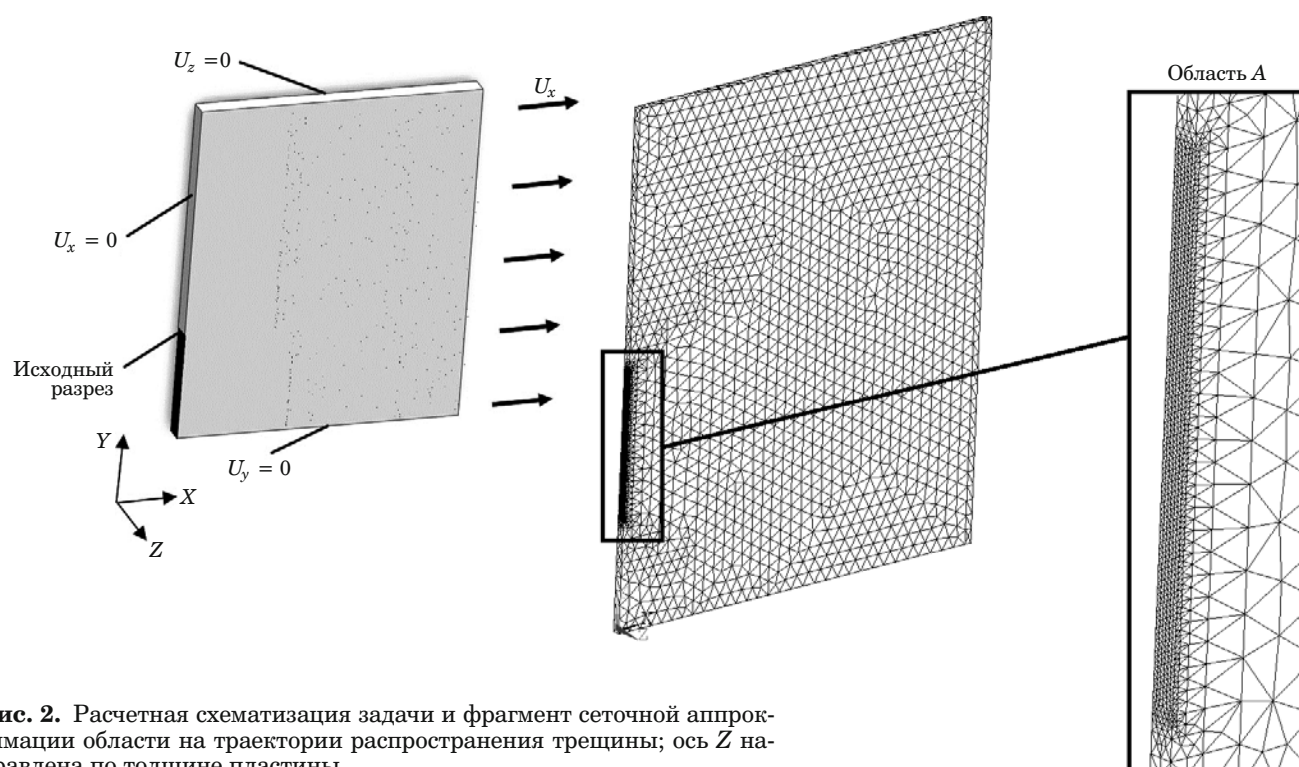


Рис. 2. Расчетная схематизация задачи и фрагмент сеточной аппроксимации области на траектории распространения трещины; ось Z направлена по толщине пластины

мирования материала каждой паре чисел соответствует определенное значение K_{1a} , уменьшающееся от варианта 1 к варианту 3 при уменьшении как η , так и b .

Критерий вязкого разрушения принимали всегда одинаковым — $\varepsilon_{cr} = 0,30$, что по известным данным для высокопрочных низколегированных сталей соответствует деформационной способности металла при ПНС (получено при испытаниях на загиб широких пластин).

Результаты численных исследований. Расчеты МКЭ выполняли для пластин размером 600 мм по оси X (половина — 300 мм) с центральной трещиной длиной 160 и 40 мм; для обеих длин трещины ширина нетто-сечения (по оси Y) составляла 280 мм. В первой части исследований численный эксперимент выполняли следующим образом: проводили поэтапное моделирование нагружения пластины до нагрузки, соответствующей выполнению условия хрупкого разрушения, после чего дальнейшее нагружение прекращали и выполняли поэтапное раскрепление узлов с продолжением решения задачи — либо до итерации, после которой фронт хрупкого разрушения не изменялся (трещина «тормозилась»), либо до достижения этим фронтом границы зоны A (см. рис. 2) с мелкой сеткой (трещина «распространялась»). Во всех случаях результатом такого эксперимента было так называемое туннелирование трещины отрыва, а критерий вязкого разрушения либо не выполнялся ни в одном элементе, либо выполнялся в приповерхностных эле-

ментах, начиная от исходного положения трещины, с большим отставанием от фронта хрупкого разрушения (что моделирует наблюдаемый экспериментально дорыв металла на участках среза). Примеры получаемых результатов — значения максимальных напряжений в плоскости трещины на последней итерации и фронт раскрепления — приведены на рис. 3 для варианта 2 условия хрупкого разрушения. В этих примерах для толщин 10 и 15 мм полученный результат интерпретируется как торможение трещины, для толщины 20 мм — как ее распространение.

В таблице приведены некоторые результаты расчетов, проведенных при варианте 1 условия хрупкого разрушения. Для трещины с начальным размером 160 мм для всех толщин в диапазоне от 5 до 40 мм старт по хрупкому механизму происходит практически при одинаковой нагрузке и, соответственно, одинаковом значении $K_1 \approx 76 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Эту величину можно интерпретировать как K_{1a} , соответствующий данному критерию разрушения. Аналогичным образом независимость нагрузки старта трещины от толщины получена и для вариантов 2 и 3 условий хрупкого разрушения; для этих вариантов K_{1a} составил 57 и 40 $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ соответственно. Приведенные стартовые значения

$$K_1 = Y\sigma\sqrt{\pi l}, \quad (3)$$

где σ — номинальные напряжения, достигнутые при старте трещины, определенные для брут-

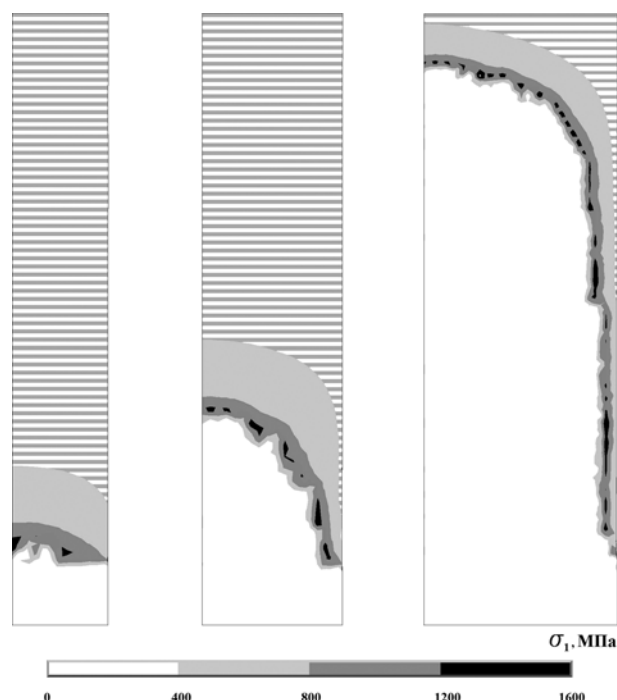


Рис. 3. Результаты моделирования продвижения трещины: торможение хрупкого разрушения для толщины 10 и 15 мм и распространение — для толщины 20 мм (с помощью горизонтальной штриховки показана граница распространения трещины)

то-сечения пластины; l — полудлина исходной трещины; Y — поправочный коэффициент, зависящий от отношения l к нетто-ширине B (при принятых размерах задачи он практически равен единице).

Для пластины такого же нетто-сечения с длиной трещины 40 мм (см. таблицу). Для достижения того же значения K_{1a} , что и для длинной трещины, согласно формуле (3) необходимо было увеличить напряжения в два раза. Однако оказалось, что напряжения старта трещины возросли более чем в два раза и появилась их зависимость от толщины. Эти факты могут быть объяснены нарушением однозначной связи жесткости напряженного состояния (распределения параметра η впереди вершины трещины) с величиной K_1 . В известных работах (например, [9, 10]) показано, что η как функция расстояния от вершины трещины однозначно определяется заданием K_1 лишь для области маломасштабной текучести (ММТ), когда радиус пластической зоны в вершине трещины существенно (по крайней мере на порядок) меньше всех размеров задачи. Поэтому появление зависимости трещиностойкости старта трещины при невыполнении условий ММТ закономерно. Более неожиданным является снижение нагрузки старта трещины с уменьшением толщины: напряженное состояние в центре ис-

Результаты моделирования разрушения в пластине 600×600 мм при варианте 1 условия хрупкого разрушения

Толщина t , мм	Номинальные напряжения, МПа	Расчетное значение K_1 при старте трещины, МПа $\cdot$ м ^{1/2}	Характер разрушения
Длина начальной трещины 160 мм			
40	148	75	Распространение
31	153	77	—»—
30	152	77	Торможение
25	155	78	—»—
15	159	81	—»—
10	162	82	—»—
5	161	81	—»—
Длина начальной трещины 40 мм			
40	548	139	Распространение
20	417	115	—»—
15	402	111	Торможение
10	377	105	—»—
5	392	98	—»—

ходного фронта трещины для более тонкой пластины оказывается более жестким.

Следует также отметить, что повышение значения K_1 при старте трещины при приближении номинальных напряжений к пределу текучести приводит к облегчению дальнейшего распространения хрупкого разрушения по нетто-сечению. Если при $\eta = 2,4$ для длинной трещины (ММТ) граничная толщина условий «распространение/торможение» составляла 30 мм, то для короткой — 15 – 20 мм.

Представленные выше результаты фактически моделируют распространение трещины после ее старта в нестабильном режиме, так как закрепление узлов сетки КЭ осуществлялось без дальнейшего приращения перемещений точек приложения нагрузки. В этом случае трудно судить, соответствует ли рассматриваемая расчетная ситуация «абсолютному» условию торможения трещины или нет, поскольку в реальной ситуации величина параметра нагрузки K_1 при продвижении трещины может возрастать. В общем виде условие распространения трещины (в пределах корректности описания НДС в ее вершине параметром K_1) представим в виде

$$\partial K_1 / \partial a \geq dK_a(a) / da, \quad (4)$$

где $\partial K_1 / \partial a$ — характеристика условий нагружения; a — приращение трещины; $K_a(a)$ — функция, характеризующая свойства материала в данной толщине и определяемая набором заданных условий локального разрушения (т. е. стар-

товым значением K_{Ia} и величиной ε_{cr}) и значением t . При вязком механизме разрушения на всем фронте трещины эти зависимости хорошо известны и их экспериментальное определение описывается в современных стандартах по определению трещиностойкости [11]. При доминировании хрупкого механизма разрушения и смешанном типе деформирования ПД/ПНС анализ таких зависимостей, соответствующих распространению трещины скачками при монотонном возрастании нагрузки, в литературе отсутствует.

Для определения МКЭ зависимостей $K_a(a)$ при заданных локальных условиях разрушения была применена следующая методика. Пластины нагружали пошаговым увеличением перемещений точек приложения нагрузки до достижения условия хрупкого разрушения хотя бы в одном элементе у вершины трещины, затем поэтапно раскрепляли узлы «разрушенных» элементов до прекращения продвижения трещины, после чего вновь увеличивали перемещения, и т. д. В результате можно получить зависимость приложенных брутто-напряжений σ от величины a (максимальной длины подроста трещины для участка туннелирования) и вычислить $K_a = \sigma \sqrt{\pi(l+a)}$. Такая оценка будет явно завышенной, поскольку фронт трещины кривой, а точное решение для криволинейного фронта трещины требует дополнительных исследований. Однако для качественного анализа по признаку «торможение/распространение трещины» достаточно рассмотреть характер получаемых зависимостей от текущей длины трещины для напряжений σ , вычисленных для нетто-сечения $t(l+a)$. На рис. 4 представлены такие зависимости для вариантов 1 и 2 условий хрупкого разрушения при различной толщине пластин. Начальная длина трещины — 160 мм. Результаты моделирования могут быть представлены также распределением интенсивностей пластической деформации в плоскости излома (рис. 5). На разрушенных участках зоны с пластическими деформациями более 0,30 моделируют вязкие участки излома, менее 0,30 — хрупкие. При этом участки с большой пластической деформацией, предшествовавшей хрупкому разрушению, но меньшей 0,30, могут физически интерпретироваться как квазискол.

По данной серии расчетов можно выделить три типа разрушения.

1. Для малых толщин получаем круто возрастающие зависимости $\sigma(a)$ с достижением величиной σ предела текучести в нетто-сечении. В реальности этот тип излома должен соответствовать переходу разрушения от отрыва к 100 %-му срезу. Однако при $t = 5$ (см. рис. 5) видно, что и в этом случае моделирование позволяет воспроизвести экспериментально наблюдаемые пятна

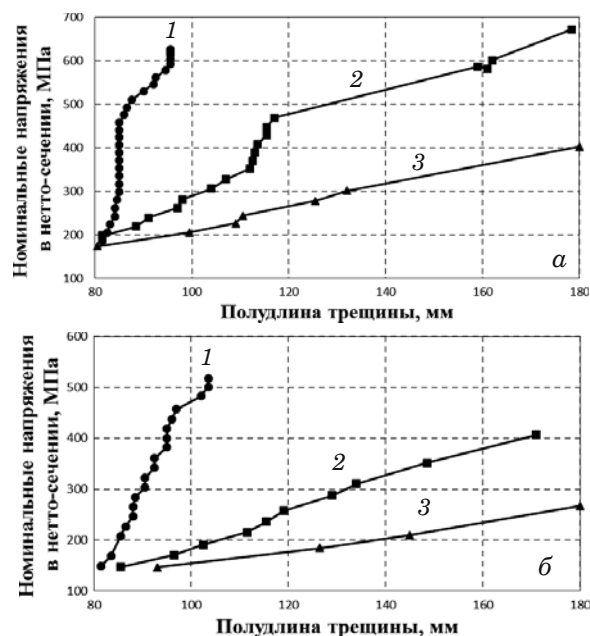


Рис. 4. Зависимости приложенные напряжения — длина трещины при 1 (а) и 2 (б) вариантах критериев хрупкого разрушения и толщине пластин, равной 10 (1), 20 (2), 30 мм (3)

кристаллического излома с волокнистыми перемычками.

2. Для промежуточного диапазона толщин имеем зависимости $\sigma(a)$, в которых после скачков нестабильного распространения трещины при $\sigma = \text{const}$ для ее последующего проскока необходимо возрастание нагрузки, часто при застывшем на несколько этапов нагружения фронте трещины. В модели излома преобладают участки хрупкого разрушения, но имеются фрагменты и вязкого (например, для $t = 15$ мм на рис. 5). Однако монотонное возрастание ширины неразрушенных участков у поверхности в этом примере является признаком того, что трещина рано или поздно затормозится.

3. Для больших толщин характерны пологие зависимости, состоящие из последовательных проскоков трещины полностью по хрупкому механизму. Качественным отличием от предыдущего случая является постоянная ширина неразрушенных приповерхностных участков (например, для $t = 30$ мм на рис. 5), что свидетельствует о близости рассматриваемого варианта к выполнению условия неограниченного распространения трещины: $dK_a/da \approx 0$.

Анализ результатов численного моделирования. В первом приближении можно предположить, что условия распространения трещины отрыва однозначно определяются значением без-

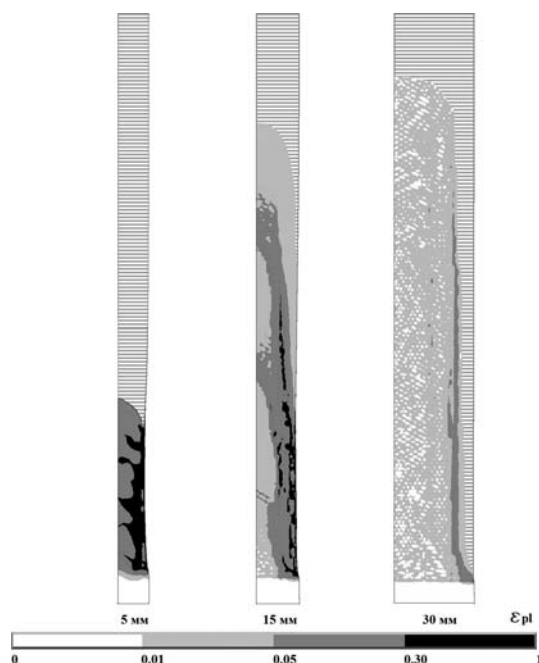


Рис. 5. Распределение интенсивности накопленной пластической деформации по поверхностям изломов трех типов при 1-м варианте критерия хрупкого разрушения (с помощью горизонтальной штриховки показана граница распространения трещины)

размерного параметра относительной трещиностойкости

$$\beta = \frac{1}{t} \left(\frac{K_{1a}}{\sigma_Y} \right)^2. \quad (5)$$

Эта величина пропорциональна отношению радиуса зоны пластической деформации в вершине трещины r_{pl} к толщине. Если $r_{pl} \sim C(K_{1a}/\sigma_Y)^2$, где C — коэффициент, то получим

$$\beta = \frac{1}{C} \frac{r_{pl}}{t}. \quad (6)$$

По известным оценкам коэффициент C равен $1/\pi$ для ПНС и $1/9\pi$ для ПД [13]. По результатам моделирования МКЭ получено, что при старте и распространении хрупкого разрушения в условиях постоянства перемещения точки приложения нагрузки неразрушенными остаются приповерхностные участки фронта трещины, которые можно рассматривать как зону доминирования ПНС и последующего формирования «губ среза». Ширина их τ находится в диапазоне между значениями r_{pl} для ПД и ПНС и по полученным оценкам соответствует значению коэффициента C в диапазоне 0,14 – 0,16.

Результаты серии численных экспериментов по распространению трещины исходной длиной 160 мм при $t = var$ показали, что для вариантов условий хрупкого разрушения 1 и 2 (соответ-

ствующих стартовым значениям K_{1a} , равным 76 и 57 МПа · м^{1/2}) условие «абсолютного» торможения трещины выполняется для толщин не более 15 и 8 мм соответственно, а условие «абсолютного» распространения хрупкого разрушения ($dK_a/da \approx 0$) — для толщин более 20 и 35 мм соответственно. Таким образом, отношения граничных толщин оказываются близки к отношению квадратов величины K_{1a} и оба условия в пересчете на значения β приблизительно соответствуют неравенствам

$$\beta \geq 1,1 \text{ (для абсолютного торможения),} \quad (7a)$$

$$\beta < 0,45 \text{ (для абсолютного распространения).} \quad (7b)$$

Промежуточные значения соответствуют ситуациям, когда распространение трещины по хрупкому механизму может привести к разрушению образца конечных размеров, а результат испытаний зависит от приложенных напряжений и геометрии задачи, т. е. определяется неравенством (4), но исход результата для бесконечной по длине пластины с длинной трещиной не ясен.

Целесообразно получить аналитическое выражение для зависимостей $K_a(a)$, позволяющих анализировать их принципиальную взаимосвязь с варьируемыми параметрами задачи — t , σ_Y и стартовым значением K_{1a} , определяемым заданным локальным критерием хрупкого разрушения. Примем, что продвижение трещины в режиме «туннелирования» описывается энергетическим балансом, в котором изменение упругой энергии при ее подросе dW_{el} равно приращению работы деформирования, совершаемой в неразрушенных приповерхностных зонах ПНС (dW_{pl}), и приращению работы разрушения на участке туннелирующего хрупкого разрушения (dW_{br}):

$$dW_{el}/da = dW_{br}/da + dW_{pl}/da. \quad (8)$$

Учтем, что при подросе трещины на величину a размер «губ среза» τ зависит от текущего значения K_a :

$$\tau = C \frac{K_a^2}{\sigma_Y^2}. \quad (9)$$

Предположим, что пластическое деформирование в зонах ПНС происходит в сечении с площадью, пропорциональной τ^2 , при плотности работы пластического деформирования (в пренебрежении деформационным упрочнением материала), равной $\sigma_Y \epsilon$, где ϵ — средняя пластическая

деформация в зоне ПНС рассматриваемого сечения. Тогда равенство (8) можно привести к виду

$$\frac{K_a^2}{E} \left[t - 2C \frac{K_a^2}{\sigma_Y^2} \right] = \frac{K_{1a}^2}{E} \left[t - 2C \frac{K_a^2}{\sigma_Y^2} \right] + \frac{d}{da} \left[2 \int_0^a \sigma_Y \varepsilon(x) \tau^2(x) dx \right], \quad (10)$$

где переменная x под знаком интеграла — расстояние, измеряемое от переднего фронта туннелирующей трещины отрыва до рассматриваемого сечения.

Предположим, что функция

$$\varepsilon(x) = u/\tau, \quad (11)$$

где u — раскрытие трещины отрыва в сечении x . Согласно известным упругим решениям для перемещений в окрестности вершины трещины

$$u = \frac{2K_{1a}(1+\nu)}{E} \sqrt{\frac{x}{2\pi}}, \quad (12)$$

где ν — коэффициент Пуассона. Предполагая, что раскрытие трещины должно определяться стартовым (а не текущим) значением $K_a = K_{1a}$, и учитывая, что отношение коэффициентов в (12) близко к единице, получим

$$\varepsilon(x) \approx \frac{K_{1a} \sigma_Y^2}{ECK_a^2} \sqrt{x}. \quad (13)$$

В итоге величина

$$\frac{dW_{pl}}{da} = \frac{2CK_{1a}}{\sigma_Y E} \frac{d}{da} \int_0^a K^2(x) \sqrt{x} dx = \frac{2CK_{1a}^3}{\sigma_Y E} \sqrt{a} \quad (14)$$

и зависимость $K_a(a)$ определяется как наименьший знакоположительный корень биквадратного уравнения:

$$K_a(a) = \sqrt{\frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AD}}{2A}}, \quad (15)$$

где $A = -\frac{2C}{\sigma_Y^2}$; $B = t + \frac{2CK_{1a}^2}{\sigma_Y^2}$; $D = \frac{2CK_{1a}^3}{\sigma_Y} \sqrt{a} - K_{1a}^2 t$.

На рис. 6 приведены полученные по формуле (15) зависимости $K_a(a)$ при следующих значениях исходных параметров: $K_{1a} = 76 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; $\sigma_Y = 600 \text{ МПа}$; $C = 0,15$ при варьируемых значениях t . Эти оценки качественно подтверждают результаты численного моделирования влияния толщины и исходного значения K_{1a} на характер определяемых зависимостей. При увеличении a

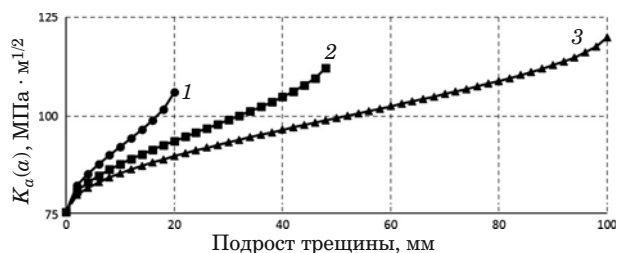


Рис. 6. Расчетные зависимости $K_a(a)$ по формуле (15) при исходном значении $K_{1a} = 76 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и варьируемых параметрах t , равных 15 (1), 17,5 (2) и 20 мм (3)

значение K_a монотонно возрастает вплоть до выполнения условия

$$B^2 \leq 4AD, \quad (16)$$

при котором решение в области действительных чисел отсутствует. Физически это можно интерпретировать как невыполнение энергетического условия хрупкого разрушения, т. е. как условие «абсолютного» торможения трещины при максимальном для данного расчетного варианта значении K_a :

$$(K_a)_{\max} = \sqrt{\frac{\sigma_Y^2 t}{4C} + \frac{K_{1a}^2}{2}}. \quad (17)$$

Однако возможность выполнения условия «абсолютного распространения» трещины из сделанных предположений не следует: монотонное возрастание зависимости $K_a(a)$ означает, что неравенство (16) выполнится всегда при том или ином значении a , т. е. трещина рано или поздно остановится из-за возрастания величины dW_{pl}/da . Неограниченное распространение хрупкого разрушения возможно лишь в том случае, когда до достижения нагрузки граничного значения $(K_a)_{\max}$ будут достигнуты условия старта вязкого разрушения участков ПНС на исходном фронте трещины. Критическое продвижение туннелирующего фронта трещины, соответствующее величине $(K_a)_{\max}$, может быть найдено из уравнения (16) со знаком равенства. Используя вместо стартовой трещиностойкости K_{1a} ее относительное значение β (см. формулу (6)), получим

$$(1 + 2C\beta)^2 = 8C\beta \left(2C\sqrt{\beta} \sqrt{\frac{a}{t}} + a \right). \quad (18)$$

Следовательно, условие торможения хрупкого разрушения может быть сформулировано в виде $\beta \geq \text{const}$, но для этого величину a критического туннелирования трещины отрыва в (18) необходимо выразить через критическую деформацию

разрушения на участках ПНС. Используя формулу (13) при $K_a = K_{1a}$, получим

$$(1 + 2C\beta)^2 = 8C\beta \left(2C^2\beta \frac{E\varepsilon_{cr}}{\sigma_Y} + 1 \right), \quad (19)$$

где $C = 0,15$; $\beta = \frac{-0,6 - \sqrt{0,36 - 4C_1}}{-2C_1}$, $C_1 = 0,09 - 0,054 \frac{E\varepsilon_{cr}}{\sigma_Y}$.

В данном случае в качестве максимальной оценки ε_{cr} следует принимать величину, не большую $1/2$ значения ε_{cr} , установленного в качестве деформационного критерия разрушения ($= 0,30$), так как должно быть выполнено усреднение по площади сечения t^2 , а равномерным можно считать деформирование на площади $t^2/2$. При такой оценке получим, что условие неограниченного распространения хрупкого разрушения соответствует следующим значениям β :

$\beta \leq 0,58$ при $\sigma_Y = 400$ МПа;

$\beta \leq 0,74$ при $\sigma_Y = 600$ МПа (что приблизительно соответствует середине интервала, найденного расчетами МКЭ для данного значения σ_Y [см. неравенства (7)];

$\beta \leq 0,89$ при $\sigma_Y = 800$ МПа.

Таким образом, из предложенной модели следует, что конкретное граничное значение β не является постоянным, но определяется характеристиками материала — его пределом текучести и деформационной способностью в условиях ПНС.

Применение простейших формулировок критериев хрупкого и вязкого разрушений, относимых к фиксированным размерам элементов типа solid сеточной аппроксимации МКЭ, позволяет моделировать практически все наблюдаемые в экспериментах особенности распространения хрупкого разрушения при смешанном напряженном состоянии (ПД/ПНС) на фронте трещины:

туннелирование хрупкого разрушения на расстояние, многократно превышающее толщину пластины, при неподвижных участках исходного фронта трещины у поверхностей;

реализацию различных видов излома — обладающе хрупкого с постоянной шириной приповерхностных участков среза (губ среза); хрупкого, перемежающегося перемычками вязкого разрушения отрыва и губами среза монотонно возрастающей ширины; хрупкого участка типа клина, упирающегося в смыкающиеся губы среза;

изменение типа излома при варьировании толщины, а также при постоянной толщине, при переходе от условий маломасштабной текучести к полномасштабному пластическому деформированию в нетто-сечении.

Интерпретация критериев хрупкого разрушения, задаваемых при моделировании МКЭ продвижения трещины как соответствующих определенному уровню трещиностойкости материала K_{1a} при быстром распространении трещины, позволяет сделать следующие выводы.

1. Нагрузка старта хрупкого разрушения определяется величиной K_{1a} и не зависит от толщины пластины в условиях маломасштабной текучести. При нарушении условий ММТ такая зависимость появляется.

2. После старта трещины возможность ее нестабильного распространения на большое расстояние (соизмеримое или многократно превышающее толщину) или торможения определяется параметром относительной трещиностойкости β . При $\beta \geq 1,1$ численное моделирование предсказывает полное торможение трещины, при $\beta < 0,45$ — неограниченное ее распространение с постоянной толщиной губ среза. В промежуточных случаях предсказывается распространение трещины при условии увеличения параметра нагруженности в вершине трещины K (R -кривые). Предложенная аналитическая модель процесса распространения трещины при смешанном НДС на ее фронте уточняет, что граничное значение β , разделяющее условия торможения и распространения трещины, должно зависеть от предела текучести материала и критической деформации в условиях ПНС. Но возможность определения условия торможения трещины как не зависящего от параметров нагрузки и геометрии задачи, т. е. от значений K_1 и $\partial K_1/\partial a$, подтверждает существование некоей критической температуры торможения трещины для данной стали в данной толщине проката. Эта температура соответствует достижению определенных значений температурно-зависимых параметров стали — возрастающей с увеличением температуры трещиностойкости при плоской деформации (K_{1a}) и снижающегося предела текучести.

Выполненные численные эксперименты, безусловно, не моделируют динамического характера рассматриваемой задачи. При более строгом подходе должны учитываться вклад кинетической энергии в энергетический баланс условия распространения трещины, зависимость предела текучести от скорости деформирования металла в вершине трещины и зависимость самой энергоемкости разрушения от скорости трещины. Однако можно предполагать, что первый фактор имеет существенное значение лишь в том случае, когда ставится задача оценки длины затормозившейся трещины, а не установления факта ее торможения. Принятые для расчетов характеристики материала могут рассматриваться как соответ-

ствующие высокоскоростному деформированию. Кроме того, основной целью работы явилось сопоставление различных методик определения критических температур вязкохрупкого перехода, которые будут рассмотрены в следующей статье авторов. Следует ожидать, что высокоскоростное нагружение металла в вершине трещины при нестабильном распространении хрупкого разрушения реализуется во всех методиках приблизительно одинаково.

ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM E 208-06 (2012). Standard Test Method for Conducting Drop-Weight Test to Determine Nil Ductility Transition Temperature of Ferritic Steels.
2. Russian Maritime Register of Shipping, Rules for the Classification, Construction and Equipment of Mobile Offshore Drilling Units and Fixed Offshore Platforms, 2014.
3. ASTM E 436-03 (2014). Standard Test Method for Drop-Weight Tear Tests of Ferritic Steels.
4. **Robertson T.** Propagation of brittle fracture in steel / *J. Iron Steel Inst.* 1953. Vol. 175. P. 361 – 374.
5. **Холл У., Кихара Х., Зут В., Уэллс А. А.** Хрупкие разрушения сварных конструкций. — М.: Машиностроение, 1974. — 320 с.
6. **Barsom J., Rolfe S.** Fracture and Fatigue Control in structures — applications of fracture mechanics. Second Edition. — Prentice-Hall, 1987. — 516 p.
7. **Палий О. М.** Проблемы обеспечения прочности и ресурса корпусов судов и объектов морской техники при использовании высокопрочных материалов / Труды межд. конф. по судостроению, секция С, ЦНИИ им. акад. А. Н. Крылова. 1994. С. 1 – 12.
8. ASTM E 1221-2012. Standard Test Method for Determining Plane-Strain Crack-Arrest Fracture Toughness, K_{Ia} , of Ferritic Steels.
9. **Larsson S., Carlsson A.** Influence of non-singular stress terms and specimen geometry on small-scale yielding / *J. Mech. Phys. Solids.* 1973. N 21. P. 263 – 277.
10. **Du Z., Hancock J.** The effect of non-singular stresses on crack-tip constraint / *J. Mech. Phys. Solids.* 1991. N 39. P. 555 – 567.
11. ASTM E 1820-15a. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness.
12. **Броек Д.** Основы механики разрушения / Пер. с англ. — М.: Высшая школа, 1980. — 368 с.

REFERENCES

1. ASTM E 208-06 (2012). Standard Test Method for Conducting Drop-Weight Test to Determine Nil Ductility Transition Temperature of Ferritic Steels.
2. Russian Maritime Register of Shipping, Rules for the Classification, Construction and Equipment of Mobile Offshore Drilling Units and Fixed Offshore Platforms, 2014.
3. ASTM E 436-03 (2014). Standard Test Method for Drop-Weight Tear Tests of Ferritic Steels.
4. **Robertson T.** Propagation of brittle fracture in steel / *J. Iron Steel Inst.* 1953. Vol. 175. P. 361 – 374.
5. **Hall W., Kikhara H., Zoot V., Wells A. A.** Brittle fracture of welded structures. — Moscow: Mashinostroenie, 1974. — 320 p. [in Russian].
6. **Barsom J., Rolfe S.** Fracture and Fatigue Control in structures — applications of fracture mechanics. Second Edition. — Prentice-Hall, 1987. — 516 p.
7. **Palii O. M.** Problems of strength and lifetime assurance of hulls and objects of maritime engineering while using of high-strength materials / Proceedings of Int. Conf. on Shipbuilding, Section C, Acad. A. N. Krylov Central Research Institute. 1994. P. 1 – 12 [in Russian].
8. ASTM E 1221-2012. Standard Test Method for Determining Plane-Strain Crack-Arrest Fracture Toughness, K_{Ia} , of Ferritic Steels.
9. **Larsson S., Carlsson A.** Influence of non-singular stress terms and specimen geometry on small-scale yielding / *J. Mech. Phys. Solids.* 1973. N 21. P. 263 – 277.
10. **Du Z., Hancock J.** The effect of non-singular stresses on crack-tip constraint / *J. Mech. Phys. Solids.* 1991. N 39. P. 555 – 567.
11. ASTM E 1820-15a. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness.
12. **Broek D.** Elementary engineering fracture mechanics. — Leyden, 1974. — 408 p.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-66-70

УДК (UDC) 620.172.25

ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭКСТРУЗИИ И ВИНТОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ*

© Афанасий Михайлович Иванов¹, Нюргуяна Дмитриевна Коваленко¹,
Георгий Иосифович Рааб²

¹ Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, г. Якутск, Россия;
e-mail: a.m.ivanov@iptpn.ysn.ru

² Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа, Россия.

Статья поступила 26 июля 2016 г.

Рассмотрены вопросы деформационной обработки заготовок из низкоуглеродистой стали комбинированным воздействием экструзией и винтовым прессованием (ЭВП). Представлены результаты низкотемпературных испытаний растяжением образцов из стали в различных состояниях. Показано, что характеристики прочности и пластичности стали, подвергнутой ЭВП, при низких температурах испытания (213 К) имеют более высокие значения, чем при комнатной температуре. Проведено фратографическое исследование механизмов разрушения данной стали в состояниях поставки и после обработки ЭВП при комнатной температуре и температуре испытания 213 К. Во всех рассмотренных случаях механизм разрушения имел вязкий характер с присутствием микроямок и ямок во всех зонах поверхности разрушения.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь; экструзия; винтовое прессование; прочность; пластичность; механизм разрушения; низкая температура; излом; фратография; ямки; трещины.

THE EFFECT OF THE COMBINED IMPACT OF EXTRUSION AND SCREW PRESSING ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND FRACTURE MECHANISM OF LOW CARBON STEELS AT LOW TEMPERATURES

© Afanasiy M. Ivanov¹, Nurguyana D. Kovalenko¹, Georgy I. Raab²

¹ V. P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia; e-mail: nakalykay@mail.ru

² Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia; e-mail: giraab@mail.ru

Submitted July 26, 2016.

The issues of deformation processing of low-carbon steel billets using combined impact of extrusion and screw pressing (ESP) are considered. The results of low-temperature tensile tests of steel samples are presented. It is shown that the characteristics of strength and plasticity (ductility) of steel subjected to ESP at lower test temperatures (213 K) are higher than that at room temperature. A fractographic study of the destruction mechanisms of the steel in as-received condition and after ESP processing at room temperature and at a test temperature of 213 K revealed a ductile (viscous) character of the destruction mechanism with micro pits and pits present in all areas of the fracture surface.

Keywords: low carbon steel; extrusion; screw pressing; strength; ductility; destruction mechanism; low temperature; kink; fractography; pits; cracks.

Как известно, низкие температуры могут оказывать существенное влияние на механические и другие свойства, а также на механизм разрушения металлов и сплавов. Кроме того, изменение

структуры материала посредством различного рода воздействий, например деформационного, влечет за собой изменение свойств, в том числе при низкой температуре.

Актуальность вопроса связана с тем, что к материалам современной техники, эксплуатируемой при низких температурах, предъявляются

* Работа выполнена в рамках научного проекта № III.28.1.1 по программе III.28.1 Сибирского отделения Российской академии наук.

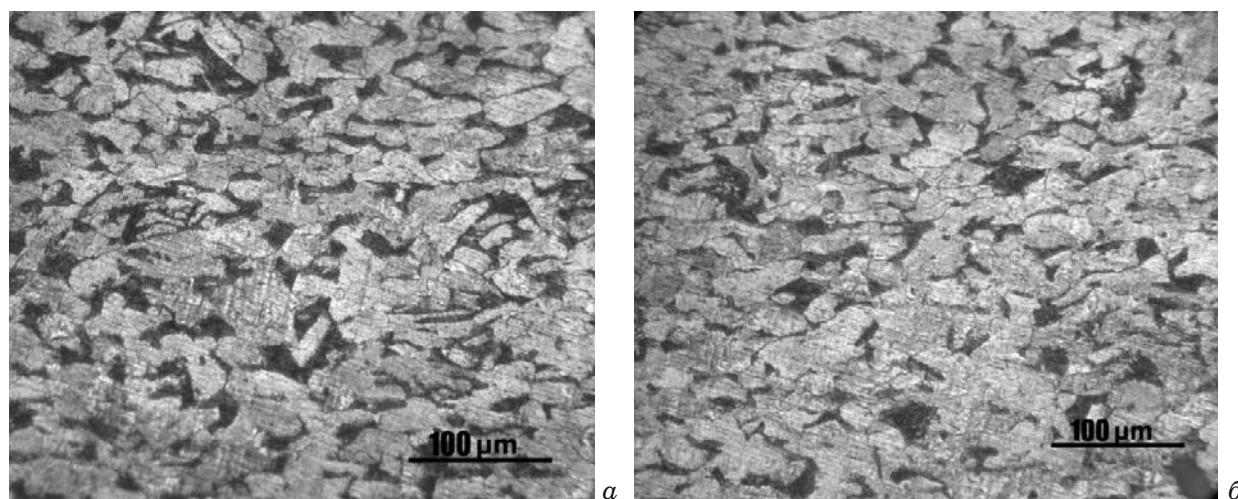


Рис. 1. Микроструктура стали Ст3сп после ЭВП (673 К, один проход): а — на продольной оси; б — на краю винтового профиля

требования: обеспечение достаточной прочности при пластичности и вязкости, исключающих хрупкое разрушение [1].

Перспективные методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [2 – 8 и др.] обеспечивают высокие прочностные характеристики металлических материалов, но при этом падают их пластичность и хладостойкость. Определенные перспективы имеет комбинирование методов ИПД, а также методов ИПД с другими методами обработки, отличающимися по физической сущности, в частности с термообработкой. Комбинирование методов ИПД и термической обработки в определенной степени решает задачу оптимального сочетания высоких характеристик прочности и пластичности сталей [5, 9 и др.]. При последовательном использовании холодного равноканального углового прессования (РКУП) и отжига получена [5] субмикроструктурная (СМК) структура в низкоуглеродистой стали 10Г2ФТ из горячекатаного и закаленного состояний. Показано [9], что сочетание методов РКУП и отжига способствует увеличению прочности и хладостойкости конструкционных сталей. Повышение пределов текучести и прочности со снижением пластичности достигнуто в результате экструзии и винтового прессования объемной заготовки из стали 09Г2С [10].

Цель данной работы — исследование влияния комбинированного воздействия экструзии и винтового прессования на механические свойства и механизм разрушения конструкционной низкоуглеродистой стали Ст3сп в условиях низких температур испытания.

Исследовали низкоуглеродистую конструкционную сталь Ст3сп следующего состава, %: 0,18 С; 0,23 Si; 0,60 Mn; 0,01 Cr; $\leq 0,003$ Ni; 0,01 P; 0,01 S; 0,05 Cu; 0,05 Al, остальное Fe. Химиче-

ский анализ проведен на атомно-эмиссионном спектрометре Foundry-Master фирмы Worldwide Analytical Systems AG (WAS AG).

Комбинированному воздействию ЭВП подвергали заготовки $\varnothing 12 \times 40$ мм из стали Ст3сп, используя гидравлический пресс ПСУ-125 с максимальным усилием 1250 кН [9]. Предварительно прогретую в муфельной печи до температуры 673 К заготовку помещали в технологическую оснастку, нагретую до 673 К с помощью накидной печи. После выполнения ЭВП в один проход получали профили из стали Ст3сп. Из средней части профилей изготавливали образцы с размерами рабочего участка $\varnothing 3 \times 15$ мм для испытаний одноосным растяжением.

Структуру стали Ст3сп анализировали с помощью оптической микроскопии «Neophot-32». Микроструктуру стали исследовали на продольном сечении заготовки, при этом выбирали участки на продольной оси и на краю винтового профиля. Образцы испытывали при комнатной температуре и температуре 213 К на испытательной машине UTS-20k при постоянной скорости нагружения, равной $\approx 3,33 \cdot 10^{-5}$ м/с. Изломы образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе HITACHI TM3030 в режиме вторичных электронов.

Сталь Ст3сп — ферритно-перлитная, средний размер зерна d в исходном состоянии — 11,52 мкм. Ее микроструктура после ЭВП в один проход при 673 К представлена на рис. 1. После ЭВП на продольной оси заготовки размер $d = 9,9$ мкм, а на краю винтового профиля — 7,3 мкм. Различие в размерах зерен объясняется тем, что при ЭВП на удаленном от оси заготовки участке степень деформации больше.

В исходном состоянии стали Ст3сп при комнатной температуре испытаний предел теку-

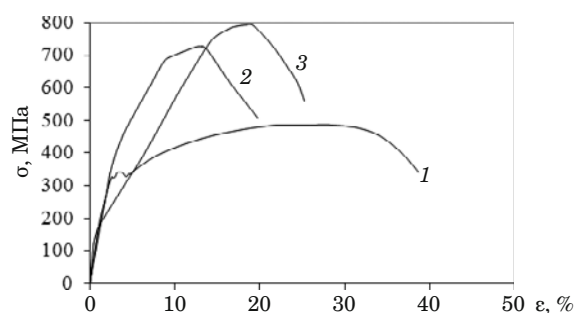


Рис. 2. Диаграммы деформирования низкоуглеродистой стали СтЗсп: 1 — состояние поставки, температура испытания $T_{\text{исп}} = 293 \text{ K}$; 2 — после ЭВП в один проход при 673 K, $T_{\text{исп}} = 293 \text{ K}$; 3 — после ЭВП в один проход при 673 K, $T_{\text{исп}} = 213 \text{ K}$

части $\sigma_t = 333 \text{ МПа}$ и предел прочности $\sigma_b = 485 \text{ МПа}$. После воздействия ЭВП эти же характеристики составили 660 и 731 МПа соответственно. Предел текучести повысился почти в два раза, а предел прочности — в полтора. Повышение прочности СтЗсп связано с измельчением структуры материала. С понижением температуры испытания до 213 K наблюдался некоторый рост прочностных характеристик стали СтЗсп, упрочненной ЭВП.

Анализ условных кривых деформирования образцов из стали СтЗсп в различных состояниях и при разных температурах испытания (рис. 2) показал следующее.

Такие характеристики, как предел прочности при растяжении, разрушающее напряжение, равномерное удлинение, предел текучести и полное

удлинение стали, обработанной ЭВП, при температуре испытания 213 K (кривая 3) выше, чем при комнатной температуре (кривая 2).

Фрактографические исследования изломов образцов из стали СтЗсп в состоянии поставки и после обработки ЭВП, разрушенных при температурах 293 и 213 K, показали следующее. Для образцов из стали СтЗсп в исходном состоянии [11] изломы волокнистой и периферийной частей поверхности сформированы по механизму вязкого разрушения, который определяется образованием ямок путем слияния микропор.

Проведено сравнение изломов образцов из СтЗсп, упрочненных ЭВП и разрушенных при температурах 293 и 213 K.

Разрушение образца из СтЗсп (ЭВП в один проход при 673 K) при температуре испытания 293 K. Вязкое разрушение образца произошло при значительной утяжке с образованием губ среза (рис. 3, а). Излом образца «чашечный», неровный, матовый.

Центральная волокнистая зона (образования и развития трещины) составляет примерно 55 % от общей площади поверхности разрушения. Волокнистая зона характеризуется наличием характерных ямок с гребнями, образованных путем слияния микропор (рис. 3, б, в). Видны следы пластической деформации в виде тонких волнистых линий, которые предшествовали росту ямок. Размеры ямок — 0,2 – 12 мкм, при этом преобладают микроямки. В ямках включения не выявлены. Видны вереницы микроямок,

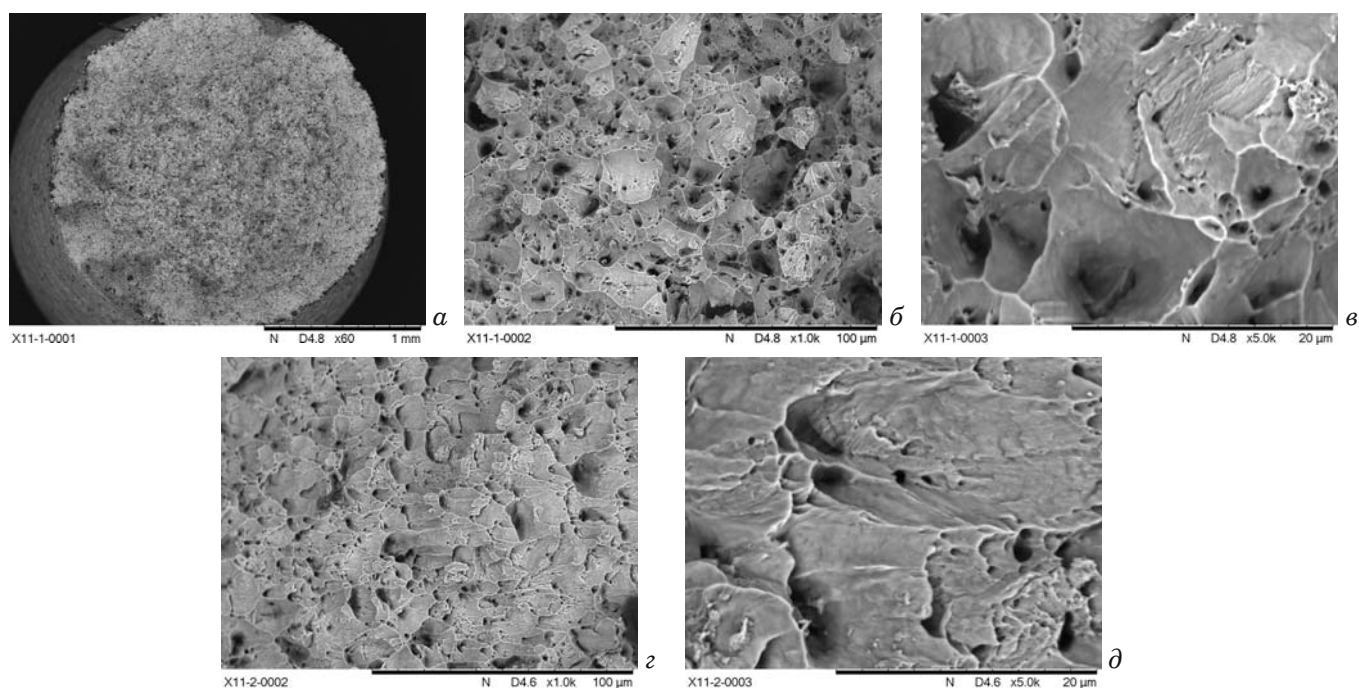


Рис. 3. Макро- и микрорельеф излома образца из стали СтЗсп, подвергнутого ЭВП в один проход при 673 K и разрушенного при 293 K: а — общий вид; б, в — волокнистая зона 1; г, д — зона среза 2

следы скольжения материала при росте ямок и микротрещины, образованные слиянием ямок (рис. 3, б).

Излом в зоне среза, образовавшейся от действия касательных напряжений, характеризуется вытянутыми ямками сдвига (рис. 3, г, д).

Таким образом, излом шейки при разрушении образца стали СтЗсп при 293 К в случае ЭВП в один проход при 673 К также сформирован по механизму вязкого разрушения, как и излом исходного материала.

Разрушение образца из СтЗсп (ЭВП в один проход при 673 К) при температуре испытания 213 К. Излом образца из СтЗсп, упрочненного воздействием ЭВП в один проход при температуре 673 К и разрушенного при 213 К, отличается от излома аналогичного образца, полученного при комнатной температуре. Такой излом, можно условно разделить на три основные зоны: центральную, промежуточную и периферийную (рис. 4, а).

Площадь центральной волокнистой зоны значительно уменьшилась по сравнению с аналогичной зоной образца, испытанного при комнатной температуре. Однако качественно эти области близки. Волокнистая зона также характеризуется образованием ямок путем слияния микропор (рис. 4, б, в). Размеры микроямок и ямок лежат в пределах $\sim 0,2 - 16$ мкм. Здесь также видны вереницы микроямок и микротрещины, образованные слиянием ямок (рис. 4, б).

Несмотря на вязкий характер разрушения промежуточная зона с ямочным рельефом испещрена вторичными трещинами длиной до ~ 130 мкм, преимущественная ориентация которых радиальная. По мере приближения к периферийной зоне длина этих трещин увеличивается. Радиальные трещины направлены от центральной волокнистой зоны к боковым скосам. Видны типичные для однократного растяжения ямки различных размеров и рассредоточенные глубокие вторичные трещины (рис. 4, г).

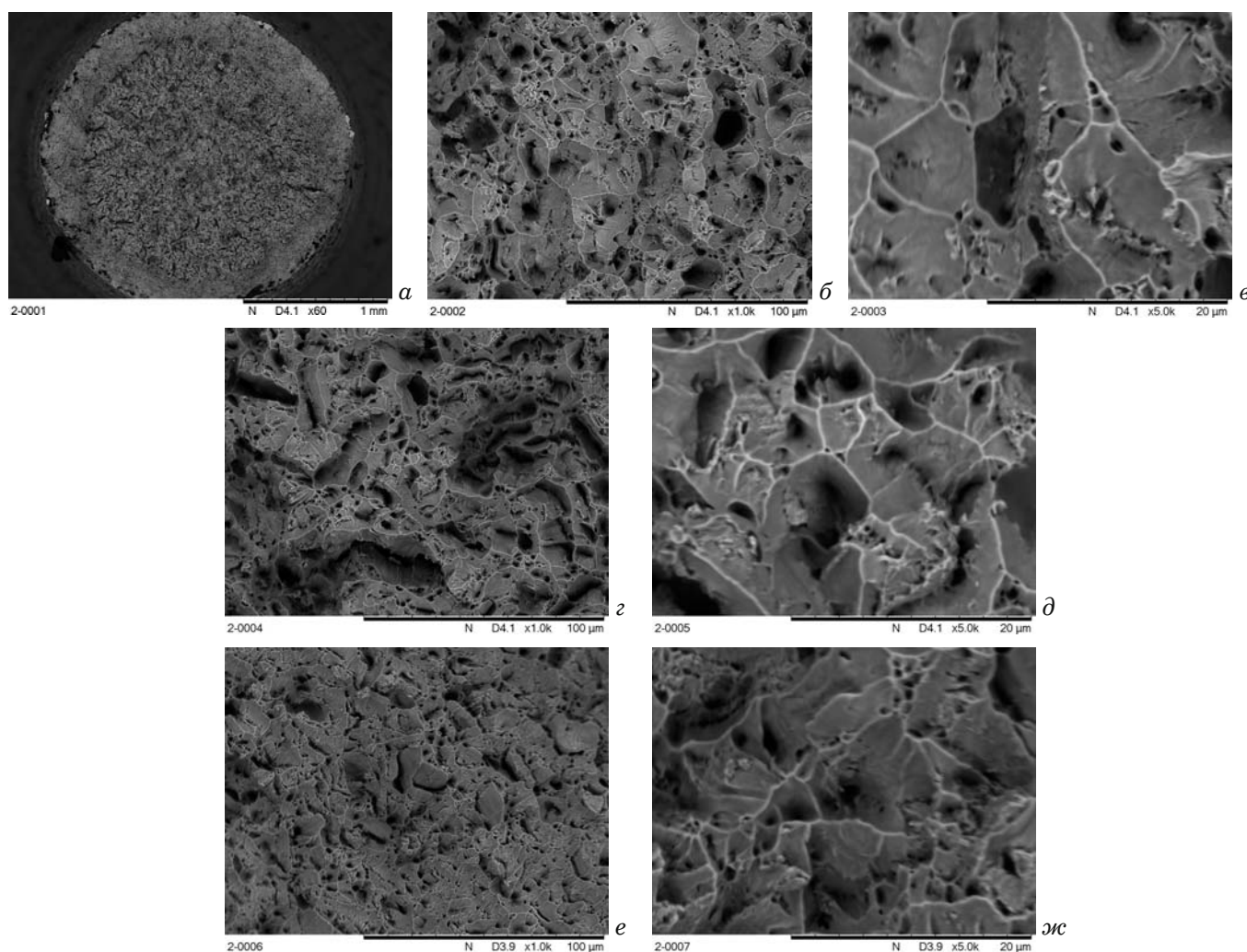


Рис. 4. Макро- и микрорельеф излома образца из стали СтЗсп, подвергнутого ЭВП в один проход при 673 К и разрушенного при 213 К: а — общий вид; б, в — волокнистая зона 1; г, д — промежуточная зона 2; е, жс — зона среза 3

В периферийной зоне ямки среза вытянуты меньше, чем в подобной зоне излома, полученного при комнатной температуре. В этой зоне присутствуют также микротрещины длиной до ~15 мкм.

Следует отметить, что микроямки присутствуют во всех зонах при всех рассмотренных состояниях материала. В случае разрушения обработанных ЭВП образцов при низкой температуре в изломе обнаружены радиальные трещины.

Таким образом, обработка низкоуглеродистой стали СтЗсп комбинированным воздействием экструзией и винтовым прессованием позволила повысить прочность материала в 1,5 – 2 раза. Характеристики прочности и пластичности стали СтЗсп, подвергнутой ЭВП, при низкой температуре испытаний (213 К) имеют более высокие значения, чем при комнатной температуре.

Фрактографические исследования изломов показали, что механизм разрушения образцов при комнатной и низкой температурах во всех рассмотренных состояниях (состояние поставки, после ЭВП) стали СтЗсп носит вязкий характер с присутствием микроямок и ямок во всех зонах поверхности разрушения.

Установлено влияние температуры испытания на характер разрушения образцов из стали СтЗсп, подвергнутых деформационной обработке посредством ЭВП. Изломы таких образцов при низкотемпературных (213 К) испытаниях несмотря на вязкий характер разрушения содержат многочисленные вторичные радиальные трещины в промежутке между центральной волокнистой зоной и зоной среза на поверхности разрушения. На изломах образцов видны ямки различных размеров, типичные для однократного растяжения, и рассредоточенные глубокие вторичные трещины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев Ю. П. Хладостойкие стали и сплавы: Учебник для вузов. — СПб.: Химиздат, 2005. — 480 с.
2. Сегал В. М., Резников В. И., Копылов В. И., Павлик Д. А., Мальшев В. Ф. Процессы пластического структурообразования металлов. — Минск: Навука і тэхніка. 1994. — 231 с.
3. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
4. Zhu Y. T., Jiang H., Huang J., Lowe T. C. A new route to bulk nanostructured metals / Metallurgical and Materials Transactions A. 2001. Vol. 32. P. 1559 – 1562.
5. Сэстри Ш. М. Л., Добаткин С. В., Сидорова С. В. Формирование субмикроструктурной структуры в стали 10Г2ФТ при холодном равноканальном угловом прессовании и последующем нагреве / Металлы. 2004. № 2. С. 28 – 35.

6. Лотков А. И., Гришков В. Н., Дударев Е. Ф., Гирсова Н. В., Табаченко А. Н. Формирование ультрамелкозернистого состояния, мартенситные превращения и неупругие свойства никелида титана после «abc»-прессования / Вопросы материаловедения. 2008. № 1(53). С. 161 – 165.
7. Li L., Virta J. Ultrahigh strength steel wires processed by severe plastic deformation for ultrafine grained microstructure / Materials Science and Technology. 2011. Vol. 27. N 5. P. 845 – 862.
8. Maier G. G., Astafurova E. G., Maier H. J., et al. Annealing behavior of ultrafine grained structure in low-carbon steel produced by equal channel angular pressing / Materials Science and Engineering A — Structural Materials Properties Microstructure and Processing. 2013. Vol. 581. N 1. P. 104 – 107.
9. Иванов А. М., Сыромятникова А. С., Петрова Н. Д. Упрочнение интенсивной пластической деформацией и разрушение конструкционной стали / Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. № 3. С. 39 – 42.
10. Иванов А. М., Петрова Н. Д., Лепов В. В. Влияние экструзии и винтового прессования на структуру и механические свойства низколегированной стали / Наука и образование. 2015. № 4(80). С. 87 – 90.
11. Коваленко Н. Д., Иванов А. М. Механические свойства и механизм разрушения экструдированной низкоуглеродистой стали при низкой температуре / Актуальные проблемы в машиностроении. 2016. № 3. С. 424 – 428.

REFERENCES

1. Solntsev Yu. P. Cold-resistant steels and alloys: Textbook for universities. — St. Petersburg: Khimizdat, 2005. — 480 p. [in Russian].
2. Segal V. M., Reznikov V. I., Kopylov V. I., Pavlik D. A., Malyshev V. F. Processes of plastic structuring of metals. — Minsk: Navuka i tekhnika. 1994. — 231 p. [in Russian].
3. Valiev R. Z., Aleksandrov I. V. Nanostructured materials obtained by severe plastic deformation. — Moscow: Logos, 2000. — 272 p. [in Russian].
4. Zhu Y. T., Jiang H., Huang J., Lowe T. C. A new route to bulk nanostructured metals / Metallurgical and Materials Transactions A. 2001. Vol. 32. P. 1559 – 1562.
5. Séstri Sh. M. L., Dobatkin S. V., Sidorova S. V. Formation submicrocrystalline structure in steel 10G2FT at cold equal-channel angular pressing and subsequent heating / Metally. 2004. N 2. P. 28 – 35 [in Russian].
6. Lotkov A. I., Grishkov V. N., Dudarev E. F., Girsova N. V., Tabachenko A. N. Formation of ultrafine state, martensitic transformations and inelastic properties of NiTi after the «abc»-pressing / Vopr. Materialoved. 2008. N 1(53). P. 161 – 165 [in Russian].
7. Li L., Virta J. Ultrahigh strength steel wires processed by severe plastic deformation for ultrafine grained microstructure / Materials Science and Technology. 2011. Vol. 27. N 5. P. 845 – 862.
8. Maier G. G., Astafurova E. G., Maier H. J., et al. Annealing behavior of ultrafine grained structure in low-carbon steel produced by equal channel angular pressing / Materials Science and Engineering A — Structural Materials Properties Microstructure and Processing. 2013. Vol. 581. N 1. P. 104 – 107.
9. Ivanov A. M., Syromyatnikova A. S., Petrova N. D. Hardening of severe plastic deformation and fracture of structural steel reinforcing / Uprochn. Tekhnol. Pokryt. 2012. N 3. P. 39 – 42 [in Russian].
10. Ivanov A. M., Petrova N. D., Lepov V. V. Influence of screw extrusion and pressing on the structure and mechanical properties of low-alloy steel / Nauka Obrazov. 2015. N 4(80). P. 87 – 90.
11. Kovalenko N. D., Ivanov A. M. Mechanical properties and fracture mechanism of extruded low-carbon steel at low temperatures / Aktual'n. Probl. Mashinost. 2016. N 3. P. 424 – 428 [in Russian].

Математические методы исследования

Mathematical methods of research

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-71-84

УДК (UDC) 519.234+519.237.8:620.165.29

НЕПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ КЛАССИФИКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ХАРАКТЕРИСТИК ИСПЫТАНИЙ НА ГЕРМЕТИЧНОСТЬ

© Сергей Артурович Бушин

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова, Москва, Россия;
e-mail: vnii4@vniia.ru, 2009-01-07@mail.ru*Статья поступила 13 сентября 2017 г.*

Рассмотрены проблемы правильного и эффективного выбора методов и средств при проведении контроля герметичности проникающими веществами (газами) на базе определенных критериев. На основе методов математической статистики в рамках проведенных автором теоретических исследований осуществлен классификационный анализ основных характеристик методов и способов испытаний на герметичность, целью которого являлось обозначение приоритетов последних на основе действующего ГОСТ Р 51780–2001. Другими словами, предпринята попытка поиска и выявления эффективных путей упорядочивания классификационной структуры из основных характеристик методов и средств испытаний на герметичность, необходимой для исследователя, при их выборе в процессе подготовки к данным испытаниям. Отчасти это связано с отсутствием в указанном стандарте четких рекомендаций относительно степени значимости данных характеристик для решения задачи контроля герметичности применительно к реальным условиям и возможностям ее реализации. Методика исследований базируется на предложенном непараметрическом алгоритме, который включает проведение классификации данных характеристик, основанной на парной кластеризации. Для эффективного решения задачи непараметрического анализа в работе использован метод экспертных оценок. Предложены решения в области многомерного анализа, относящиеся к задаче обратного сведения множества характеристик к небольшому ряду из групп, формируемых по обобщающим признакам, с использованием дискриминантного анализа на основе непараметрических критериев проверки статистически значимых различий. В результате проведенных исследований характеристик, относящихся главным образом к средствам испытаний на герметичность (как наиболее многочисленным в отличие от методов), определена сравнительно высокая апостериорная вероятность отнесения данных классификационных признаков к группам, распределенным по шести кластерам. Оценена возможность внесения в действующий вышеупомянутый стандарт некоторых уточнений в целях его совершенствования.

Ключевые слова: классификационные признаки; кластеризация; непараметрический анализ; ранговый коэффициент корреляции; дендрограмма; Евклидова метрика; дискриминантный анализ.

NON-PARAMETRIC ALGORITHM FOR CONSTRUCTING CLASSIFICATION STRUCTURE OF THE LEAKAGE TEST CHARACTERISTICS

© Sergey A. Bushin

N. L. Dukhov All-Russia Research Institute of Automatics, Moscow, Russia, e-mail: vnii4@vniia.ru, 2009-01-07@mail.ru

Submitted September 13, 2017.

The problems of correct and effective choice of the methods and means used for leakage monitoring by penetrating substances (gases) on the basis of certain criteria are considered. Methods of mathematical statistics are used for classification analysis of the main characteristics of the leakage test methods and approaches in the framework of general theoretical research to prioritize them in compliance with current GOST 51780–2001. In other words, an attempt has been made to search for and identify the effec-

tive ways of ordering the classification structure from the main characteristics of the methods and means of leak testing necessary for the researcher at the preparatory stage of testing. This is partly due to the lack of clear recommendations in this standard regarding the significance of these characteristics for leakage control in real conditions and possibility of its implementation. The procedure rests on the proposed nonparametric algorithm which includes classification of the characteristics based on pairwise clustering. The expert evaluation method is used for effective addressing the problem of nonparametric analysis. Solutions of multivariate analysis are given for the problem of inverse reduction of characteristics to a small number of groups formed on the basis of generalizing features using discriminative analysis on the basis of nonparametric criteria to check statistically significant difference. Comparatively high posterior probability of attributing the classification features to the groups distributed among six clusters is determined as a result of studying characteristics pertaining mainly to the leakage test facilities (as the most numerous ones compared to test methods). We also consider and assess the possibility of introducing some clarifications to refine the current standard.

Keywords: classification features; clusterization; nonparametric analysis; rank correlation coefficient; dendrogram; Euclidean metric; discriminatory analysis.

Вопросы выбора методов и средств контроля герметичности с использованием определенных критериев и способов при формировании оптимального алгоритма для решения прикладной задачи, например, для промышленного применения и/или лабораторно-исследовательских целей, всегда актуальны и нередко сопряжены со значительными временными и материальными затратами. Для координации действий целесообразно обращаться к стандартам и руководящим материалам, упорядочивающим перечни характеристик методов и средств, для решения подобных задач. Одним из таких руководящих документов является ГОСТ Р 51780–2001 (далее — стандарт), в котором подробно представлены методы и средства испытаний на герметичность, а также обозначены порядок и критерии их выбора [1]. Однако в стандарте выявлена некоторая неопределенность: отсутствуют четкие указания (рекомендации), связанные с порядком применения основных характеристик в соответствии со значимостью решаемых задач контроля герметичности в реальных условиях.

В работе на основе кластерного и дискриминантного анализа [2] определены эффективные пути создания упорядоченной по значимости

классификационной структуры из характеристик методов и средств испытаний на герметичность. Необходимость в такой структуре обусловлена, главным образом, неоднозначностью существующих подходов исследователей в решении этих вопросов из-за различных уровней их знаний и квалификации.

Согласно стандарту первым номером в процедуре выбора значится составление перечня обязательных и дополнительных требований, сформированного с учетом приоритетов, номером два — наличие характеристик методов и средств измерения.

Схема выбора критериев, согласно стандарту, построена следующим образом. Методы и средства должны выбираться исходя из их возможности выполнять обязательные и дополнительные требования. Если нет жесткой пороговой привязки нормы на выполнение требований к показателям испытаний на герметичность, критерием выбора становится соотношение цена — качество (стоимость — эффективность). В случае их равенства разработчики предлагают использовать такой критерий, как повышение культуры производства. Когда по какой-либо причине провести однозначный объективный выбор не удастся, необходимо совместно с заказчиком испытаний принять согласованное решение.

В стандарте содержатся восемь характеристик методов (табл. 1) и двадцать четыре характеристики, относящиеся к средствам испытаний на герметичность (табл. 2), являющиеся, по существу, классификационными признаками.

Какой из характеристик отдать предпочтение — порогу чувствительности, диапазону регистрации потоков вещества, стоимости средства испытаний или вероятности обнаружения течи и т. д., — на первый взгляд, понять сложно. Поэтому цель данного исследования — детальный анализ приоритетов характеристик, позволяющий более четко разобраться в иерархической упорядоченности (последовательности) ука-

Таблица 1. Характеристики методов испытаний на герметичность

1	Возможность испытания на суммарную и (или) локальную герметичность
2	Порог чувствительности
3	Диапазон регистрации потоков вещества
4	Применяемые вещества (пробное, балластное, индикаторное, вещество-носитель)
5	Избирательность к применяемым веществам
6	Вредное воздействие на людей, объект испытаний, окружающую среду
7	Границы применимости метода в конкретных условиях испытаний
8	Точность локализации течей

Таблица 2. Характеристики средств испытаний на герметичность

1	Соответствие выбранному методу
2	Порог чувствительности
3	Диапазон регистрации потоков вещества
4	Значение испытательного давления
5	Производительность
6	Стоимость средства испытаний
7	Квалификация и численность обслуживающего персонала
8	Затраты на эксплуатацию
9	Вероятность обнаружения течи
10	Время подготовки к работе
11	Уровень вредных и опасных воздействий на людей, объект испытаний, окружающую среду
12	Вероятность безотказной работы
13	Вид выдаваемой информации
14	Возможность фиксации результатов испытаний
15	Качество обработки полученной информации (простое измерение, прогноз и т. п.)
16	Возможность объединения средств испытаний в информационную систему
17	Границы применимости средства испытаний в конкретных условиях испытаний
18	Место и условия применения средства испытаний (лаборатория, заводские условия, ремонтные работы и т. п.)
19	Вид средства испытаний (стационарное, мобильное, переносное и т. п.)
20	Возможность модернизации
21	Вид конструктивного исполнения, габаритные размеры, форма
22	Условия эксплуатации и хранения
23	Устойчивость к внешним воздействиям
24	Требования к источникам энергии для функционирования

Таблица 3. Результаты экспертных оценок рангов по характеристикам методов испытаний ($n = 8$)

Эксперты ($m = 5$)	1	2	3	4	5	6	7	8
1(АИ)	7	8	6	5	4	3	1	2
2(ЛИА)	8	2	7	1	6	5	4	3
3(СА)	7	8	5,5	2	5,5	4	1	3
4(СС)	3	8	2	6	4	7	1	5
5(СС)	4	8	3	2	5	7	1	6
Сумма рангов, полученных каждым признаком S	29	34	23,5	16	24,5	26	8	19
Отклонение от средней суммы рангов SS	6,5	11,5	1,0	-6,5	2,0	3,5	-14,5	-3,5
Квадрат отклонения	42,25	132,25	1	42,25	4	12,25	210,25	12,25

занных признаков с присвоением им так называемой степени значимости.

В качестве усовершенствования стандарта предложен непараметрический алгоритм [3], который включает проведение классификации [4] данных характеристик — морфологических вариативных признаков (статистическая терминология), основанной на парной кластеризации. Для непараметрического анализа использован метод экспертных оценок [5]; с этой целью проведен соответствующий опрос мнений у пяти независимых экспертов (исследователей). В отсутствие беспристрастности, интуиции и независимости суждений получить компетентное мнение

практически невозможно, так же как и невозможно подобрать абсолютно одинаковых экспертов. Поэтому при анализе результатов экспертизы для оценки их общности суждений оценивали ранговый коэффициент корреляции [6], по величине которого судили о том, согласованы ли мнения экспертов из-за случайных совпадений или это статистически значимое совпадение.

В табл. 3 и 4 приведены данные, которые характеризуют ранги (рейтинги), выставленные независимыми экспертами. Средние суммы рангов S_1 и S_2 соответственно составляют:

$$S_1 = \frac{29 + 34 + 23,5 + 16 + 24,5 + 26 + 8 + 19}{8} = 22,5;$$

$$S_2 = \frac{98 + 111,5 + 92,5 + 66 + 106 + 100 + 70 + 74}{24} + \\ + \frac{81 + 79,5 + 90,5 + 74,5 + 52,5 + 64,5 + 50 + 61}{24} + \\ + \frac{22 + 49,5 + 39,5 + 27 + 45 + 17 + 14 + 14}{24} = 1499,5.$$

Отклонения от средних сумм: $SS_1 = 456,5$; $SS_2 = 20561,74$.

Подставив значения SS_1 и SS_2 в формулу оценки степени согласованности W_i , получим:

$$W_1 = \frac{12SS_1}{m^2(n_1^3 - n_1)} = \frac{12 \cdot 456,5}{25(512 - 8)} = 0,4348;$$

$$W_2 = \frac{12SS_2}{m^2(n_2^3 - n_2)} = \frac{12 \cdot 20561,74}{25(13824 - 24)} = 0,7152.$$

Видно, что эксперты, выставившие оценки, согласованы друг с другом, при этом в первом случае степень согласованности средняя ($W = 0,3 - 0,7$), а во втором случае — сильная ($W >$

$> 0,7$) [7]. На рис. 1 представлены диаграммы размаха для независимых переменных методов и средств испытаний на герметичность. На этих диаграммах центральная точка или линия указывает на положение центральной области (т. е. на среднее или медиану), прямоугольник — на характер изменчивости вокруг центрального положения (квартили, стандартные ошибки или стандартные отклонения), отрезки вокруг прямоугольников — на диапазон значений переменной (медиана, 25 – 75 %, минимум — максимум).

Интересно было выяснить, какой из уровней качественных признаков, обозначенных в стандарте, имеющих отношение к характеристикам методов и средств, наиболее значим для эксперта (исследователя). С этой целью определяли, насколько среднегрупповой профиль коррелирует с эталонным профилем.

В табл. 5, 6 представлены средние оценки рангов, полученные для каждого из качеств среднегруппового профиля (по восьми и 24 характеристикам методов и средств испытаний соответственно), из значений экспертных оценок и вы-

Таблица 4. Результаты экспертных оценок рангов по характеристикам средств испытаний ($n = 24$)

Метод испытаний	Эксперты ($m = 5$)					Сумма рангов, полученных каждым признаком S	Отклонение от средней суммы рангов SS	Квадрат отклонения
	1(АИ)	2(ЛИА)	3(СА)	4(СС)	5(СС)			
1	21,5	22	22,5	11	21	98	35,5	1261,7
2	21,5	22	24	20	24	111,5	49,0	2403,0
3	21,5	22	20	9	20	92,5	30,0	901,3
4	12	22	16	12	4	66	3,5	12,4
5	21,5	22	21	19	22,5	106	43,5	1894,1
6	17	17,5	19	24	22,5	100	37,5	1407,8
7	13,5	8,5	15	17	16	70	7,5	56,6
8	13,5	8,5	12	22	18	74	11,5	132,7
9	21	17,5	22,5	15	5	81	18,5	343,0
10	21,5	15	18	10	15	79,5	17,0	289,7
11	17	17,5	14	23	19	90,5	28,0	785,2
12	17	17,5	17	14	9	74,5	12,0	144,5
13	11	13	7,5	8	13	52,5	-10,0	99,6
14	9	13	7,5	21	14	64,5	2,0	4,1
15	9	13	13	3	12	50	-12,5	155,7
16	15	5	6	18	17	61	-1,5	2,2
17	1	6	5	2	8	22	-40,5	1638,6
18	9	7	10,5	16	7	49,5	-13,0	168,5
19	7	10	10,5	1	11	39,5	-23,0	528,0
20	2	4	4	7	10	27	-35,5	1258,8
21	6	11	9	13	6	45	-17,5	305,5
22	5	3	3	5	1	17	-45,5	2068,4
23	4	2	2	4	2	14	-48,5	2350,2
24	3	1	1	6	3	14	-48,5	2350,2

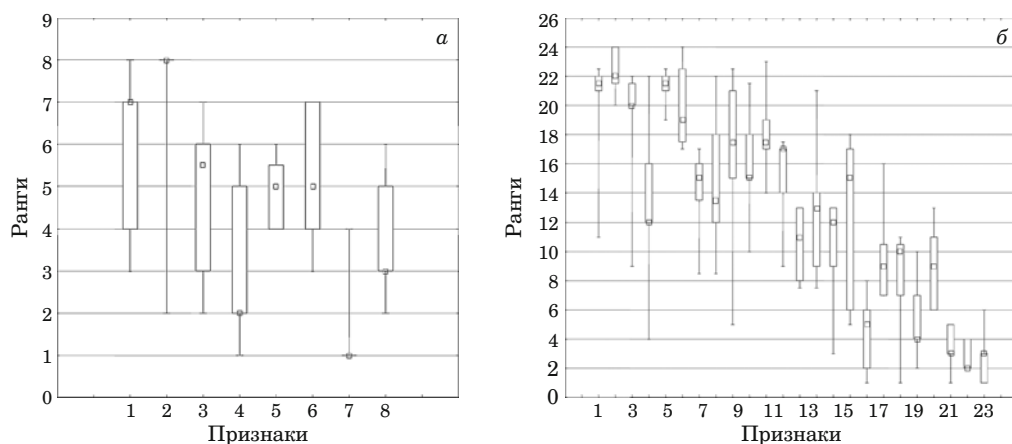


Рис. 1. Диаграммы размаха для независимых переменных методов (а) и средств испытаний (б) на герметичность: □ — медиана, □ — 25 – 75 %; ⊥ мин. – макс

борки рангов «идеального ряда», построенного на основе предложенного разработчиками стандарта: качества перечислены в последовательности, отражающей эталонный профиль. Кроме того, в табл. 5, 6 приведены расчетные значения разности рангов (d) и их квадратов (d^2) для определения рангового коэффициента r_s корреляции Спирмена между среднегрупповым и эталонным профилями.

Отметим, что ранжирование в данном случае проведено таким образом, что меньшему по значимости признаку присвоено низшее значение ранга.

Как принято в математической статистике, при проведении непараметрического анализа сформулированы две гипотезы: H_0 — корреляция между среднегрупповым профилем, построенным по оценкам экспертов, и эталонным профилем не отличается от нуля; H_1 — данная корреляция статистически значимо отличается от нуля.

Для расчета эмпирического коэффициента r_s , в отсутствие одинаковых рангов в группах использована формула

$$r_s = 1 - \frac{6}{N(N^2 - 1)} \sum d^2.$$

В рассматриваемом случае

$$r_{сэм} = 1 - \frac{6 \cdot 23,46}{8 \cdot (8^2 - 1)} = 1 - \frac{140,76}{504} = 0,7207 —$$

для показателей из табл. 5,

$$r_{сэм} = 1 - \frac{6 \cdot 207,82}{24(24^2 - 1)} = 1 - \frac{1246,92}{13\,800} = 0,9096 —$$

для показателей из табл. 6 (см. рис. 2, а, б соответственно).

По табл. XVI Приложения 1 из работы [8] определены критические значения r_s выборочного

Таблица 5. Средние групповые оценки рангов экспертов и «эталонного ряда» (стандарт) по восьми характеристикам методов испытаний на герметичность

Характеристики методов испытаний на герметичность ($N = 8$)	Усредненные групповые оценки рангов экспертов	«Эталонный ряд» (стандарт)	Разности рангов d	Сумма квадратов разностей рангов d^2
1. Возможность испытания на суммарную и (или) локальную герметичность	5,8	8	-2,2	4,84
2. Порог чувствительности	6,8	7	-0,2	0,04
3. Диапазон регистрации потоков вещества	4,7	6	-1,3	1,69
4. Применяемые вещества (пробное, балластное, индикаторное, вещество-носитель)	3,2	5	-1,8	3,24
5. Избирательность к применяемым веществам	4,9	4	0,9	0,81
6. Вредное воздействие на людей, объект испытаний, окружающую среду	5,2	3	2,2	4,84
7. Границы применимости метода в конкретных условиях испытаний	1,6	2	-0,4	0,16
8. Точность локализации течей	3,8	1	2,8	7,84
Сумма	36	36	0	23,46

коэффициента корреляции рангов (рис. 2). При $N = 8$ —

$$r_{\text{скр}} = \begin{cases} 0,72 (p \leq 0,05), \\ 0,88 (p \leq 0,01), \end{cases} \quad r_{\text{сэм}} > r_{\text{скр}} (p \leq 0,05);$$

при $N = 24$ —

$$r_{\text{скр}} = \begin{cases} 0,41 (p \leq 0,05), \\ 0,52 (p \leq 0,01), \end{cases} \quad r_{\text{сэм}} > r_{\text{скр}} (p \leq 0,01).$$

Для случая характеристик методов из табл. 1 гипотеза H_0 отвергается, а H_1 принимается — коэффициент корреляции практически совпал с границей зоны значимости на уровне $p \leq 0,05$. Для данных табл. 2 также гипотеза H_0 отвергается

и принимается гипотеза H_1 об отличии коэффициента корреляции от нуля со значимостью $p \leq 0,01$, которая является положительной. Интерпретация полученного результата такова. Из табл. 5 и 6 видно, что по сравнению со стандартом мнения экспертов имеют более низкий ранг по шкалам возможности испытания на суммарную и локальную герметичность и применяемых веществ из характеристик методов, а также соответствия выбранному методу и испытательного давления из числа качественных признаков, относящихся к средствам испытаний. При этом более высокие ранги мнения экспертов имеются по шкалам точности локализации и уровня вредных и опасных воздействий на людей и объект испытаний для характеристик методов и уровня

Таблица 6. Средние групповые оценки экспертов и «эталонного ряда» (стандарт) по 24 характеристикам средств испытаний на герметичность

Характеристики средств испытаний на герметичность ($N = 24$)	Усредненные групповые оценки рангов экспертов	«Эталонный ряд» (стандарт)	Разности рангов d	Сумма квадратов разностей рангов d^2
1. Соответствие выбранному методу	19,6	24	−4,4	19,36
2. Порог чувствительности	22,3	23	−0,7	0,49
3. Диапазон регистрации потоков вещества	18,5	22	−3,5	12,25
4. Значение испытательного давления	13,2	21	−7,8	60,84
5. Производительность	21,2	20	1,2	1,44
6. Стоимость средства испытаний	20	19	1	1
7. Квалификация и численность обслуживающего персонала	14	18	−4	16
8. Затраты на эксплуатацию	14,8	17	−2,2	4,84
9. Вероятность необнаружения течи	16,3	16	0,3	0,09
10. Время подготовки к работе	15,9	15	0,9	0,81
11. Уровень вредных и опасных воздействий на людей, объект испытаний, окружающую среду	18,1	14	4,1	16,81
12. Вероятность безотказной работы	14,9	13	1,9	3,61
13. Вид выдаваемой информации	10,5	12	−1,5	2,25
14. Возможность фиксации результатов испытаний	12,9	11	1,9	3,61
15. Качество обработки полученной информации (простое измерение, прогноз и т. п.)	10	10	0	0
16. Возможность объединения средств испытаний в информационную систему	12,2	9	3,2	10,24
17. Границы применимости средства испытаний в конкретных условиях испытаний	4,4	8	−3,6	12,96
18. Место и условия применения средства испытаний (лаборатория, заводские условия, ремонтные работы и т. п.)	9,9	7	2,9	8,41
19. Вид средства испытаний (стационарное, мобильное, переносное и т. п.)	7,9	6	1,9	3,61
20. Возможность модернизации	5,4	5	0,4	0,16
21. Вид конструктивного исполнения, габаритные размеры, формы	9	4	5	25
22. Условия эксплуатации и хранения	3,4	3	0,4	0,16
23. Устойчивость к внешним воздействиям	2,8	2	0,8	0,64
24. Требования к источникам энергии для функционирования	2,8	1	1,8	3,24
Сумма	300	300	0	207,82

вредных и опасных воздействий на людей и возможности объединения средств испытаний в информационную систему для признаков, относящихся к средствам испытаний. Этими расхождениями в основном и объясняется некоторое снижение полученных $r_{сэм}$ [8].

Однако возникает вопрос, можно ли переносить результаты тестовой выборки на генеральную совокупность, т. е. является ли она представительной (репрезентативной)? Любой исследователь в своей работе сначала устанавливает подгруппу внутри генеральной совокупности, подробно изучает ее, а затем, если это позволяют результаты статистического анализа, распространяет свои выводы на всю генеральную совокупность. В этой связи наиболее важным является вопрос о приемлемом объеме выборки.

Одни методы требуют большого числа испытуемых в выборке, другие могут применяться при относительно малом их количестве. Например, некоторые непараметрические критерии различий используются при сравнении групп численностью в 5 – 7 человек, а факторный анализ наиболее адекватен, если объем выборки составит около 100 человек [9]. Оптимальная численность группы участников находится эмпирическим путем: наиболее продуктивными признаются группы в 10 – 15 человек [10]. Однако если речь заходит о решении вопроса о приемлемости объема выборки, то, строго говоря, исследователю требуется, «увязать» его с вопросом о необходимом уровне точности результата (Δ_p), гарантируемого с некоторой заранее заданной доверительной вероятностью (P). Оценку требуемого объема выборки n для оценки исследуемого признака в генеральной совокупности можно получить расчетным путем, задавшись значениями допустимой ошибки и доверительной вероятности, на основе зависимости [11]

$$n = \frac{Npq t^2}{N\Delta_p^2 + pqt^2}, \quad (1)$$

где N — объем генеральной совокупности; p — доля исследуемого признака в генеральной совокупности; $q = 1 - p$; t — коэффициент соответствия доверительной вероятности P ; Δ_p — допустимая ошибка. Исходя, например, из нормированного нормального распределения при доверительной вероятности $P = 0,95$, получим, что коэффициенту t соответствует значение 1,96. Однако существует некоторая ограниченность: для получения результата по зависимости (1) необходима предварительная информация о доле признака испытуемых, а это как раз то, что исследователю и требуется определить. При этом

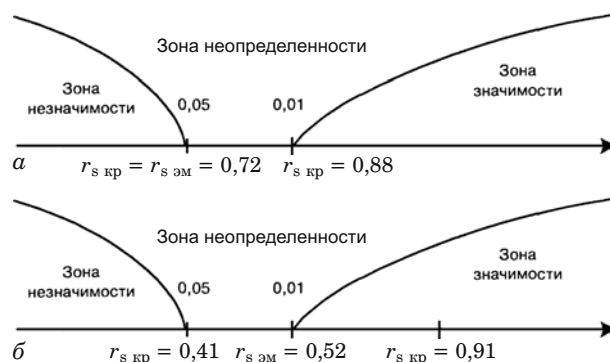


Рис. 2. Разложение эмпирического коэффициента корреляции рангов $r_{сэм}$ по зонам (участкам) на «оси значимости» для характеристик методов (а) и средств (б) испытаний на герметичность

для $p = 0,5$ произведение pq является максимальным, а поэтому n также будет иметь максимальное значение. Подставив в формулу (1) значение $p = 0,5$, получим выражение, которым можно пользоваться при любых долях признака в генеральной совокупности испытуемых, а объем выборки при этом будет получаться с некоторым запасом (при $t = 1,96$ и $P = 0,95$), а именно: при $N = 100$ значение $n = 79$; при $N = 20 - n = 19$, при $N = 5 - n \approx 5$ (4,94) [11].

Несмотря на сравнительно невысокий представительный объем выборки испытуемых полученные результаты имеют достаточно высокую сходимость мнений в установленной последовательности при решении задачи по выбору методов и средств контроля герметичности для испытателя.

Совершенно очевидно, что по мере возрастания количества характеристик качественных признаков все более теряется восприятие результатов. При этом закономерность начинает искусственно маскироваться из-за большого числа недостаточно значимых связей. Поэтому более рациональным для испытателя было бы исключить признаки, являющиеся малозначимыми. Такая задача обратного сведения множества характеристик к небольшому ряду из групп, формируемых по обобщающим признакам, присуща многомерному анализу. Достаточно выразительно отражает черты многомерного анализа в классификации объектов кластерный анализ [12].

Для решения данной задачи использование кластерного анализа наиболее эффективно. В общем случае он предназначен для объединения некоторых объектов в кластеры таким образом, чтобы в один кластер попадали максимально схожие, а объекты различных классов максимально отличались друг от друга. Количественный показатель сходства рассчитывается заданным способом на основании данных, харак-

теризующих объекты. Все кластерные алгоритмы нуждаются в оценках расстояний между кластерами или объектами.

Результаты исследований и их обсуждение

С помощью статистического программного комплекса Statistica 10.0 [13] проведен кластерный анализ для характеристик методов и средств (рис. 3).

Испробовав несколько вариантов числа группировок с использованием агломеративной стратегии, выбрали Евклидову метрику с методом Варда (Уорда), что минимизировало внутрикластерный разброс объектов и позволило получить дендрограмму (дерево объединения кластеров) с глубоко гипертрофированно разделенными кластерами [14].

При построении кластеризации важна проблема выбора числа кластеров. Предполагается, что кластеризация должна выявить естествен-

ные локальные сгущения объектов. Для определения количества классов K применили специальный инструмент из программного пакета Statistica для объединения признаков (объектов) в классы. Для этого использовали точку «излома» и номер шага m , на котором он произошел. В частности, при методе Варда (Уорда) на шкале «Расстояние объединения» признаков средств на рис. 4, б (22 единицы) с номером «Шага» $m = 18$, объединение произошло на существенно большем расстоянии, чем на шаге $(m - 1)$. Количество классов вычисляли по разнице значений n и m , где n — количество признаков в выборке ($n = 24$), откуда получено число классов, равное шести. Количество классов, оцениваемое цифрой 4, при анализе рис. 4, а можно охарактеризовать тем, что на шаге шкалы «Расстояние объединения», равном 4, скачок расстояния произошел более чем на три единицы, в то время как на предыдущих шагах скачки не превышали единицы. Однако четко выраженной направленности

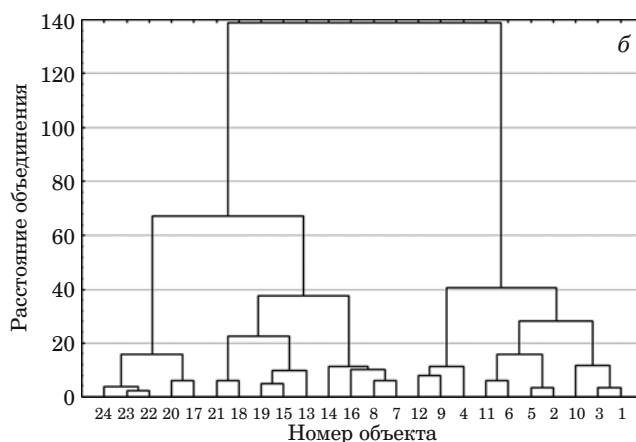
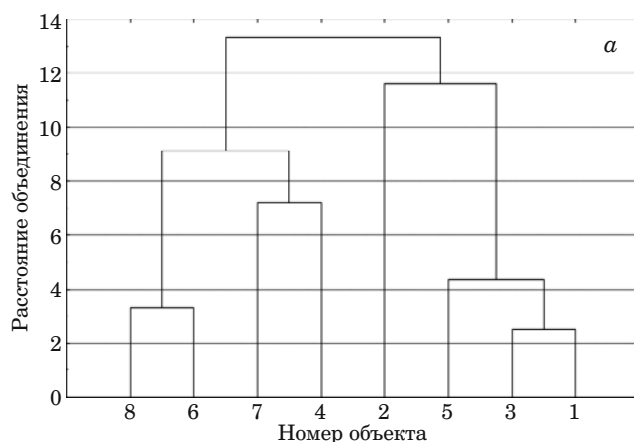


Рис. 3. Дендрограммы классификации характеристик методов испытаний на герметичность на основе Евклидовой метрики и метода Варда (Уорда) с использованием статистического комплекса Statistica 10.0: а и б — для восьми и 24 переменных

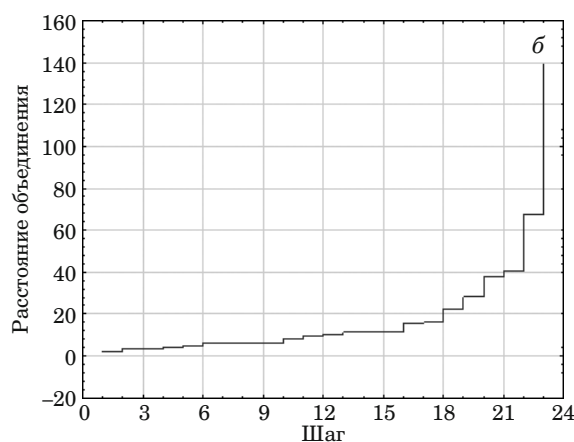
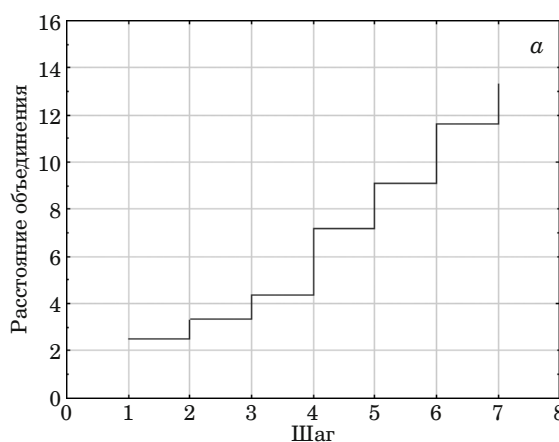


Рис. 4. График объединения признаков-объектов в классы с использованием Евклидовой метрики и метода Варда (Уорда): а и б — методы и средства испытаний на герметичность

на объединение нет, а поэтому выделение в классы характеристик методов может быть оспорено.

Анализ совокупностей из характеристик методов, на усмотрение испытателя, может быть оставлен без внимания с точки зрения необходимости формирования отдельных классов-кластеров. Однако аналогичные допущения не могут быть распространены на группу из характеристик средств испытаний ввиду их сравнительной многочисленности. Из рис. 3 и 4 можно заключить, что по схожести иерархий (признаков групп) классификационной структуры порядка характеристик средств испытаний последние целесообразно разделить на шесть классов (кластеров).

В табл. 7 представлен состав полученных классов, выделенных методом максимизирования расстояния между кластерами.

Из анализа графика (рис. 5), построенного с использованием метода *K*-средних, можно дать следующую интерпретацию полученным классам, начиная с первого.

Сформированный первый кластер (класс) является абсолютным лидером, в его состав вошли четыре признака из характеристик средств контроля: соответствие выбранному методу; порог чувствительности; диапазон регистрации потоков вещества; производительность контроля. По существу все они вошли в первую пятерку признаков, обозначенных в действующем стандарте.

Содержание второго кластера со средними показателями рангов составили следующие четыре признака: вид выдаваемой информации; качество обработки полученной информации (простое измерение, прогноз и т. п.); вид средства испытаний (стационарное, мобильное, перенос-

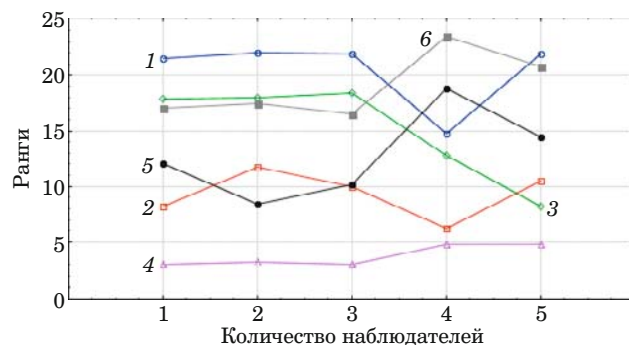


Рис. 5. График средних значений признаков в классах, полученных методом Варда (Уорда): 1 – 6 — кластеры

ное и т. п.); вид конструктивного исполнения, габаритные размеры и форма.

Третий класс, содержащий такие признаки, как значение испытательного давления, вероятность необнаружения течи, время подготовки к работе, вероятность безотказной работы, содержит достаточно высокие ранговые значения, имеющие тенденцию спада из-за мнения 4-го и 5-го экспертов.

Четвертый класс характеризуется самыми низкими уровнями среди всех классов по значимости мнений экспертов и состоит из пяти объектов-признаков: границы применимости средства испытаний в конкретных условиях испытаний; возможность модернизации; условия эксплуатации и хранения; устойчивость к внешним воздействиям; требования к источникам энергии для функционирования.

Характерной особенностью объектов, вошедших в пятый класс, является их удовлетвори-

Таблица 7. Результаты классификационного анализа характеристик средств испытаний на герметичность, сгруппированных в кластеры с применением программного комплекса STATISTICA 10.0

Номер класса	Количество объектов в классе	Состав класса (признаки)
1	4	1 — Соответствие выбранному методу; 2 — Порог чувствительности; 3 — Диапазон регистрации потоков вещества; 5 — Производительность.
2	4	13 — Вид выдаваемой информации; 15 — Качество обработки полученной информации (простое измерение, прогноз и т. п.); 19 — Вид средства испытаний (стационарное, мобильное, переносное и т. п.); 21 — Вид конструктивного исполнения, габаритные размеры, формы.
3	4	4 — Значение испытательного давления; 9 — Вероятность необнаружения течи; 10 — Время подготовки к работе; 12 — Вероятность безотказной работы.
4	5	17 — Границы применимости средства испытаний в конкретных условиях испытаний; 20 — Возможность модернизации; 22 — Условия эксплуатации и хранения; 23 — Устойчивость к внешним воздействиям; 24 — Требования к источникам энергии для функционирования.
5	5	7 — Квалификация и численность обслуживающего персонала; 8 — Затраты на эксплуатацию; 14 — Возможность фиксации результатов испытаний; 16 — Возможность объединения средств испытаний в информационную систему; 18 — Место и условия применения средства испытаний (лаборатория, заводские условия, ремонтные работы и т. п.).
6	2	6 — Стоимость средства испытаний; 11 — Уровень вредных и опасных воздействий на людей, объект испытаний, окружающую среду.

тельная востребованность. В их число вошли: квалификация и численность обслуживающего персонала; затраты на эксплуатацию; возможность фиксации результатов испытаний; возможность объединения средств испытаний в информационную систему; место и условия применения средства испытаний (лаборатория, заводские условия, ремонтные работы и т. п.).

Наиболее малочисленный, но имеющий сравнительно высокие показатели (выше среднего) — шестой кластер, включающий: средства испытаний; уровень вредных и опасных воздействий на людей, объект испытаний, окружающую среду.

Аналогичный кластерный анализ с использованием Евклидовой метрики был проведен с ис-

Таблица 8. Кластерный анализ; файл: Евклид + Дивизивная; таблица расстояний

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(2)	9,605									
(3)	3,35	12,37								
(4)	20,65	24,94	19,37							
(5)	8,276	3,5	10,36	22,59						
(6)	15,78	10,43	17,26	23,44	9,721					
(7)	19,48	20,4	19,16	18,93	18,56	14,2				
(8)	22,42	21,12	22,34	22,37	19,3	12,94	6,164			
(9)	17,22	20,32	17,08	12,39	18,68	20,6	17,96	21,67		
(10)	10,5	16,43	9,11	16,38	14,12	16,99	13,01	17,3	12,32	
(11)	16,9	14,12	17,28	20,11	11,95	6,185	11,84	10,01	18,9	15,38
(12)	15,09	18,83	14,12	8,675	16,36	17,18	12,62	16,35	7,935	8,916
	14,11									
(13)	22,14	27,01	19,96	15,88	24,2	23,47	13,48	16,64	21,43	15,28
	19,38	14,12								
(14)	25,04	25,03	24,28	18,63	22,62	17,28	10,81	8,818	22,59	19,91
	12,51	15,89	13,53							
(15)	21,76	28,15	19,68	15,65	25,86	26,22	16,29	21,15	21,18	15,63
	23,46	15,21	7,762	19,16						
(16)	26,16	26,91	25,16	24,64	24,57	19,91	9,874	8,216	24,93	18,93
	15,95	19,11	14,4	10,97	20,2					
(17)	35,23	40,33	33,22	24,8	37,95	35,81	23,51	26,69	31,9	28
	32,18	26,04	14,84	22,74	14,07	23,15				
(18)	27,61	29,74	26,56	17,12	27,51	23,49	11,17	13,48	20,18	19,51
	19,51	15,12	12,57	10,91	15,66	12,82	17,12			
(19)	26,44	32,67	24,3	19,24	30,36	30,1	18,83	23,36	25,08	19,74
	27,06	19,3	9,327	20,98	4,924	21,05	9,811	16,22		
(20)	34,53	38,45	32,76	25,1	36,09	32,89	20,26	22,51	31,23	27,06
	29,12	25,04	13,72	18,85	15,33	18,57	5,916	13,83	12,01	
(21)	27,81	30,99	26,37	14,56	28,54	25,93	14,95	17,48	21,34	20,69
	21,75	15,44	10,26	12,34	12,85	16,76	13,96	6,801	13,16	12,08
(22)	38,19	42,86	36,17	25,26	40,31	37,91	24,83	27,61	31,04	29,38
	33,57	26,39	17,7	23,71	18,57	23,22	9,327	15,69	15,14	9,798
	13,93									
(23)	39,31	44,04	37,26	27	41,49	39,02	25,84	28,52	32,87	30,61
	34,75	28	18,47	24,7	19,29	23,83	8,602	17,1	15,47	9,22
	15,33	2,236								
(24)	40,04	44,25	38,1	28,02	41,73	38,74	25,56	27,74	33,83	31,44
	34,44	28,73	18,93	23,86	20,45	22,93	9,274	16,71	16,74	8,307
	15,33	4,123	2,828							

пользованием программного пакета STADIA 8.0 со стратегией Варда (Уорда) [14]. Данная стратегия позволяет группировать объекты (переменные) в заданное число кластеров. Полученные результаты имеют определенную общность с кластерами, выделенными с помощью программного комплекса Statistica 10. В этой связи для получения вышеуказанного числа кластеров можно применить дивизивную стратегию динамических сгущений. Результаты используемых стратегий Варда (Уорда) и дивизивной стратегии на основе Евклидовой метрики получили достаточно четкое группирование в кластеры, но при этом несколько отличную классификацию: 1) порядковые номера у кластеров не совпадают, но у кластеров 2, 3, 6 наблюдается полное совпадение с кластерами 1, 3, 4 соответственно; 2) в кластере 4 имеется всего три одинаковых признака из четырех определенных в сравниваемой структуре, а в кластере 5 количество признаков увеличилось ровно на два, ранее не принадлежащих кластеру пять; «пополнение» произошло как раз за счет тех признаков, которые образовывали шестой кластер в комплексе Statistica 10.0; 3) первый кластер пакета STADIA и шестой — из Statistica по-прежнему имеют всего два признака, но совершенно разных.

Обе классификации выделяют четко шесть кластеров. В табл. 8 представлены показатели расстояний.

Ниже представлены кластеры со значением среднего внутрикластерного расстояния, равного 5,638:

- 1 = (18*, 21)
- 2 = (1*, 2, 3, 5)
- 3 = (4, 9, 10, 12*)

- 4 = (13, 15*, 19)
- 5 = (6, 7, 8*, 11, 14, 16)
- 6 = (17, 20, 22, 23*, 24),

где значения со звездочкой — центры групп.

В табл. 9 представлены результаты объединения в классы (кластеры) на основе программного пакета STADIA 8.0 с уровнями значимости (в порядке ранговой упорядоченности).

На рис. 6 представлена одна из проекций кластеров на плоскость $X - Y$ (2D-формат). Как видно, разделение данных на шесть кластеров вполне состоятельно. Отсюда можно заключить, что по схожести иерархий (признаков групп) классификационной структуры порядка и критериев выбора методов и средств (в данном случае средств) характеристики средств целесообразно разделять на шесть классов. Причем порядок расположения кластеров в табл. 7 и 9 не может интерпретироваться как ранжирование (по возрастанию/по убыванию), наиболее важно содержимое построенных «групп», т. е. то, к какой совокупности классов принадлежит тот или иной качественный признак.

Следует отметить, что кластерный анализ не содержит вычислительного механизма проверки гипотезы об адекватности получаемых классификаций. Результаты можно обосновать с использованием метода дискриминантного анализа [14]. Метод дискриминантного анализа предполагает использование функции $f(x) = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots + a_nx_n$ и нахождение на ее основе значений искомых параметров a_i, g_i, x_i и далее самой функции f . При использовании дискриминантного анализа необходимо учитывать его связь с алгоритмами кластерного анализа как наиболее близкими по получаемым результатам.

Таблица 9. Результаты классификационного анализа для характеристик средств испытаний на герметичность, сгруппированных в кластеры с применением программного пакета STADIA 8.0

Номер класса	Количество объектов в классе	Состав класса (признаки)
1	2	18 — Место и условия применения средства испытаний (лаборатория, заводские условия, ремонтные работы и т. п.); 21 — Вид конструктивного исполнения, габаритные размеры, формы.
2	4	1 — Соответствие выбранному методу; 2 — Порог чувствительности; 3 — Диапазон регистрации потоков вещества; 5 — Производительность.
3	4	4 — Значение испытательного давления; 9 — Вероятность необнаружения течи; 10 — Время подготовки к работе; 12 — Вероятность безотказной работы.
4	3	13 — Вид выдаваемой информации; 15 — Качество обработки полученной информации (простое измерение, прогноз и т. п.); 19 — Вид средства испытаний (стационарное, мобильное, переносное и т. п.).
5	6	6 — Стоимость средства испытаний; 7 — Квалификация и численность обслуживающего персонала; 8 — Затраты на эксплуатацию; 11 — Уровень вредных и опасных воздействий на людей, объект испытаний, окружающую среду; 14 — Возможность фиксации результатов испытаний; 16 — Возможность объединения средств испытаний в информационную систему.
6	5	17 — Границы применимости средства испытаний в конкретных условиях испытаний; 20 — Возможность модернизации; 22 — Условия эксплуатации и хранения; 23 — Устойчивость к внешним воздействиям; 24 — Требования к источникам энергии для функционирования.

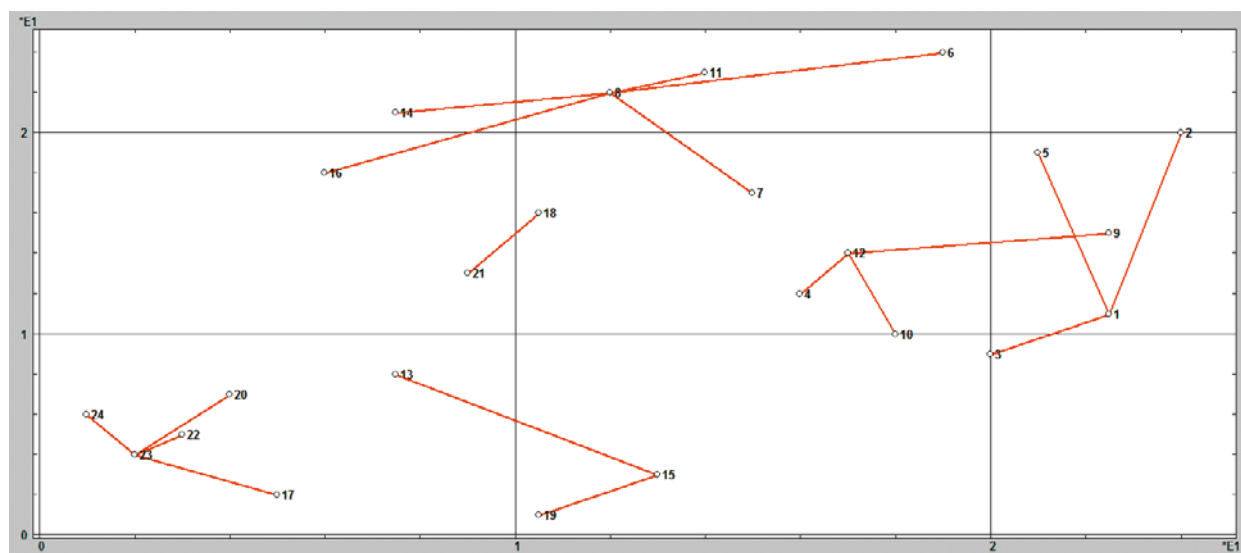


Рис. 6. Проекция шести кластеров на плоскость $X - Y$ (в качестве примера использована плоскость $X3 - Y1$)

Основное его назначение — идентификация и определение однородности групп наблюдаемых объектов и эмпирических данных на основе экспериментальных (эталонных) оценок или выборок [15].

Как показал дискриминантный анализ, предлагаемая классификация — упорядоченность признаков (см. табл. 7) оказалась эффективной ($K = 6$), поскольку определенный уровень значимости равен нулю ($P < 0,05$) для гипотезы о нулевом межкластерном расстоянии D^2 . Причем у всех объектов-признаков из характеристик средств определена сравнительно высокая апостериорная вероятность отнесения к вышеуказанным классам: данный показатель близок к единице. Анализ проводили с использованием программного пакета STADIA 8.0. Результаты представлены ниже.

Дискриминантный анализ. Файл: расстояние Махаланобиса = 244,2, значимость = 0.

Гипотеза 1: <Межкластерное расстояние отличается от нуля>

Класс <— Коэффициенты дискриминантной функции: $a[0], a[1], \dots$ —>

1	-216,8	8,541	10,3	1,475	0,5721	-0,7958
2	-47,21	3,727	4,983	0,6684	0,2046	-0,2704
3	-158,8	7,798	8,878	1,348	0,51	-1,556
4	-4,844	1,054	1,35	0,1963	0,2914	0,04602
5	-54,46	3,751	4,094	0,7196	1,215	-0,04689
6	-144,6	6,405	7,804	1,086	1,368	-0,2997
Объект	Класс	D^2	Значим	Апостеор. вероят.		
1	1	1,208	0,9441	0,9999		
2	1	3,359	0,6449	1		
3	1	3,547	0,6162	0,9995		
4	3	6,478	0,2624	1		

5	1	1,525	0,9102	0,9999
6	6	1,23	0,942	1
7	5	3,634	0,6032	0,9991
8	5	2,005	0,8484	1
9	3	7,187	0,2071	0,9999
10	3	5,504	0,3575	0,9981
11	6	1,23	0,942	1
12	3	1,004	0,9623	0,9999
13	2	5,565	0,3509	0,9992
14	5	6,16	0,291	0,9979
15	2	2,753	0,738	1
16	5	5,864	0,3197	1
17	4	4,066	0,54	1
18	5	6,386	0,2704	0,9934
19	2	4,424	0,4902	1
20	4	3,624	0,6047	1
21	2	6,269	0,2809	0,8742
22	4	3,535	0,6181	1
23	4	1,336	0,9311	1
24	4	2,106	0,8343	1

Аналогичный анализ с заданным количеством кластеров, проведенный посредством того же статистического пакета STADIA 8.0, наиболее эффективно определялся цифрой шесть практически с той же самой группировкой признаков по средствам контроля, но на базе группируемых переменных, получаемых при выполнении программы. Приведем результаты анализа.

Дискриминантный анализ. Файл: расстояние Махаланобиса = 79,76, значимость = $7,632E-6$.

Гипотеза 1: <Межкластерное расстояние отличается от нуля>

Класс <— Коэффициенты дискриминантной функции: $a[0], a[1], \dots$ —>

1	-13,8	0,728	0,4998	0,3097	1,016	-0,01648
2	-66,96	3,136	2,367	-0,132	-0,06268	0,8335
3	-44,82	2,969	1,958	0,2093	0,1297	-0,5066
4	-16,83	1,377	1,376	-0,1554	-0,407	0,6652
5	-35,31	1,496	0,8478	-0,2452	1,277	0,8976
6	-2,069	0,2785	0,2332	-0,06242	0,2768	0,2949
Объект	Класс	D^2	Значим	Апостеор. вероят.		
1	2	1,671	0,8925	0,9998		
2	2	4,094	0,536	1		
3	2	4,487	0,4816	0,9998		
4	3	6,49	0,2614	1		
5	2	2,137	0,83	0,9999		
6	5	6,355	0,2732	0,9998		
7	5	5,338	0,376	0,928		
8	5	2,242	0,8147	0,9994		
9	3	6,346	0,274	1		
10	3	7,941	0,1595	0,5942		
11	5	6,024	0,3039	0,9995		
12	3	0,7324	0,9811	0,9998		
13	4	4,707	0,4526	0,9996		
14	5	5,26	0,3849	0,9828		
15	4	1,091	0,9549	1		
16	5	6,636	0,2492	0,9998		
17	6	4,239	0,5155	0,9964		
18	1	1,081	0,9558	0,999		
19	4	2,105	0,8344	0,9988		
20	6	4,095	0,5358	0,9979		
21	1	1,081	0,9558	0,9928		
22	6	3,187	0,6712	0,9849		
23	6	1,406	0,9236	0,9982		
24	6	1,254	0,9396	0,9981		

Для сравнения результатов можно воспользоваться расстоянием Махаланобиса. Чтобы использовать расстояние Махаланобиса в задаче определения принадлежности заданной точки одному из n -го числа классов, нужно найти матрицы ковариации всех классов на основе известных выборок из каждого класса. После этого необходимо рассчитать данное расстояние от заданной точки до каждого класса и выбрать класс, для которого это расстояние минимально. Использование вероятностной интерпретации равносильно (эквивалентно) выбору класса с помощью метода максимального правдоподобия [16]. При сравнительном анализе двух значений расстояний — 244,2 (Statistica) и 79,76 (STADIA) — становится очевидно, что оптимальная упорядоченность должна соответствовать версии результатов, полученных посредством автоматического

выбора группирующих кодов, сгенерированных программным пакетом STADIA 8.0. Тем не менее выбор всегда остается за испытателем, которому с учетом различного рода обстоятельств и с «привязкой» к конкретным условиям применения придется решать, какую из предложенных последовательностей ему выбрать (см. табл. 7 или табл. 9).

Таким образом, задача классификации и необходимость учета при ее решении ряда признаков и порядка выбора этих признаков тесно связаны с качественным анализом [12]. На основе метода экспертных оценок предпринята попытка классифицировать представленные характеристики, относящиеся, главным образом, к средствам испытаний на герметичность, что позволяет исследователю без серьезных временных (материальных) затрат в выборе данных средств выполнить поставленные перед ним задачи. Предлагаемая новая усовершенствованная классификационная структура, построенная на объединении в группы основных характеристик методов и средств испытаний на герметичность с учетом критериев их выбора, дает возможность сформулировать основные методологические подходы и требования к герметичности, ведущие к повышению качества и эффективности контроля.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р 51780–2001. Контроль неразрушающий. Методы и средства испытаний на герметичность. Порядок и критерии выбора. Госстандарт России. — М.: Изд-во стандартов, 2002. — 4 с.
- Айвазян С. А., Енюков И. С., Мешалкин Л. Д. Прикладная статистика: Исследование зависимостей. Справочное издание. — М.: Финансы и статистика, 1985. — 487 с.
- Штремель М. А., Кудря А. В., Иващенко А. В. Непараметрический дискриминантный анализ в задачах управления качеством / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 53 – 62.
- Лапко А. В., Лапко В. А., Соколов М. И., Ченцов С. В. Непараметрические системы классификации. — Новосибирск: Наука, 2000. — 240 с.
- Орлов А. И. Прикладная статистика: Учебник. — М.: Экзамен, 2004. — 656 с.
- Петров П. К. Математико-статистическая обработка и графическое представление результатов педагогических исследований с использованием информационных технологий: учебное пособие. — Ижевск: Удмуртский университет, 2013. — 179 с.
- Стукач О. В. Программный комплекс STATISTICA в решении задач управления качеством: учебное пособие. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. — 163 с.
- Сидоренко Е. В. Математические методы обработки в психологии. — СПб.: ООО «Речь», 2002. — 350 с.
- Ермолаев О. Ю. Математическая статистика для психологов: Учебник. Изд. 2-е испр. — М.: Флинта, 2003. — 336 с.
- Громова Н. М., Громова Н. И. Основы экономического прогнозирования. Учебное пособие. — М., 2006. — 80 с.
- Буальская А. К., Клейменова Н. А., Горевая М. И. Маркетинговые исследования: Учебное пособие для вузов. — Новосибирск: Сибиринт, 2010. — 404 с.

12. **Дюран Б. и Оделл П.** Кластерный анализ / Пер. с англ. Е. З. Демиденко; под ред. Б. Я. Боярского. — М.: Статистика, 1977. — 128 с.
13. **Боровиков В.** Искусство анализа данных на компьютере: для профессионалов. Изд. 2-е. — СПб.: Питер, 2003. — 688 с.
14. **Кулаичев А. П.** Методы и средства анализа данных в среде Windows STADIA. Изд. 4-е. — М.: Информатика и компьютеры, 2002. — 341 с.
15. **Симчера В. М.** Методы многомерного анализа статистических данных: учебное пособие. — М.: Финансы и статистика, 2008. — 400 с.
16. **Ким Дж.-О., Мьюллер Ч. У., Клекка У. Р. и др.** Факторный, дискриминантный и кластерный анализ / Пер. с англ.; под редакцией И. С. Енюкова. — М.: Финансы и статистика, 1989. — 215 с.

REFERENCES

1. RF State Standard GOST R 51780–2001. Non-destructive testing. Methods and means of leak testing. Order and selection criteria. GOSSTANDART of Russia. — Moscow: Izd. standartov, 2002. — 4 p. [in Russian].
2. **Aivazyan S. A., Enyukov I. S., Meshalkin L. D.** Applied statistics: Research of dependences. Reference book — Moscow: Finansy i statistika, 1985. — 487 p. [in Russian].
3. **Shtremel' M. A., Kudrya A. V., Ivashchenko A. V.** Nonparametric discriminant analysis in quality management tasks / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2006. Vol. 72. N 5. P 53 – 62.
4. **Lapko A. V., Lapko V. A., Sokolov M. I., Chentsov S. V.** Nonparametric classification system. — Novosibirsk: Nauka, 2000. — 240 p. [in Russian].
5. **Orlov A. I.** Applied statistics. Textbook. — Moscow: Ékzamen, 2004. — 656 p. [in Russian].
6. **Petrov P. K.** Mathematico-statistical processing and graphic representation of the results of pedagogical research using information technology: a tutorial. — Izhevsk: Udmurtskii universitet, 2013. — 179 p. [in Russian].
7. **Stukach O. V.** The program complex STATISTICA in the decision of tasks of quality management: a tutorial. — Tomsk: Izd. Tomsk. Politekh. Univ., 2011. — 163 p. [in Russian].
8. **Sidorenko E. V.** Mathematical methods of processing in psychology. — St. Petersburg: JSC "Rech'", 2002. — 350 p. [in Russian].
9. **Ermolaev O. Yu.** Mathematical statistics for psychologists: Textbook. 2nd edition. — Moscow: Flinta, 2003. — 336 p. [in Russian].
10. **Gromova N. M., Gromova N. I.** The foundations of economic forecasting. Tutorial. — Moscow, 2006. — 80 p. [in Russian].
11. **Buyal'skaya A. K., Kleimenova N. A., Gorevaya M. I.** Marketing Research: textbook for universities. — Novosibirsk: Sibprint, 2010. — 404 p. [in Russian].
12. **Durant B., Odell P.** Cluster analysis / E. Z. Demidenko (transl.), B. Ya. Boyarskii (ed.). — Moscow: Statistika, 1977. — 128 p. [Russian translation].
13. **Borovikov V.** The art of data analysis on the computer: for professionals. 2nd edition. — St. Petersburg: Piter, 2003. — 688 p. [in Russian].
14. **Kulaichev A. P.** Methods and tools for data analysis in Windows STADIA. 4th edition. — Moscow: Informatika i komp'yutery, 2002. — 341 p. [in Russian].
15. **Simchera V. M.** Methods of multivariate analysis of statistical data: a tutorial. — Moscow: Finansy i statistika, 2008. — 400 p. [in Russian].
16. **Kim J.-O., Mueller Ch. W., Klecka W. R., et al.** Factorial, discriminant and clattery analysis / I. S. Enyukov (ed.). — Moscow: Finansy i statistika, 1989. — 215 p. [in Russian].