

№3

2018
Том 84

Основан в январе 1932 г.

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Холмогорова А. С., Неудачина Л. К., Галиева З. Р., Шакирова Е. А., Пузырев И. С.** Сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксанидированного полисилоксана 5
- Голованов В. И., Голованов С. В., Батюшев Р. С.** Определение мутности воды фотографическим методом 13
- Магеррамов А. М., Алиева Р. А., Алиева З. М., Бахманова Ф. Н., Чырагов Ф. М.** Концентрирование тория (IV) хелатообразующим сорбентом 21

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Залого А. Н., Дубинин П. С., Якимов И. С., Безрукова О. Е., Бураков С. В., Гусев К. А., Семенкина М. Е.** Полнопрофильный рентгенофазовый анализ на основе метода Ритвельда, самоконфигурируемого многопопуляционного генетического алгоритма и данных элементного анализа 25
- Калиенко М. С., Волков А. В., Желнина А. В.** Исследование газонасыщенного слоя в титановых сплавах после изотермического отжига 32
- Киселев Ф. Д.** Исследование фаз игольчатой (пластинчатой) морфологии в материале лопаток турбин газотурбинных двигателей 36

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Савкин А. Н., Андроник А. В., Бадиков К. А., Седов А. А.** Исследование кинетики роста усталостных трещин в сталях в зависимости от характера переменного нагружения 43
- Губенко С. И., Иванов И. И., Кононов Д. П.** Влияние качества стали на усталостную прочность цельнокатаных колес. 52
- Маркочев В. М., Егоров Г. П.** Деформации и напряжения в консольной системе «пленка – подложка». 61

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Орлов А. И.** Ошибки при использовании коэффициентов корреляции и детерминации 68
- Левин В. И.** Интервальные уравнения в задачах обработки данных 73

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 торговой маркой ООО «ТЕСТ-ЗЛ». Все права охраняются 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,

проф.

В. А. ЖУКОВА (Испания),

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,

проф.

Д. Н. МУРАВЬЕВ (Испания),

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

Зам. главного редактора

М. Е. НОСОВА,

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 20.03.2018

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 чл.-корр. РАН О. А. ШПИГУН

Докт. техн. 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 канд. хим. наук Е. И. РЕВИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ

Физические методы исследования и контроля — проф. докт. физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК (председатель подсекции), 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 чл.-корр. РАН Д. А. НОВИКОВ

Проф. докт. техн. наук Н. Н. БАХТАДЗЕ, докт. физ.-мат. наук М. В. ГУБКО, проф. докт. техн. наук, докт. экон. наук А. И. ОРЛОВ, проф. докт. техн. наук Ю. В. СИДЕЛЬНИКОВ, проф. докт. техн. наук Н. В. СКИБИЦКИЙ, проф. докт. физ.-мат. наук В. В. СТРИЖОВ, проф. докт. техн. наук В. О. ТОЛЧЕЕВ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук Л. К. ИСАЕВ

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

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

№3

2018
VOL. 84

Published since 1932

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Kholmogorova A. S., Neudachina L. K., Galieva Z. R., Shakirova E. A., and Puzyrev I. S.** Sorption-atomic-absorption determination of palladium (II) in aqueous solutions using dithiooxamidated polysiloxane 5
- Golovanov V. I., Golovanov S. V., and Batyshev R. S.** Determination of turbidity of water with photographic method 14
- Maharramov A. M., Alieva R. A., Aliyeva Z. M., Bahmanova F. N., and Chyragov F. M.** Concentration of thorium (IV) by chelating sorbent 21

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Zaloga A. N., Dubinin P. S., Yakimov I. S., Bezrukova O. E., Burakov S. V., Gusev K. A., and Semenkin M. E.** Evolutionary quantitative full-profile x-ray phase analysis based on the Rietveld method, a self-configurable multipopulation genetic algorithm and elemental analysis data 26
- Kalienko M. S., Volkov A. V., and Zhelnina A. V.** Estimation of oxygen ingress depth in titanium alloys after elevator temperature exposure 32
- Kiselev F. D.** Study of the phases of acicula (lamellar) morphology in the material of turbine blades of gas turbine engines 36

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Savkin A. N., Andronik A. V., Badikov K. A., and Sedov A. A.** Study of the duration of the fatigue crack growth in steels depending on the nature of variable loading 43
- Gubenko S. I., Ivanov I. A., Kononov D. P.** The impact of steel quality on the fatigue strength of wrought wheels 52
- Markochev V. M. and Egorov G. P.** Deformations and stresses in the console system "film – substrate" 61

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Orlov A. I.** Errors in the use of correlation and determination coefficients 68
- Levin V. I.** Interval equations in problems of data processing 73

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnostika 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.Diagnostika 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,

Prof.

V. A. ZHUKOVA (Spain),

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,

Prof.

D. N. MURAVIEV (Spain),

Corresponding Member of RAS

D. A. NOVIKOV,

Deputy Editor-in-Chief

M. E. NOSOVA,

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 20.03.2018
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, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Technical 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, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. T. Bublik** (Chairman of the subsection); 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, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-05-13

УДК (UDC) 543.054:543.068.52:543.062

СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИТИООКСАМИДИРОВАННОГО ПОЛИСИЛОКСАНА¹

© Анастасия Сергеевна Холмогорова², Людмила Константиновна Неудачина², Зубаржат Ревенеровна Галиева², Екатерина Андреевна Шакирова², Игорь Сергеевич Пузырев^{2,3}

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00292 мод. а.

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: kholmogorova@mail.ru

³ Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: igor.puzyrev@mail.ru

Статья поступила 15 ноября 2017 г.

Для извлечения палладия (II) из раствора на фоне сопутствующих компонентов предложен полисилоксан, модифицированный группами рубеоноводородной кислоты (ДТОАП). Сорбент синтезирован впервые в Институте органического синтеза УрО РАН с использованием «золь-гель»-технологии. Сорбцию палладия (II) проводили в условиях конкурентного процесса в присутствии 9 возможных сопутствующих ионов металлов. В интервале pH от 1,0 до 4,0 палладий (II) в статических условиях количественно и селективно извлекается на ДТОАП из раствора, содержащего ионы переходных металлов, в том числе, платины (IV). Для полного извлечения палладия (II) в фазу сорбента необходимо 30 мин. Показано, что сорбция палладия (II) имеет обратимый характер, количественная десорбция иона металла с поверхности сорбента возможна с применением 1 %-го раствора тиомочевины в 1 М соляной кислоте. При сорбции в динамических условиях достигнуто отделение палладия (II) от платины (IV) и сопутствующих ионов неблагородных металлов. Установлено, что ДТОАП количественно извлекает до 0,2 ммоль/г палладия (II). Разработана методика атомно-абсорбционного определения палладия (II) с предварительным концентрированием на модифицированном полисилоксане, которая апробирована при анализе модельных и промышленных растворов с высоким солевым фоном.

Ключевые слова: сорбция; палладий; полисилоксан; дитиооксамид; золь-гель; атомно-абсорбционная спектроскопия.

SORPTION-ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF PALLADIUM (II) IN AQUEOUS SOLUTIONS USING DITHIOOXAMIDATED POLYSILOXANE

© Anastasiya S. Kholmogorova,⁴ Lyudmila K. Neudachina,⁴ Zubarzhat R. Galieva,⁴ Ekaterina A. Shakirova,⁴ and Igor S. Puzyrev^{4,5}

⁴ First President of Russia B. N. Yel'tsin Ural federal university, Yekateriburg, Russia; e-mail: kholmogorova@mail.ru

⁵ I. Ya. Postovsky Institute of organic synthesis, Ural branch, Russian Academy of Sciences, Yekateriburg, Russia; e-mail: igor.puzyrev@mail.ru

Submitted November 15, 2017.

Polysiloxane modified with groups of rubeanic acid (dithiooxamidated polysiloxane (DTOAP)) is proposed for extraction of palladium (II) from the solution against the background of the accompanying components. Sorbent was synthesized for the first time at the Institute of Organic Synthesis (Ural Branch of the Russian Academy of Sciences) using "sol-gel" technique. Sorption of palladium (II) was carried out under competitive conditions with 9 possible accompanying metals ions present. Palladium (II) is quantitatively and selectively recovered under static conditions with DTOAP from a solution containing transition metal ions, including platinum (IV). It takes 30 minutes for complete extraction

of palladium (II). Reversible character of palladium (II) sorption is shown. Quantitative desorption of metal ion from the sorbent surface is possible using a 1% solution of thiourea in 1 M hydrochloric acid. Sorption under dynamic conditions provides separation of palladium (II) from platinum (IV) and concomitant ions of base metals. DTOAP provides quantitative extraction of palladium (II) in an amount up to 0.2 mmol/g. The developed method of the atomic-absorption determination of palladium (II) with a preliminary concentration on a modified polysiloxane was tested in analysis of model and industrial solutions with a high saline background.

Keywords: sorption; palladium; polysiloxan; dithiooxamide; sol-gel; atomic absorption spectrometry.

Внедрение платиновых металлов и соединений на их основе в сферу промышленного использования способствовало развитию производства катализаторов, нефтеперерабатывающей и атомной промышленности, полупроводниковой, микропроцессорной и ракетной техники [1]. Обладающие антиканцерогенными свойствами координационные соединения платины и палладия, например, *цис*-диаминдихлорплатину (II), широко используют в медицине [2]. С каждым годом потребление платиновых металлов неуклонно растет, в то время как источники их в земной коре становятся менее доступными. По этой причине в настоящее время все больше усилий предпринимается для развития технологии извлечения ценных компонентов из промышленных отходов и вторичного сырья: отработанных катализаторов, электронных устройств, фиксажных растворов и т.д. Низкое содержание платиновых металлов в различных объектах на фоне сопутствующих компонентов обуславливает необходимость использования предварительного концентрирования и отделения аналита от макрокомпонентов пробы.

Концентрирование следовых количеств элементов осуществляют различными физико-химическими методами: электролитического осаждения, жидкостной экстракции, осаждения и соосаждения, а также твердофазной экстракции (ТФЭ). Метод твердофазной экстракции (сорбции) получил широкое применение благодаря комплексу важных свойств: это относительно нетрудоемкий процесс, который обычно проводят при комнатной температуре, он отличается легкостью разделения фаз и возможностью автоматизации, характеризуется высокими коэффициентами концентрирования и не требует использования больших количеств дорогостоящих растворителей и растворов токсичных экстрагентов [3].

Для извлечения и концентрирования ионов платиновых металлов применяют сорбенты природного происхождения: угли, водоросли различных видов, цеолиты, фруктовые косточки [4 – 6] и синтетические сорбенты на основе органических и неорганических матриц. В качестве твердых матриц используют различные смолы Amberlite и Purolite, хитозаны, соединения кремния [7 – 10].

Кремнийорганические сорбенты (кремнеземы, силикагели, полисилоксаны) привлекают внимание исследователей механической, термической и химической устойчивостью. Они не подвержены набуханию и после проведения кратковременной активации либо регенерации готовы к работе. Особый интерес представляют модифицированные полисилоксаны, полученные «золь-гель»-методом, которые уже показали свою эффективность в извлечении палладия (II) и платины (IV) из индивидуальных растворов [11, 12]. Кроме того, в работе [13] показано, что полисилоксан, модифицированный краун-соединениями, селективно извлекает палладий (II) из сложнocomпонентных систем.

Для получения селективных сорбентов поверхность твердых носителей модифицируют S- и N-содержащими функциональными группами, что обусловлено высоким сродством ионов платиновых металлов к атомам азота и серы. Рубеановодородная кислота (дитиооксамид) хорошо зарекомендовала себя как реагент для спектрофотометрического определения следовых количеств ионов переходных металлов [14]. В настоящее время ее используют в качестве модифицирующего реагента в целях получения сорбентов, пригодных для селективного извлечения ионов благородных металлов [15 – 18].

Объект исследования настоящей работы — дитиооксамидированный полисилоксан (ДТОАП), представляющий собой полисилоксановую матрицу с привитыми группами рубеановодородной кислоты. Цель работы — установление условий количественного и селективного извлечения ионов платиновых металлов на ДТОАП из сложных систем.

Синтез ДТОАП осуществлен по «золь-гель»-технологии в несколько стадий по методике, описанной в работе [19]. Аттестация объектов исследования проведена в Институте органического синтеза УрО РАН. Методом элементного анализа рассчитано содержание привитых дитиооксамидных групп в ДТОАП, которое составило 0,68 ммоль/г.

Методика сорбционного эксперимента

Предполагая применение сорбента для выделения палладия (II) из растворов сложного состава, сорбционные свойства ДТОАП исследовали в условиях конкурентной сорбции в статическом режиме методом ограниченного объема. В качестве мешающих выбраны ионы металлов ПА группы (магния и кальция), поскольку они являются макрокомпонентами различных природных объектов (метеоритов, горных пород, руд, минералов), ионы переходных металлов (кобальта, никеля, меди, кадмия, цинка, марганца, платины), которые часто сопутствуют палладию и, кроме того, являются основными конкурентами при сорбции, так как обладают сродством к азоти- и серосодержащим функциональным группам, а также свинец, присутствующий в палладийсодержащих минералах в качестве основного компонента (медно-никелевые руды, звягинцевит и др.). Для проведения эксперимента в коническую колбу с сорбентом массой 10 мг добавляли 50,0 см³ сорбционного раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ионов металлов (C_0), с заданным значением кислотности среды, которую создавали ацетатным буферным раствором. Системы оставляли при периодическом перемешивании в течение определенного промежутка времени, затем отделяли раствор от сорбента фильтрованием и определяли остаточную концентрацию ионов металлов в растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени (ПААС) с использованием спектрометра Solaar M6 (Thermo Scientific, США). При проведении сорбционных экспериментов в динамических условиях готовый сорбционный раствор с pH 3,0, содержащий $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ионов металлов, пропускали через концентрирующий патрон, заполненный ДТОАП, фильтрат на выходе из патрона собирали порциями по 10,0 см³ и определяли в нем содержание ионов металлов методом ПААС. Количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента рассчитывали по формуле: $a = (C_0 - C)V/g$, где C_0 и C — концентрации ионов металла в растворе до и после сорбции соответственно, моль/дм³; V — объем сорбционного раствора, дм³; g — масса сорбента, г.

Методика извлечения палладия. Апробацию ДТОАП для концентрирования палладия (II) из растворов, содержащих ряд сопутствующих ионов металлов, проводили в статических и динамических условиях. В первом случае к анализируемому раствору, содержащему палладий (II), платину (IV) и ряд других ионов переходных и щелочноземельных металлов, добавляли ацетатный буферный раствор с pH 3,0. Готовый раствор добавляли к навеске дитиооксидирован-

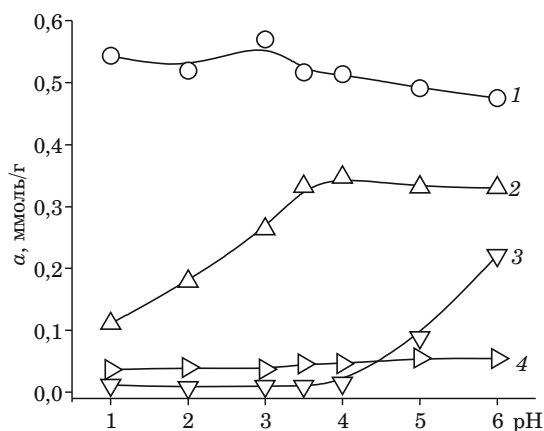


Рис. 1. Зависимость сорбции ионов металлов ДТОАП от значения pH раствора в условиях конкурентной сорбции: 1 — Pd (II); 2 — Pt (IV); 3 — Cu (II); 4 — Co (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II), Mn (II), Pb (II), Ca (II), Mg (II) (ацетатный буферный раствор; $g = 0,0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0,071$ мм; $C_0 = (1 - 2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³)

ного полисилоксана и перемешивали в течение 30 мин. Затем сорбент отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой и оставляли сушиться при комнатной температуре. Высушенный сорбент заливали 1 %-ным раствором тиомочевины в 1,0 М хлороводородной кислоте (25,0 см³) и определяли содержание ионов металлов в растворе методом ПААС.

Концентрирование палладия (II) в динамических условиях осуществляли по следующей методике: через концентрирующий патрон ДИАПАК, заполненный дитиооксидированным полисилоксаном, пропускали определенный объем сорбционного раствора; фильтрат на выходе из патрона собирали и определяли содержание в нем ионов металлов методом ПААС. Сорбент промывали дистиллированной водой и пропускали раствор элюента объемом 5,0 см³, нагретый до температуры 70 °С. Рассчитывали количество сорбированного и десорбированного иона металла.

Кислотность среды играет важную роль при работе с сорбентами: она оказывает влияние на химическую форму и реакционную способность функциональных групп сорбента и иона сорбата и, как следствие, определяет селективность сорбционного материала к тем или иным компонентам раствора. Результаты исследования селективных свойств ДТОАП в статических условиях представлены в виде зависимости сорбции ионов металлов от pH раствора на рис. 1.

В исследуемом интервале кислотности в наибольшей степени извлекается палладий (II). Сорбция ионов благородных металлов близка к нулю (см. рис. 1); экспериментальные точки для кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), никеля (II), марганца (II), свинца (II), кальция (II) и магния (II) совпадают в пределах погрешности, по-

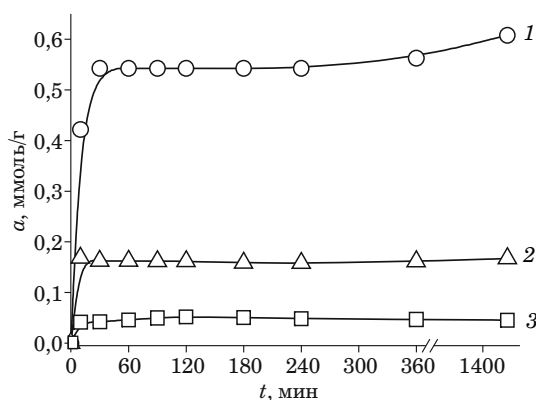


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов металлов на ДТОАП в условиях конкурентной сорбции: 1 — Pd (II); 2 — Pt (IV); 3 — Cd (II), Zn (II), Ni (II), Mn (II), Pb (II), Ca (II), Mg (II) (ацетатный буферный раствор, pH 3,5; $g = 0,0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0,071$ мм; $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³)

этому они изображены в виде одной суммарной кривой 4. Отклонением от прямолинейного вида зависимости сорбции палладия (II) при pH 3,0 нельзя пренебрегать, поскольку данный результат воспроизводится во всех экспериментах и выходит за границы доверительного интервала. В диапазоне значений pH от 1,0 до 4,0 палладий (II) подавляет сорбцию платины (IV) по сравнению с сорбцией из индивидуальных растворов [20] и селективно извлекается из раствора, содержащего все исследуемые ионы металлов.

Понижение сорбции платины (IV) по сравнению с палладием (II) с увеличением кислотности среды может быть следствием влияния по крайней мере двух факторов. Во-первых, по литературным данным [16] значение константы устойчивости комплекса палладия (II) с группами рубеоноводородной кислоты, закрепленными на поверхности кремнезема, выше, чем для платины (IV) в 5 раз. Во-вторых, малая степень извлечения платины (IV) может быть связана с образованием очень устойчивых ($\lg K_{\text{уст}} = 33,9$) инертных комплексов состава $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ по сравнению с лабильными хлоридными комплексами палладия (II) ($\lg K_{\text{уст}} [\text{PdCl}_4]^{2-} = 12,24$), что препятствует образованию комплексов с функциональными группами дитиооксанидированного полисилоксана [21].

Привлечение образования аква- и гидроксо-комплексов платины (IV) и палладия (II) к объяснению закономерности сорбции данных ионов,

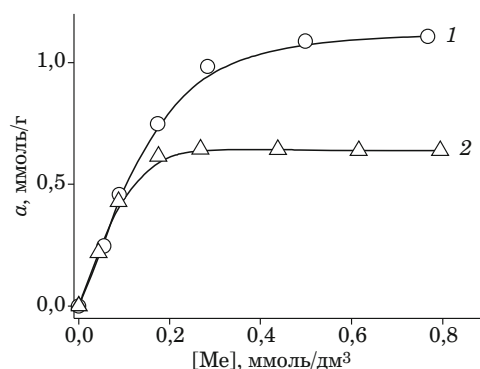


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов металлов на ДТОАП: 1 — Pd (II); 2 — Pt (IV) (ацетатный буферный раствор; pH 3,0; $g = 0,0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0,071$ мм; $T = 293 \pm 2$ К)

в том числе, понижения сорбции платины (IV), не представляется возможным, поскольку константы устойчивости этих комплексов в условиях нашего эксперимента в литературе отсутствуют. Поэтому для получения однозначной трактовки протекающих при сорбции процессов необходимо проведение дополнительных исследований.

При изучении влияния pH раствора на сорбцию платины (IV) и палладия (II) установлено, что для отделения палладия (II) от посторонних ионов металлов наиболее благоприятна сильно-кислая среда ($\text{pH} < 4$). Для совместного извлечения этих ионов необходим раствор с $\text{pH} > 3$. Литературные данные по сорбции платины (IV) и палладия (II) на дитиооксанидированных сорбентах подтверждают полученные результаты: для извлечения палладия (II) на модифицированном хитозане оптимальным является интервал pH от 2,0 до 2,5 [18]; закрепление рубеоноводородной кислоты на матрице из полибензимидазола позволяет извлекать платину (IV) при pH 2,0 и палладий (II) при pH 1,3 [15], на дитиооксанидированном кремнеземе происходит совместное извлечение ионов платиновых металлов при pH 5,2 [16].

На основании полученных данных для проведения последующих сорбционных экспериментов выбрано значение pH 3,0, позволяющее количественно извлечь палладий (II).

Важной характеристикой сорбционных материалов является скорость достижения равновесия. Если сорбция протекает медленно, то увеличиваются время, необходимое для концентрирования, и эффективность разделения элемен-

Таблица 1. Значения коэффициентов корреляции при аппроксимации изотерм сорбции палладия (II) и платины (IV)

Ион	Изотерма Ленгмюра	Изотерма Фрейндлиха	Изотерма Редлиха – Петерсона	Изотерма Ленгмюра – Фрейндлиха	Изотерма Тота
Палладий (II)	0,970	0,898	0,996	0,995	0,997
Платина (IV)	0,951	0,863	0,990	0,995	0,999

тов. Кинетические кривые сорбции ионов металлов на ДТОАП представлены на рис. 2.

В ходе исследования кинетических свойств ДТОАП установлено, что данный сорбент за 30 мин практически полностью извлекает палладий (II), при этом степень извлечения сопутствующих ионов металлов не превышает 43 %.

Изучение зависимости равновесной сорбции палладия (II) и платины (IV) на ДТОАП от исходной концентрации ионов металлов при индивидуальном присутствии в растворе проводили в статических условиях. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Полученные изотермы сорбции палладия (II) и платины (IV) наилучшим образом аппроксимируются изотермами сорбции Редлиха – Петерсона, Ленгмюра – Фрейндлиха и Тота для гетерогенных поверхностей (табл. 1)

Уравнение изотермы Тота позволило рассчитать параметр $a_{\max}$ — предельное значение сорбционной емкости сорбента по ионам металла [22]:

$$a_e = \frac{a_{\max} C}{(a_T + C^q)^{1/q}},$$

где a_e и $a_{\max}$ — количество сорбируемого иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и максимальная сорбционная емкость соответственно, ммоль/г; C — равновесная концентрация сорбата в водной фазе, ммоль/дм³;

a_T — константа сорбции Тота, (ммоль/дм³)^q; q — коэффициент гетерогенности.

Полученные значения $a_{\max}$ представлены в табл. 2. Для оценки эффективности ДТОАП в отношении извлечения палладия (II) и платины (IV) рассчитанные значения сорбционной емкости сравнили с литературными данными.

Сравнение значений обменных емкостей по палладию (II) и платине (IV) (см. табл. 2) показывает, что ДТОАП позволяет извлекать ионы платиновых металлов в количестве, в несколько раз превышающем значения сорбционной емкости кремнийорганических сорбентов, описанных в литературе, что обусловлено высокой концентрацией привитых групп на его поверхности. Исключение составляет тиокарбомоилированный полисилоксан [11, 12], сорбционная емкость которого по ионам платины (IV) почти в два раза выше, чем у исследуемого в настоящей работе ДТОАП.

Соотношение концентрации функциональных групп ДТОАП и сорбционной емкости позволило нам рассчитать максимальное количество иона металла, связываемого одним лигандом. Установлено, что один ион платины (IV) связывается одной дитиооксамидной группой (ДТОА), т.е. молярное соотношение Pt: ДТОА равно 1:1. Для палладия (II) соотношение Me:ДТОА составляет 2:1.

Для исследования регенерационных свойств ДТОАП в качестве десорбентов были выбраны

Таблица 2. Сорбционная емкость сорбентов на основе оксида кремния по ионам палладия и платины

Сорбент	Сорбционная емкость сорбента, ммоль/г		Литература
	Pd (II)	Pt (IV)	
Силикагель, модифицированный аминопропильными группами	1,362	—	[7]
Силикагель, модифицированный цистеином	0,81	0,75	[8]
Силикагель, модифицированный дифенилкетонмоноотиосемикарбазоном	0,73	—	[9]
Силикагель, модифицированный тиофен-2-карбальдегидными группами	0,046	—	[10]
Полисилоксан, модифицированный тиомочевинной	0,650	1,203	[11, 12]
Полисилоксан, модифицированный аминопропильными группами	>0,90	2,52	
Полисилоксан, модифицированный <i>цис</i> -ди(аминоциклогексил)-18-краун-6	0,782	—	[13]
Кремнезем, модифицированный дитиооксамидными группами	0,198	0,103	[16]
Силикагель, модифицированный дитиооксамидными группами	0,035	—	[17]
Силикагель, модифицированный диметилглиоксимом	0,038	—	[23]
Силикагель, модифицированный 2-меркаптобензотиазолом	0,169	0,033	[24]
Силикагель, модифицированный роданином	0,122	—	[25]
Силикагель, модифицированный дипиридином	>0,733	—	[26]
Силикагель, модифицированный тиомочевинной	0,284	0,394	[27, 28]
ДТОАП	1,403	0,641	Настоящая работа

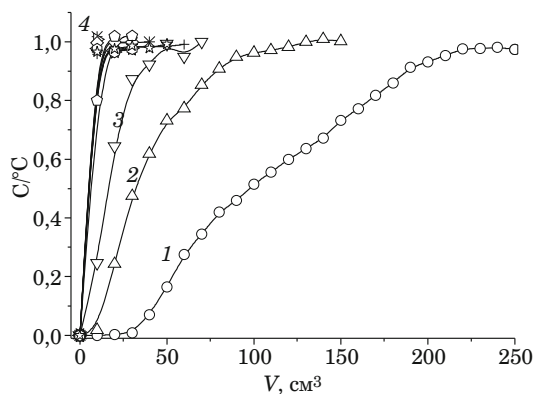


Рис. 4. Динамические кривые сорбции ионов металлов ДТОАП в условиях конкурентной сорбции: 1 — Pd (II); 2 — Pt (IV); 3 — Cu (II); 4 — Co (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II), Mn (II), Pb (II), Ca (II), Mg (II) (ацетатный буферный раствор; pH 3,0; скорость пропускания раствора — 2 см³/мин; $g = 0,0500$ г; $0,125 < d_{\text{зерна}} < 0,071$ мм; $C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $T = 293 \pm 2$ К)

1 %-ный раствор тиомочевина в 1 М хлороводородной и серной кислотах, 1 М раствор азотной кислоты, 0,5 %-ный раствор диэтилдитиокарбамида, 0,5 М раствор ЭДТА. Изучали десорбцию палладия (II) и платины (IV), извлеченных на полисилоксан из индивидуальных растворов.

Установлено, что использование солянокислого раствора тиомочевина позволяет добиться 100 %-ной десорбции палладия (II), в то время как степень десорбции платины (IV) не превышает 25 %.

Для оценки возможности избирательного концентрирования палладия (II) на ДТОАП в качестве анализируемого объекта выбран модельный раствор с высоким солевым фоном, содержащий, помимо платиновых, ионы переходных и щелочноземельных металлов. Данная задача актуальна для извлечения палладия (II) из растворов выщелачивания руды, сточных вод гидрометаллургических производств, отходов гальванического ювелирного производства. В табл. 3 представлены результаты концентрирования ионов металлов из модельного раствора в статических условиях.

Установлено (см. табл. 3), что при сорбции из модельного раствора сложного состава извлекается 96,4 % исходного количества палладия (II).

Платина (IV) извлекается дитиооксимирированным полисилоксаном на 40,2 %, а содержащиеся в анализируемом растворе ионы неблагородных металлов — не более чем на 10 %. Таким образом, применение ДТОАП позволяет значительно упростить состав анализируемой пробы и способствует частичному разделению ионов платиновых металлов.

На предложенный способ получено положительное решение о выдаче патента на изобретение [29].

В настоящее время все больше внимания уделяется динамическому варианту сорбции с применением концентрирующих колонок. Динамический вариант сорбционного метода отличается высокими коэффициентами концентрирования, устраняет необходимость разделения фаз после сорбции и открывает возможность автоматизации всего цикла анализа, включая стадию пробоподготовки [3]. Известно, что при переходе от статического варианта сорбции к динамическому улучшается эффективность разделения компонентов анализируемого раствора за счет многократного повторения циклов сорбция-десорбция при движении пробы через колонку с сорбентом, в результате чего избирательно извлекается аналит.

При пропускании сорбционного раствора через концентрирующий патрон, заполненный дитиооксимирированным полисилоксаном, получены динамические выходные кривые, представленные на рис. 4.

Зависимости (см. рис. 4) свидетельствуют об отделении палладия (II) от сопутствующих ионов металлов. По полученным динамическим кривым сорбции ионов металлов рассчитана полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) дитиооксимирированного полисилоксана, значение которой по ионам палладия (II) составило 0,71 ммоль/г, по ионам платины (IV) — 0,32 ммоль/г, а по ионам неблагородных металлов — менее 0,1 ммоль/г.

Необходимо отметить, что начальный участок кривой сорбции палладия (II) лежит на оси абсцисс. Это указывает на количественное извлечение иона металла в диапазоне до 0,2 ммоль/г и определяет возможность применения дитиоокса-

Таблица 3. Результаты определения ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии после концентрирования на ДТОАП

Ион металла	Введено в раствор, мг	Содержание в растворе после десорбции, мг	Степень извлечения, %
Pd (II)	0,563	0,543	96,4
Pt (IV)	0,641	0,258	40,2
Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II), Mn (II), Ca (II), Mg (II)	0,4 – 1,0	Менее 0,1	Менее 10

мидированного полисилоксана для аналитических целей.

В целях оценки применимости ДТОАП для анализа реальных объектов мы провели эксперимент по сорбционному концентрированию палладия (II) из сложных систем с его последующим определением атомно-абсорбционным методом.

Для приготовления анализируемого раствора в мерные колбы вместимостью 500,0, 100,0 и 50,0 см³ (V_1) помещали аликвотный объем стандартного образца раствора палладия (II) (ГСО 8432 – 2003) для создания концентрации иона металла в конечном растворе 0,01, 0,1 и 1,0 мг/дм³. Таким образом, содержание палладия (II) в анализируемом растворе составляло не менее 5 мкг. Кроме определяемого иона, в каждую колбу добавляли разные количества растворов солей меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II), цинка (II), кальция (II), магния (II), бария (II), стронция (II) и платины (IV) и вносили мерным цилиндром необходимый объем хлороводородной кислоты для создания кислотности 1 моль/дм³ HCl.

Полученные растворы пропускали через концентрирующий патрон ДИАПАК, в который предварительно помещали навеску ДТОАП массой $0,030 \pm 0,005$ г, со скоростью 3 – 4 см³/мин. После пропускания приготовленного раствора сорбент в патроне промывали 10 см³ дистиллированной воды. Для десорбции палладия (II) с поверхности ДТОАП через патрон пропускали 5,0 см³ 1 %-ного раствора тиомочевина в 1 М соляной кислоте, нагретого до температуры 70 °С.

Полученные средние значения концентрации палладия (II), рассчитанные по четырем параллельным определениям, представлены в табл. 4.

Показано (см. табл. 4), что при различном содержании иона металла в растворе палладий (II) количественно извлекается на фоне сопутствующих в растворе ионов неблагородных металлов и платины (IV).

Разработанная нами методика была также апробирована при анализе растворов Pd 600 и ACTIVATOR PD600, используемых для активации некаталитической медной поверхности перед процессом химического никелирования и содержащих, помимо палладия (II), до 5 % соляной кислоты. Рассчитанные по двум параллельным определениям значения содержания палладия (II) в растворах ACTIVATOR PD600 и Pd 600 составили 3,05 и 2,58 % соответственно, что согласуется с аттестованными значениями (3 и менее 3 % соответственно). Таким образом, предлагаемую методику можно использовать для аналитического концентрирования палладия (II) из растворов с высоким солевым фоном.

Таблица 4. Результаты определения палладия (II) в водных растворах с предварительным концентрированием на ДТОАП ($n = 4$; $P = 0,95$)

Номер образца	Содержание палладия (II) в анализируемом растворе, мг/дм ³	Найдено палладия (II), мг/дм ³
1	$1,00 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,02$
2	$0,100 \pm 0,003$	$0,100 \pm 0,007$
3	$0,0100 \pm 0,0002$	$0,0098 \pm 0,0008$

Сравнение полученных в настоящей работе результатов с литературными данными позволяет заключить следующее: в отличие от известных методов определения палладия (II) предлагаемая методика не требует использования токсических растворителей, как описано в работе [23], исключает процедуру приготовления буферных растворов, которая описана в работах [7, 9, 10, 23]. Кроме того, в рассматриваемой методике для регенерации поверхности сорбента и десорбции палладия (II) требуется меньший объем (не более 5,0 см³) раствора элюента по сравнению с указанным в работах [7, 24].

Необходимо отметить, что дитиооксамидированный полисилоксан выгодно отличается от других материалов, применяемых для разделения палладия и платины: он характеризуется высокой механической прочностью и термической устойчивостью; не набухает в водных и органических средах и не требует предварительной подготовки, как в случае органических сорбентов. По сравнению с неорганическими сорбентами природного происхождения ДТОАП обладает высокой избирательностью извлечения палладия (II). Установлено, что определению палладия (II) не мешают 300-кратные избытки меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), марганца (II), кальция (II), магния (II), бария (II) и стронция (II), а также 100-кратные избытки платины (IV).

Разработанная нами методика аттестована в ФГПУ «УНИИМ», получено свидетельство об аттестации № 251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г.

Таким образом, в ходе исследования сорбционных свойств дитиооксамидированного полисилоксана определены условия селективного выделения палладия (II) из растворов сложного состава, емкость сорбента и условия количественной десорбции иона металла с поверхности сорбента. На основании полученных результатов разработанная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия (II) с применением ДТОАП, выгодно отличающаяся высокой избирательностью, экспрессностью и использованием общедоступных и нетоксичных реагентов. Пока-

зана перспективность использования исследуемого дитиооксимирированного полисилоксана для анализа реальных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дробот Д. В., Буслаева Т. М. Редкие и платиновые металлы в XX–XXI вв. / Росс. хим. журн. 2001. Т. 45. № 2. С. 46 – 55.
2. Jamieson E. R., Lippard S. J. Structure, recognition, and processing of cisplatin-DNA adducts / Chem. Rev. 1999. Vol. 99. N 9. P 2467 – 2498.
3. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Моросанова Е. И. и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41 – 66.
4. Wołowicz A., Hubicki Z. Carbon-based adsorber resin Lewatit AF 5 applicability in metal ion recovery / Microporous Mesoporous Mater. 2016. Vol. 224. P. 400 – 414.
5. Еремина А. О., Головина В. В., Соболев А. А., Чесноков Н. В. Сорбционное извлечение палладия углеродными сорбентами из водных растворов / Журн. СФУ. Химия. 2015. Т. 8. № 4. С. 541 – 549.
6. Yi Q., Fan R., Xie F., et al. Recovery of palladium (II) from nitric acid medium using a natural resin prepared from persimmon dropped fruits residues / Taiwan Inst. Chem. E. 2016. Vol. 61. P. 299 – 305.
7. Ebrahimzadeh H., Tavassoli N., Amini M. M., et al. Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified mcm-48 and mcm-41 silica / Talanta. 2010. Vol. 81. N 4 – 5. P. 1183 – 1188.
8. Mladenova E., Dakova I., Karadjova I. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples / Microchem. J. 2012. Vol. 101. P. 59 – 64.
9. Sharma R. K., Pandey A., Gulati S., et al. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica / J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 209 – 210. N 1. P. 285 – 292.
10. Jamali M. R., Assadi Ya., Shemirani F., et al. Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination / Talanta. 2007. Vol. 71. N 4. P. 1524 – 1529.
11. Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Горбунова Е. М. и др. Сорбционные материалы на основе модифицированных полисилоксанов / Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 4. С. 492 – 498.
12. Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Холмогорова А. С. Сорбционное извлечение палладия (II) модифицированными полисилоксанами / Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 7. С. 920 – 927.
13. Bai F., Ye G., Chen G., et al. Highly selective recovery of palladium by a new silica-based adsorbent functionalized with macrocyclic ligand / Sep. Purif. Technol. 2013. Vol. 106. N 3. P. 38 – 46.
14. Sandell E. B., Onishi H. Photometric Determination of Traces of Metals: General Aspects. — NY: John Wiley & Sons Limited, 1978. — 1085 p.
15. Chanda M., Rempel G. L. Attaching chelating ligands to polybenzimidazole via epoxidation to obtain metal selective sorbents / J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1989. Vol. 27. P. 3237 – 3250.
16. Kravchenko O. V., Yatsimirskii K. B., Belyakova L. A., et al. Complexing of Pd (II) and Pt (II) by dithiooxamide immobilized on SiO₂ / Theor. Exp. Chem. 1998. Vol. 34. N 6. P. 338 – 342.
17. Schilling T., Schramel P., Michalke B., Knapp G. Separation of noble metal ions on silica with chemically bonded ligands / Microchim. Acta. 1994. Vol. 116. N 1. P. 83 – 90.
18. Guibal E., Von Offenbergy Sweeney N., Vincent T., et al. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption / React. Funct. Polym. 2002. Vol. 50. N 2. P. 149 – 163.
19. Пузырев И. С., Неудачина Л. К., Мехмаев А. В. и др. Получение сорбционных материалов на основе дитиооксимирированного аминопропилполисилоксана / Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 6. С. 721 – 726.
20. Холмогорова А. С., Неудачина Л. К., Пузырев И. С. и др. Сорбционное извлечение переходных металлов дитиооксимирированным полисилоксаном / Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 10. С. 1449 – 1456.
21. Лещ И. Ю., Рубель И. Г. Некоторые данные по термодинамике соединений платиновых металлов / Труды института «Гипроникель». 1964. № 19. С. 26 – 49.
22. Onyango M. S., Kojima Y., Aoyi O. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9 / J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 279. N 2. P. 341 – 350.
23. Tokaoglu S., Oymak T., Kartal S. Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel / Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 511. N 2. P. 255 – 260.
24. Pu Q., Su Z., Hu Z., et al. 2-Mercaptobenzothiazolebonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination / J. Anal. At. Spectrom. 1998. Vol. 13. N 4. P. 249 – 253.
25. Liu P., Pu Q. S., Sun Q. Y., Su Z. X. Synthesis of rhodamine-bonded silica gel and its application in the preconcentration and separation of noble metals / Fresenius J. Anal. Chem. 2000. Vol. 366. N 8. P. 816 – 820.
26. Mehrani K., Mehrani A., Amini M., et al. Dipyritylamine-modified nanoporous silicas as new sorbents for the separation and pre-concentration of palladium / Microchim. Acta. 2011. Vol. 173. N 1. P. 521 – 527.
27. Liu P., Pu Q., Su Z. On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination / Analyst. 2000. Vol. 125. N 6. P. 1205 – 1209.
28. Liu P., Pu Q., Su Z. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium / Analyst. 1999. Vol. 125. N 1. P. 147 – 150.
29. Пат. RU 2625205 C1, МПК C22B 11/00, C22B 3/24. Способ извлечения палладия с помощью полисилоксана / Холмогорова А. С., Неудачина Л. К. N 2016110278; заявл. 21.03.2016; опубл. 12.07.2017. Бюл. N 20.

REFERENCES

1. Drobot D. V., Buslaeva T. M. Rare and platinum metals in the XX – XXI centuries / Ross. Khim. Zh. 2001. Vol. 45. N 2. P. 46 – 55 [in Russian]
2. Jamieson E. R., Lippard S. J. Structure, recognition, and processing of cisplatin-DNA adducts / Chem. Rev. 1999. Vol. 99. N 9. P. 2467 – 2498.
3. Zolotov Yu. A., Tsygin G. I., Morosanova E. I., et al. Sorption preconcentration of microcomponents for chemical analysis / Russian Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 1. P. 37 – 60.
4. Wołowicz A., Hubicki Z. Carbon-based adsorber resin Lewatit AF 5 applicability in metal ion recovery / Microporous Mesoporous Mater. 2016. Vol. 224. P. 400 – 414.
5. Eremina A. O., Golovina V. V., Sobolev A. A., Chesnokov N. V. Sorption of Palladium by Carbon Sorbents from Aqueous Solutions / Zh. SFU. Khim. 2015. Vol. 8. N 4. P. 541 – 549 [in Russian].
6. Yi Q., Fan R., Xie F., et al. Recovery of palladium (II) from nitric acid medium using a natural resin prepared from persimmon dropped fruits residues / Taiwan Inst. Chem. E. 2016. Vol. 61. P. 299 – 305.
7. Ebrahimzadeh H., Tavassoli N., Amini M. M., et al. Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified mcm-48 and mcm-41 silica / Talanta. 2010. Vol. 81. N 4 – 5. P. 1183 – 1188.
8. Mladenova E., Dakova I., Karadjova I. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in

- environmental and geological samples / *Microchem. J.* 2012. Vol. 101. P. 59 – 64.
9. **Sharma R. K., Pandey A., Gulati S., et al.** An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica / *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 209 – 210. N 1. P. 285 – 292.
 10. **Jamali M. R., Assadi Ya., Shemirani F., et al.** Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination / *Talanta*. 2007. Vol. 71. N 4. P. 1524 – 1529.
 11. **Neudachina L. K., Golub A. Ya., Gorbunova E. M., et al.** Sorbents based on modified polysiloxanes / *Inorg. Mater.* 2011. Vol. 47. N 4. P. 435 – 441.
 12. **Neudachina L. K., Golub A. Ya., Kholmogorova A. S.** Sorption extraction of palladium (II) with modified polysiloxane / *Russian J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. N 7. P. 923 – 929.
 13. **Bai F., Ye G., Chen G., et al.** Highly selective recovery of palladium by a new silica-based adsorbent functionalized with macrocyclic ligand / *Sep. Purif. Technol.* 2013. Vol. 106. N 3. P. 38 – 46.
 14. **Sandell E. B., Onishi H.** Photometric Determination of Traces of Metals: General Aspects. — NY: John Wiley & Sons Limited, 1978. — 1085 p.
 15. **Chanda M., Rempel G. L.** Attaching chelating ligands to polybenzimidazole via epoxidation to obtain metal selective sorbents / *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1989. Vol. 27. P. 3237 – 3250.
 16. **Kravchenko O. V., Yatsimirskii K. B., Belyakova L. A., et al.** Complexing of Pd (II) and Pt (II) by dithiooxamide immobilized on SiO₂ / *Theor. Exp. Chem.* 1998. Vol. 34. N 6. P. 338 – 342.
 17. **Schilling T., Schramel P., Michalke B., Knapp G.** Separation of noble metal ions on silica with chemically bonded ligands / *Microchim. Acta.* 1994. Vol. 116. N 1. P. 83 – 90.
 18. **Guibal E., Von Offenbergy Sweeney N., Vincent T., et al.** Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption / *React. Funct. Polym.* 2002. Vol. 50. N 2. P. 149 – 163.
 19. **Puzyrev I. S., Kholmogorova A. S., Neudachina L. K., et al.** Synthesis of sorption materials based on dithiooxamide aminopropyl polysiloxane / *Russian J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. N 6. P. 715 – 719.
 20. **Kholmogorova A. S., Neudachina L. K., Puzyrev I. S., et al.** Sorption recovery of transition metals with dithiooxamide polysiloxane / *Russian J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. N 10. P. 1450 – 1455.
 21. **Leshch I. Yu., Rubel' I. G.** Some data on the thermodynamics of compounds of platinum metals / *Tr. Inst. "Gipronikel"*. 1964. N 19. P. 26 – 49 [in Russian].
 22. **Onyango M. S., Kojima Y., Aoyi O.** Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9 / *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 279. N 2. P. 341 – 350.
 23. **Tokaloğlu Ş., Oymak T., Kartal Ş.** Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel / *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 511. N 2. P. 255 – 260.
 24. **Pu Q., Su Z., Hu Z., et al.** 2-Mercaptobenzothiazolebonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination / *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol. 13. N 4. P. 249 – 253.
 25. **Liu P., Pu Q. S., Sun Q. Y., Su Z. X.** Synthesis of rhodanine-bonded silica gel and its application in the preconcentration and separation of noble metals / *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 366. N 8. P. 816 – 820.
 26. **Mehrani K., Mehrani A., Amini M., et al.** Dipyritylamine-modified nanoporous silicas as new sorbents for the separation and pre-concentration of palladium / *Microchim. Acta.* 2011. Vol. 173. N 1. P. 521 – 527.
 27. **Liu P., Pu Q., Su Z.** On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination / *Analyst.* 2000. Vol. 125. N 6. P. 1205 – 1209.
 28. **Liu P., Pu Q., Su Z.** Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium / *Analyst.* 1999. Vol. 125. N 1. P. 147 – 150.
 29. **Patent RU 2625205 C1.** Sorption extraction of palladium with polysiloxane / Kholmogorova A. S., Neudachina L. K. N 2016110278, publ. 12.07.2017 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-13-20

УДК (UDC) 543. 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МУТНОСТИ ВОДЫ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© Владимир Иванович Голованов, Степан Владимирович Голованов, Роман Сергеевич Батюшев

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия; e-mail: vlagolo@yandex.ru

Статья поступила 23 августа 2017 г.

Изучена возможность использования цифровой фотокамеры с последующей компьютерной обработкой цветометрических характеристик изображения для измерения мутности воды по каолину с помощью модифицированного турбидиметра Джексона. Показано, что в цветовом пространстве RGB подходящей цветометрической функцией мутности в каолиновой шкале является контраст фотоснимка юстировочного шаблона. Мешающее влияние желтого окрашивания проб воды нивелируется при измерении мутности на зеленом канале. Установлено уравнение связи между приведенным контрастом (степенью мутности) и концентрацией взвеси, которое по форме не отличается от закона светопоглощения. Методом множественной стандартной добавки каолиновой взвеси к пробе водопроводной воды установлено правило аддитивности мутностей смешиваемых растворов. С помощью предложенного прибора можно измерять не только мутность, но и цветность воды: в этом случае вместо контраста следует использовать яркость изображения, концентрационная зависимость которой линейна в полулогарифмических координатах.

Ключевые слова: цветометрия; цифровые цветометрические технологии; цифровой фотоаппарат; мутность воды; турбидиметрия; метрологические характеристики; каолин.

DETERMINATION OF TURBIDITY OF WATER WITH PHOTOGRAPHIC METHOD

© Vladimir I. Golovanov, Stepan V. Golovanov, and Roman S. Batyshev

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia; vlagolo@yandex.ru

Submitted August 23, 2017.

The study considers the possibility to use a digital camera with further computer processing of colorimetric characteristics of the image with the aim to measure kaolin turbidity of water. The calculations are made using a modified Jackson turbidimeter. It is showed that the contrast of the photographic picture of the adjustor is a suitable colorimetric function of the turbidity in the RGB color space. The interference of yellow coloring of water samples is smoothed when turbidity is measured on the green channel. The relation of the given contrast (degree of turbidity) and suspended particles concentration is determined. By its form, the relation is similar to the law of light absorbance. The rule of additivity of turbidities of the mixed solutions is determined by the method of multiple standard additions of kaolin suspension to tap water sample.

Keywords: chromaticity; digital chromaticity; digital camera; turbidity of water; metrological characteristic; kaolin.

Цветность и мутность вод являются важными обобщенными показателями их качества [1]. Обычно и тот и другой показатели устанавливают колориметрическим методом, к современному направлению которого относится цветометрия для химического анализа [2]. В рамках этого направления перспективным с точки зрения создания тест-методик считают использование офисных планшетных сканеров, бытовых фотокамер и смартфонов.

Особенность цифровой цветометрии заключается в том, что аналитический сигнал регистрирует мультисенсорная фотоприемная матрица. Затем пиксельное изображение обрабатывают средствами встроенной в графический редактор (например, Adobe Photoshop) палитры Histogram [3]. Для работы с цифровыми изображениями на уровне пикселей авторы работы [4] используют возможности математических пакетов MatLab и MathCAD.

В цифровой цветометрии обобщенной аналитической характеристикой является гистограмма изображения, которая представляет собой график статистического распределения пикселей в шкале уровней их яркости (от 0 до 255). В качестве аналитического сигнала используют уровни яркости одного из выбранных каналов цветовой модели RGB. Показано [3], что концентрационная зависимость уровней яркости фотоснимка описывается экспоненциально убывающей функцией первого порядка: $y = y_0 + A \exp(-c/t)$, где y_0 , A и t — постоянные.

Цифровую цветометрию используют для измерения цветности воды в бихромат-кобальтовой шкале [5]. Для стандартизации условий освещен-

ности цветность измеряют в специальном боксе. Найдено, что для построения градуировочной зависимости пригоден только голубой канал (B). Существенно, что интенсивность зеленой компоненты (G) не зависит от градусов цветности воды. Можно думать, что на этом канале окраска воды не будет мешать измерениям других цветометрических характеристик воды, к которым мы относим ее мутность.

Помимо усредненных по цветовому каналу уровней яркости, гистограмма изображения характеризуется стандартным отклонением яркости (в Adobe Photoshop этот параметр обозначен как Std Dev). Стандартное отклонение гистограммы называют также среднестатистическим контрастом (ССК) или просто контрастом (К). В доступной нам литературе примеров аналитического использования ССК не найдено. В фотографии невысокий контраст связан, прежде всего, с размытостью и мутностью фотоснимков, сделанных через грязное окно. Проводя такую аналогию, можно предположить, что ССК можно использовать для измерения мутности жидкостей, если окно фотоаппарата оборудовать «матовым светофильтром», функцию которого выполнит мутная жидкость.

Цель работы — исследование возможностей цифровой цветометрии для измерения мутности воды с использованием ССК в качестве аналитического сигнала. Прежде всего необходимо установить уравнения связи между контрастом и концентрацией водных взвесей каолина, которые применяют для градуирования при турбидиметрическом определении мутности [1]. Для оценки избирательности цифровой турбидиметрии рас-

смотрим проблему мешающего влияния цветности воды на результаты измерения мутности. Правильность цифровой турбидиметрии оценена методом стандартных добавок каолина к пробам водопроводной воды.

Для решения поставленной задачи использовали простой прибор, описанный в работе [6] и предназначенный для визуального измерения прозрачности технической серной кислоты в номинальной (бинарной) шкале «прозрачная – непрозрачная». Прибор является одной из модификаций свечного турбидиметра Джексона (Jackson) [7]¹.

Существенно то, что в приборе свеча заменена на лампу накаливания, излучение которой направляют на жидкость через юстировочный шаблон, выполненный в виде рисунка шахматных полей на матовом стекле. В этом можно усмотреть сходство данной конструкции с известным диском Секки (Secchi), который применяют при измерении прозрачности воды в водоемах [8]. Сочетание прибора, описанного в работе [6], с цифровой фотокамерой и соответствующим программным обеспечением представляет собой цифровой цветометрический турбидиметр.

Оборудование и реактивы. Измерительная установка содержит следующие узлы: цифровую автоматическую фотокамеру марки Coolpix L22 (NIKON), настроенную на режим макросъемки с размером кадра 4000×3000 пикселей; монопод для селфи; металлический штатив Бунзена с высотой стойки 70 см; юстировочную стеклянную пластину с рисунком шахматных полей (сторона квадрата — 0,5 см); источник света (фонарь), выполненный в виде ящика с установленной в нем лампой накаливания (60 Вт); ноутбук, работающий под управлением операционной системы Windows XP; программное обеспечение собственного производства для компьютерной обработки цифровых изображений и каталогизации результатов. Шаблон закреплен над отверстием 8×8 см в верхней крышке фонаря так, чтобы самоклеящаяся пленка с рисунком находилась на тыльной стороне пластины. Внешняя сторона пластины выполняет функцию предметного столика для сосуда с испытуемым образцом. В качестве сосуда использовали рекомендованный в работе [6] мерный цилиндр (по ГОСТ 1770) вместимостью 500 мл. Высота столба жидкости до деления 500 мл составляет 27 см. Внешний вид прибора показан на рис. 1.

Мутность измеряют при фотографировании шаблона шахматных полей через слой жидкости в цилиндре. При этом камеру размещают на шта-

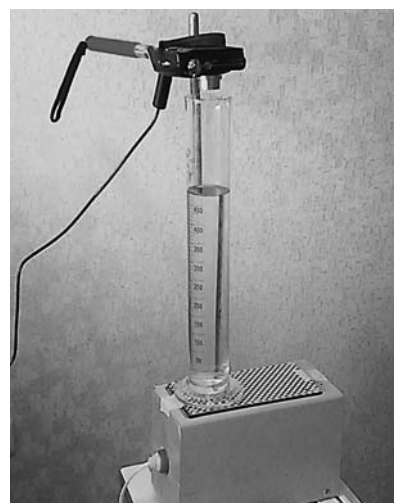


Рис. 1. Модифицированный турбидиметр Джексона

тиве так, чтобы видоискатель камеры был локализован в пределах круглого пятна изображения, а стенки цилиндра образовывали концентрические окружности.

Фотометрические измерения проводили с использованием спектрофотометра Spekol-11 в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 5$ см.

В экспериментах использовали: обогащенный каолин для парфюмерной промышленности; ГСО 65-41-92 мутности по каолину; пирогосфат натрия (ч) для стабилизации взвеси; 0,1 %-ный раствор метилового оранжевого; дистиллированную воду.

Методика выполнения измерений. Уравнение связи аналитического сигнала с концентрацией устанавливали методом множественной добавки стандартного раствора взвеси к пробе воды фиксированного объема (500 мл). Суммарный объем добавки не превышал 15 мл. При этом систематическая погрешность разведения компенсируется погрешностью из-за увеличения высоты столба жидкости. Основной стандартный раствор (ОС) обычно содержал 1 г/л каолина. Его готовили в соответствии со стандартом [1], а концентрацию устанавливали относительно раствора ГСО 65-41-92 турбидиметрическим методом с использованием спектрофотометра при $\lambda = 520$ нм и $l = 5$ см. В нашем случае концентрации растворов ОС и ГСО оказались статистически неразличимыми.

В цилиндр вносят необходимый объем дистиллированной или водопроводной воды и измеряют ее цветометрические характеристики после фотографирования. Затем воду переливают в сосуд для смешения и вносят заданный объем добавки. После перемешивания раствор из сосуда возвращают в цилиндр и продолжают фотографирование. Обычно ограничиваются четырьмя

¹ Прозрачность (мутность) измеряют высотой столба жидкости при условии «погасания образа» свечи.

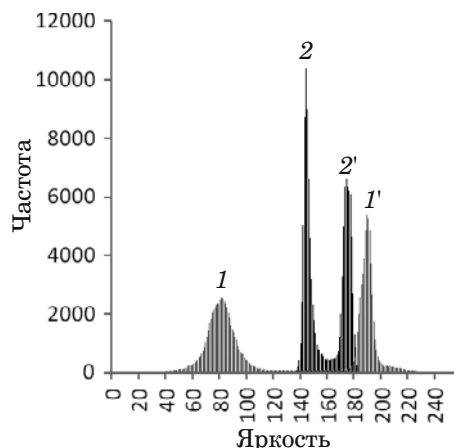


Рис. 2. Гистограммы яркостей для дистиллированной воды (1, 1') и образца с мутностью 12 мг/л по каолину (2, 2')

последовательными добавками. На каждом шаге (кроме первого) добавку удваивали. Первую добавку рассчитывали так, чтобы получить раствор с концентрацией 1 мг/л по каолину. Перед аликвотированием стандартный раствор обязательно перемешивают, если при отстаивании на дне сосуда собираются видимые частицы. Опыты выполняли при комнатной температуре.

Обработка результатов. Для расчета цветометрических характеристик нами в среде быстрой разработки Delphi 7 создана специальная программа. После загрузки фотоснимка программа выполняет его обрезку для выделения наиболее информативных пикселей в центре кадра. Обычно после кадрирования остается около 120 000 пикселей, по которым вычисляется и отображается на экране гистограмма фотоснимка. Ниже приведено соответствующее математическое описание.

На входе программы имеем числовой массив яркостей пикселей по каждому из трех каналов R, G и B. Гистограмма яркостей для выбранного канала строится на замкнутом числовом промежутке уровней яркости $[a; b] = [0; 255]$. При этом масштабная единица числовой оси равна 1. Из всей совокупности яркостей пикселей изображения $x_1, \dots, x_i, \dots, x_n$ извлекается n_j элементов, для которых справедливо равенство:

$$x_i - t_j = 0,$$

где t_j — j -е деление на числовом отрезке, причем $j = \overline{1, k}$ и $k = 256$. Тогда t_j имеет смысл уровня яркости, одинакового для всех элементов выборки пикселей объема n_j .

Строится столбчатая диаграмма, где по вертикальной оси отложены числа n_j против соответствующих значений уровней яркости t_j .

Среднее значение яркости L вычисляется по формуле

$$L = \sum_j^k t_j \frac{n_j}{n},$$

а стандартное (среднеквадратичное) отклонение яркостей — по формуле

$$K = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_j (t_j - L)^2 n_j}.$$

Значения L и K восстанавливаются по каждому цветовому каналу R, G и B. Предусмотрено также вычисление величины, названной нами фотографической мутностью²:

$$S_f = \lg(K_0/K), \quad (1)$$

где K_0 — контраст, измеренный для контрольного опыта.

Типичные гистограммы приведены на рис. 2. Видим, что распределение яркостей пикселей изображения шаблона шахматных полей является двумодальным. Это вполне ожидаемо, поскольку объект состоит из череды белых и черных квадратов. Изображения белых квадратов на гистограмме проявляются в области «светов», а черных — в области «теней». На рис. 2 пики теней — это пики 1 и 2, а пики светов — 1' и 2'. При увеличении мутности пики света и тени сближаются, причем тени смещаются в шкале яркости в большей мере, чем свет. Если для дистиллированной воды расстояние между правой и левой ветвями гистограммы составляет 109 единиц в шкале яркости, то в случае каолиновой взвеси — уже 31 единицу. «Размах» между светом и тенями уменьшается, уменьшается и контраст, вычисленный по приведенному выше уравнению.

Покажем, что из всех цветометрических характеристик для определения мутности больше других подходит значение контраста, который должен уменьшаться при повышении мутности. На рис. 3 показана корреляционная связь между контрастом K и яркостью L фотоизображений, полученных в ходе наших экспериментов по добавлению стандартного раствора каолина к пробам дистиллированной воды. Видим, что между этими признаками наблюдается слабая корреляционная связь: коэффициент корреляции $r \approx -0,5$. Однако проверка по t -критерию показала, что r статистически значим при уровне значимости $\alpha = 5\%$ и $f = 25$, причем с увеличением кон-

² По аналогии с выражением для турбидиметрической мутности.

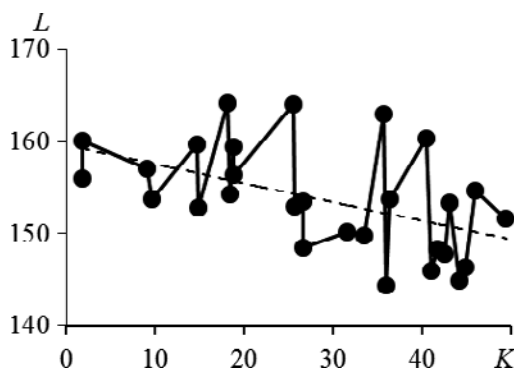


Рис. 3. Корреляционная связь между контрастом и яркостью изображения на G канале в интервале концентраций каолина от 1 до 35 мг/л

центрации каолина контраст уменьшается в широком интервале значений — от 50 до 2 единиц. Яркость при этом, как ни странно, несколько увеличивается (на 10 единиц). Из рис. 3 видим, что значения L значительно отклоняются от линейной регрессии. Аналогичная картина наблюдается при измерениях на каналах R и B. Все это указывает на предпочтительность использования контраста фотоснимка в качестве аналитического сигнала для измерения мутности.

Для определения взвешенных веществ в жидкости необходимо установить уравнение связи между контрастом как аналитическим сигналом и концентрацией. В фотографии хорошо известно, что контрастность снимка существенно зависит от освещенности объекта, т.е. светового потока, приходящегося на единицу площади объекта. Очевидно, что для устранения влияния на контраст изменения световых потоков из-за боковых засветок следует проводить относительные измерения, где в качестве базы для сравнения выступает контраст изображения в отсутствие пробы (фоновый контраст). Величина $K/K_0 = T$ по формальным признакам аналогична степени пропускания в турбидиметрии: $I/I_0 = T$. Логарифм величины, обратной T [см. уравнение (1)], мы называем фотографической мутностью. Продолжая аналогию, можно ожидать, что уравнение связи будет иметь вид:

$$S_f = k_f l c, \quad (2)$$

где k — удельный коэффициент мутности³, l — длина светового пути, c — концентрация взвеси. Величина коэффициента мутности определяется химической природой взвеси, размером и формой частиц, а также спектральным составом световых потоков. С точки зрения аналитического

³ В турбидиметрии удельный коэффициент мутности имеет размерность мл/мкг/см.

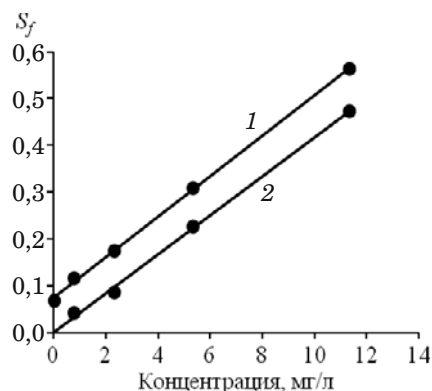


Рис. 4. Зависимости фотографической мутности от концентрации добавки каолина к пробе водопроводной (1) и дистиллированной (2) воды

применения произведение $kl = k'$ имеет смысл коэффициента чувствительности методики.

На рис. 4 приведены зависимости фотографической мутности от концентрации добавки стандартной взвеси каолина к пробам водопроводной и дистиллированной воды (500 мл). Измерения выполнены на G-канале. Зависимость для дистиллированной воды аппроксимирована МНК линейным уравнением без свободного члена. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,998$, т.е. необъясненная вариация в данных составляет 0,2 %, что говорит о справедливости уравнения связи (2). График 1 для водопроводной воды на рис. 4 располагается выше графика 2, причем кривые практически параллельны друг другу. Коэффициент достоверности ЛМНК-аппроксимации для графика 1 оказался даже выше: $R^2 = 0,999$. Из этих рассуждений следует вывод о независимости (линейности) вкладов принадлежащих водопроводной воде взвешенных частиц и частиц стандартной взвеси каолина в общую мутность. В математической записи имеем:

$$S_f = k'_x c_x + k'_{st} c_{st} = a + bc_{st}. \quad (3)$$

В общем случае коэффициент k'_x для взвеси в водопроводной воде может отличаться от k'_{st} каолина. Справедливость уравнения (3) для кривой с добавками указывает лишь на отсутствие коллоидно-химических взаимодействий между компонентами водопроводной воды и каолином.

В методе градуировки кривая 2 на рис. 4 представляет собой градуировочную зависимость. Искомое содержание взвеси в водопроводной воде, эквивалентное концентрации каолина, находят по уравнению:

$$c'_x = \frac{S_f}{k'_{st}} = \frac{k'_x}{k'_{st}} c_x. \quad (4)$$

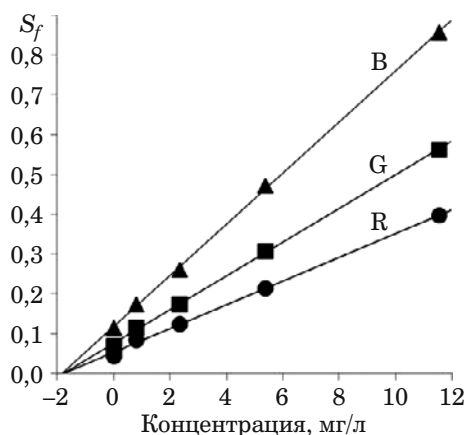


Рис. 5. Мутность водопроводной воды на разных каналах как функция концентрации добавки

Очевидно также, что необходимое для этого значение углового коэффициента k'_{st} можно получить по способу «внутреннего стандарта», т.е. из кривой 1 на рис. 4. Этот вариант установления k'_{st} предпочтителен в полевых условиях.

Значения углового коэффициента градуировочной зависимости, найденные из четырех серий стандартных добавок к пробам водопроводной и дистиллированной воды, хорошо воспроизводятся и статистически неразличимы (табл. 1).

Покажем это с использованием приемов проверки статистических гипотез [9]. Гипотеза об однородности дисперсий не отвергается, поскольку по критерию Фишера $F_{ст} = (0,002/0,001)^2 = 4,00 < F(0,05; 3; 3) = 9,28$. Гипотеза о равенстве средних значений k'_{st} , полученных на фоне водопроводной и дистиллированной воды, также не отвергается, поскольку по двухстороннему критерию Стьюдента

$$t_{ст} = \frac{|0,045 - 0,042|}{0,0015} \sqrt{\frac{4 \cdot 4}{4 + 4}} = 2,66 < t(0,05; 6) = 2,97.$$

Статистическая неразличимость угловых коэффициентов градуировочных зависимостей косвенно указывает на отсутствие систематических погрешностей при определении мутности водопроводной воды с использованием уравнения (4).

Из рис. 5 видно, что концентрационная зависимость (3) выполняется не только на зеленом, но и на всех каналах RGB-модели, причем при экстраполяции в область малых концентраций

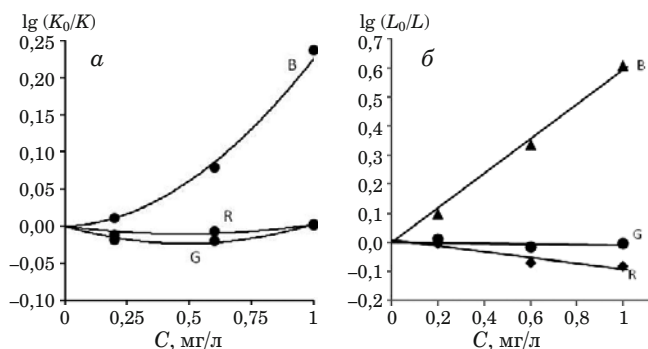


Рис. 6. Концентрационные зависимости относительного контраста (а) и относительной яркости (б) растворов метилового оранжевого в полулогарифмических координатах

зависимости пересекаются практически в одной точке, соответствующей $c_x = -c_{st}$. Кроме того, экспериментально установлено, что при фиксированной концентрации S_f прямо пропорциональна высоте столба жидкости в измерительном сосуде. Это также согласуется с уравнениями (2) и (3).

Из рис. 5 следует, что чувствительность dS_f/dc увеличивается в последовательности $R < G < B$, причем коэффициенты чувствительности соотносятся как $R:G:B = 0,7:1:1,5$. Несмотря на то, что на голубом канале чувствительность выше, его можно рекомендовать для измерения сравнительно небольшой каолиновой мутности образцов (не более 20 мг/л). Ограничения обусловлены эффектами коагуляции частиц взвеси, более выраженным при использовании коротковолнового излучения.

Использование зеленого канала предпочтительно также по причине отсутствия влияния желто-коричневого окрашивания взвесей на результаты измерения фотографической мутности воды. Об этом можно судить из опытов с метиловым оранжевым (рис. 6). По нашим данным, максимум светопоглощения исследуемых растворов метилового оранжевого соответствовал $\lambda = 450$ нм. Кажущаяся мутность (см. рис. 6, а) растворов красителя на G и R каналах мало отличается от нуля, поэтому окраска не должна мешать измерениям мутности. Заметное увеличение фотографической мутности $S_f = \lg(K_0/K)$ наблюдается на голубом канале, однако S_f нелинейно зависит от концентрации красителя.

Таблица 1. Угловые коэффициенты (л/мг/см) градуировочных зависимостей, полученных на фоне водопроводной и дистиллированной воды на G-канале

Объект	Номер серии				Среднее	Стандартное отклонение
	1	2	3	4		
Водопроводная вода	0,045	0,045	0,047	0,043	0,045	0,0020
Дистиллированная вода	0,042	0,043	0,041	0,042	0,042	0,00094

Известно, что в спектральном диапазоне В-каналу соответствует спектральный цвет с $\lambda = 435$ нм, а каналам G и R — $\lambda = 546$ нм и $\lambda = 700$ нм. Поэтому если окраска раствора является дополнительной к спектральной характеристике канала, то аналитический эффект максимален. Отметим, что мешающее влияние желтого окрашивания образцов воды при турбидиметрических измерениях мутности в работе [1] устраняют выбором длины волны $\lambda = 520$ нм, «отсекающей» коротковолновое излучение. Аналогичного результата в цветометрии рассеяния достигают путем выбора G-канала.

Измерения цветности несложно осуществить и с помощью нашего прибора. Для этого, как следует из рис. 6, б, вместо контраста K цветных фотоснимков следует использовать яркость L . Оказалось, что концентрационная зависимость нормированной на значение контрольного опыта яркости ($T = L/L_0$) линейна в полулогарифмических координатах: $\lg(L_0/L) = k'c$. Заметим, что часто используемая в работах цветометрическая функция имеет вид $Y = Y_0 + A \exp(-c/t)$, где Y_0 , A и t — регрессионные параметры [2, 3]. Особенностью этой функции является ее зависимость от трех параметров. В нашем случае уравнение связи имеет вид экспоненциального уравнения нулевого порядка; параметр Y_0 в нем отсутствует. Возможно, что отмеченное различие обусловлено использованием в нашем приборе юстировочного устройства в виде рисунка шахматных полей.

Полученные результаты согласуются с выводами других авторов. Так, для определения цветного числа окрашенных в желтый цвет масел использовали калибровку по яркости синей компоненты [4]. Показано [5], что для измерения цветности воды также предпочтителен В-канал. Из вышеизложенного следует, что мутность должна мешать измерению цветности воды, вместе с тем цветность воды не должна мешать измерениям мутности⁴. Мешающее влияние мутности окрашенных образцов воды в работе [1] устраняют фильтрацией через мембранный фильтр № 4.

Оценим метрологические характеристики измерения мутности воды фотографическим методом (табл. 2). При обработке методом градуировки использовали уравнение (4) с градуировоч-

ным коэффициентом $k' = 0,042$ из табл. 1, установленным при измерениях с дистиллированной водой на G-канале. Одновременно с этим мутность измеряли способом множественной стандартной добавки (МСД) каолина к четырем аликвотным частям пробы водопроводной воды.

Как следует из рис. 5 и уравнения (3), возможны два варианта метода МСД. Первый известен как метод Грана, который сводится к графической экстраполяции зависимости до пересечения с осью концентраций добавки. При этом получают $c_x = -c_{st}$ (рис. 5). Во втором, алгебраическом варианте, концентрацию образца находят из соотношения коэффициентов уравнения (3):

$$c_x = a/b. \quad (5)$$

Значения c_x , вычисленные по уравнению (5), приведены в табл. 2.

Найденные двумя методами средние значения мутности пробы воды статистически не различаются, поскольку

$$t_{ct} = \frac{|1,24 - 1,37|}{0,32} \sqrt{\frac{4 \cdot 4}{4 + 4}} = 0,59 < t(0,05; 6) = 2,97.$$

Тогда если метод МСД признать референтным, метод градуировки следует считать правильным. Несколько неожиданной является обнаруженная равная точность методов. Действительно, $F_{ct} = (0,35/0,29)^2 = 1,45 < F(0,05; 3; 3) = 9,28$. В литературе принято считать метод Грана более точным.

Отметим, что согласно ГОСТ 27384 [10] мутность воды в каолиновой шкале не должна превышать 1,5 мг/л при нормативе погрешности измерения 20 %. Тогда нормативное стандартное отклонение $\sigma_0 = 1,5 \cdot 0,2 = 0,3$ мг/л. Проверим гипотезу о том, что генеральное стандартное отклонение σ метода анализа статистически не отличается от норматива 0,3 мг/л. Иначе, полагаем $H_0: \sigma = \sigma_0$. Для проверки гипотезы воспользуемся χ^2 -тестом [9, С. 119]:

$$\frac{s^2}{\sigma_0^2} = \frac{0,23^2}{0,30^2} = 0,59 < \frac{\chi^2(P = 0,95, f = 3)}{f} = \frac{7,8}{3} = 2,6.$$

Исходя из знака неравенства, гипотеза о соответствии точности фотографической методики нормативу [10] не отвергается.

Таблица 2. Результаты измерения мутности пробы водопроводной воды по каолину двумя методами

Метод	Концентрация, мг/л				Среднее	Стандартное отклонение	Относительное стандартное отклонение
Градуировка	1,41	0,94	1,05	1,56	1,24	0,29	0,23
МСД	1,58	1,12	1,03	1,76	1,37	0,35	0,26

⁴ При надлежащем выборе цветового канала.

Косвенно о правильности фотографической методики определения мутности говорит согласованность наших оценок мутности случайно выбранной пробы водопроводной воды с нормативом качества воды. Если мутность 1,5 мг/л считать верхней границей допустимого диапазона мутности, то найденное значение 1,24 мг/л мутности пробы не выходит за допустимые границы. Близость найденного значения к нижней границе критического диапазона (1,5 мг/л) можно объяснить тем, что пробу отбирали из-под крана в паводковый период.

Исследование показало, что цифровая цветометрия, где в качестве аналитического сигнала выступает среднестатистический контраст фотоснимка юстировочного шаблона шахматных полей, может быть использована для определения мутности воды. Особенностью описанного метода является использование бытовой фотокамеры и компьютера, что обуславливает простоту, гибкость, мобильность и низкую стоимость цифрового мутномера. Дальнейшие исследования для адаптации метода к измерениям вне лаборатории должны быть направлены на использование естественного освещения и совершенствование оптических свойств измерительного сосуда.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 3351–74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности. — М.: Изд-во Стандартов, 1985. — 7 с.
- Иванов В. М., Моногарова О. В., Осолок К. В. Возможности и перспективы развития цветиметрического метода в аналитической химии / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 10. С. 1011 – 1025.
- Апяри В. В., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А. Аналитические возможности цифровых цветиметрических технологий. Определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана / Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 1. С. 36 – 42.
- Хрипушин В. В., Рудакова Л. В., Рудаков О. Б., Байдишева О. Б. Цветиметрические методики определения цветного числа растительных масел / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 9 – 13.
- Болотов В. М., Комарова Е. В., Саввин П. Н., Хрипушин В. В. Изучение цветиметрических характеристик воды с использованием метода компьютерной цветиметрии / Вестн. Воронежского гос. ун-та инженерных технологий. 2013. № 4. С. 154 – 156.
- ГОСТ 2184–2013. Кислота серная техническая. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2471175> (дата обращения 11.08.2017).
- Теория и практика измерения мутности / ЭкоИнструмент. URL: <http://www.ecoinstrument.ru> (дата обращения 06.08.2017).
- Муравьев А. Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. — СПб.: Кримас+, 2004. — 248 с.
- Дерффель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994. — 268 с.
- ГОСТ 27384. Вода. Нормы погрешности измерения показателей состава и свойств. — М.: Стандартинформ, 2010. — 9 с.

REFERENCES

- RF State Standard GOST 3351–74. Drinking water. Methods for determining the taste, odor, color and turbidity. — Moscow: Izd. Standartov, 1985. — 7 p. [in Russian].
- Ivanov V. M., Monogarova O. V., Oskolok K. V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry / J. Anal. Chem. 2015. Vol. 70. N 10. P 1165 – 1178.
- Aparyi V. V., Dmitrienko S. G., Zolotov Yu. A. Analytical possibilities of digital colorimetry: Determination of nitrite using polyurethane foam / Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya. 2011. Vol. 52. N 1. P. 36 – 42 [in Russian].
- Khripushin V. V., Rudakova L. V., Rudakov O. B., Baidicheva O. B. Colorimetric procedures of color value determination in vegetable oils / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 5. P. 9 – 13 [in Russian].
- Bolotov V. M., Komarova E. V., Savvin P. N., Khripushin V. V. The study of the chromaticity characteristics of the water using the method of computer chromaticity / Vestn. Voronezh. Gos. Univ. Inz. Tekhnol. 2013. N 4. P. 154 – 156 [in Russian].
- RF State Standard GOST 2184–2013. The sulfuric acid. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2471175> (accessed 11.08.2017) [in Russian].
- Theory and practice turbidity measurement / ÉkoInstrument. URL: <http://www.ecoinstrument.ru> (accessed 06.08.2017).
- Murav'ev A. G. Guidance on the definition of indicators of water quality field methods. — St. Petersburg: Krismas+, 2004. — 248 p. [in Russian].
- Doerffel K. Statistik in der analytischen Chemie. — Leipzig, 1990.
- RF State Standard GOST 27384. The error of measurement of composition and properties. — Moscow: Standartinform, 2010. — 9 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-021-024

УДК (UDC) 543.42.546.791

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТОРИЯ (IV) ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ¹

© Абель Мамедали оглы Магеррамов, **Рафига Алирза кызы Алиева**,
Зумруд Мамед кызы Алиева, Фидан Нариман кызы Бахманова,
Фамиль Муса оглы Чырагов

Бакинский Государственный Университет, г. Баку, Азербайджан; e-mail: fidan_chem@rambler.ru

Статья поступила 7 апреля 2017 г.

Синтезирован хелатообразующий сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащий фрагменты *n*-аминобензойной кислоты. Исследованы сорбционные и комплексообразующие свойства модифицированного сорбента по отношению к торию (IV) и определены основные количественные характеристики сорбции ионов металла. Построена изотерма сорбции тория синтезированным сорбентом и найдены оптимальные условия концентрирования ($\text{pH} = 4$; $V = 20$ мл; $m_{\text{сорб}} = 0,05$ г). Рассчитанное значение сорбционной емкости ($C_{\text{Th}} = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) составило 853 мг/г. Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) на десорбцию тория (IV) в статических и динамических условиях: в качестве десорбента предпочтительно использовать 2 М HNO_3 . Изучено влияние мешающих ионов и скорости подачи раствора пробы и элюента на извлечение тория в динамических условиях. Степень извлечения ионов тория (IV) при оптимальных условиях превышает 92 %. Разработана методика сорбционно-фотометрического определения тория (IV) в морской воде.

Ключевые слова: сорбент; сорбция; торий; концентрирование; десорбция; спектрофотометрия.

CONCENTRATION OF THORIUM (IV) BY CHELATING SORBENT

© Abel Mamedali oglu Maharramov, **Rafiga Alirza gizi Alieva**, Zumrud Mammad gizi Aliyeva, Fidan Nariman gizi Bahmanova, and Famil Musa oglu Chyragov

Baku State University, Faculty of Chemistry, Z. Khalilov str. 23, Baku, Az 1148, Azerbaijan, fidan_chem@rambler.ru

Submitted April 7, 2017.

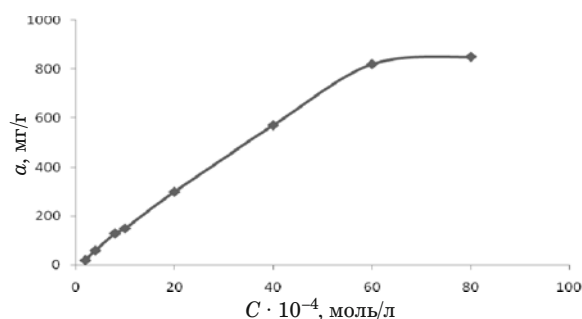
A chelating sorbent based on a copolymer of maleic anhydride with styrene containing fragments of *p*-aminobenzoic acid is synthesized. The sorption and complexing properties of the modified sorbent relative to thorium (IV) are studied and the main quantitative characteristics of metal ion sorption are determined. An isotherm of thorium sorption with the synthesized sorbent is constructed and optimal concentration conditions ($\text{pH} = 4$; $V = 20$ ml; $m_{\text{sorb}} = 0.05$ g) are specified. Calculate value of the sorption capacity is 853 mg/g ($C_{\text{Th}} = 8 \times 10^{-3}$ mol/liter). The effect of various mineral acids (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) on desorption of thorium (IV) in static and dynamic conditions is studied. The maximum desorption of thorium (IV) occurs in nitric acid. The degree of extraction of thorium (IV) ions under optimal conditions exceeds 92%. A technique of sorption-photometric determination of thorium (IV) in seawater is developed.

Key words: sorbent; sorption; thorium; concentration; desorption; spectrophotometry.

Радиоактивные элементы, в том числе и торий, являются весьма нежелательной примесью во многих объектах окружающей среды. В связи с токсичностью его обнаружение и определение представляют собой актуальную задачу. Для отделения микроколичеств тория используют раз-

нообразные методы, в частности, в качестве сорбентов для тория предложено большое количество соединений [1 – 11]. Все эти сорбенты обладают определенными недостатками. У некоторых из них низкая сорбционная емкость [1 – 5]; некоторые сорбенты максимально извлекают торий при нагревании до 45 – 60 °С, но при комнатной температуре сорбция металла незначительна [6 – 8]; для некоторых сорбентов сорбция тория уменьшается в присутствии K^+ , Na^+ , Li^+ [9];

¹ Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития науки при Президенте Азербайджанской Республики — Грант № EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/19/4.



Изотерма сорбции тория (IV) полученным сорбентом ($m_{\text{сорб}} = 30$ мг, $V = 20$ мл, $\text{pH} = 4$)

в некоторых случаях необходим длительный контакт (20 – 78 часов) [10].

Учитывая все эти недостатки, поиск новых сорбентов остается актуальным. Публикации последних лет свидетельствуют о том, что сополимер малеинового ангидрида со стиролом является перспективной матрицей для получения хелатообразующих сорбентов [12, 13].

Основная цель настоящей работы — исследовать сорбцию тория (IV) хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты *n*-аминобензойной кислоты, и разработать методику сорбционно-фотометрического определения тория (IV) в морской воде.

Реагенты и растворы. Реагент для фотометрического определения тория (IV) 2,3,4-тригидрокси-4'-фторазобензол был получен азосочетанием диазотированного амина с пирогаллолом в слабокислой среде по методике [14], его состав и строение были установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. В работе использовали полимерный хелатообразующий сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащий фрагменты *n*-аминобензойной кислоты, который был синтезирован по методике [15] и высушен при 50 – 60 °С.

Исходный ($1 \cdot 10^{-2}$ М) раствор тория (IV) готовили растворением точной навески $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (хч) в дистиллированной воде [16], а рабочие растворы тория (IV) — разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. Для создания необходимой кислотности использовали HCl (pH 1 – 2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3 – 11). Постоянную ионную силу растворов поддерживали добавлением KCl (чда).

Аппаратура. pH растворов измеряли с помощью иономера PHS-25 со стеклянным электродом, а оптическую плотность растворов — с использованием фотоколориметра КФК 2 ($l = 1$ см). В качестве реагента для фотометрического определения тория (IV) использовали 2,3,4-тригидрокси-4'-фторазобензол [17]. Исследовали сорбцию в статических и динамических

условиях. В последнем случае растворы пропускали через стеклянную миниколонку (внутренний диаметр — 0,5 см, длина — 5 см), заполненную полимерным хелатообразующим сорбентом (100 мг).

Влияние pH на сорбцию. Изучили влияние pH в диапазоне от 1 до 10 на сорбцию тория (IV) хелатообразующим сорбентом в статических условиях. К 50 мг сорбента добавляли 2 мл 10^{-2} М раствора тория (IV) и оставляли в буферном растворе при $\text{pH} = 1 - 8$. Через 24 ч смесь отфильтровывали и измеряли оптическую плотность на длине волны 490 нм. Количество оставшегося тория (IV) в растворе находят на основе кривой зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитывают соответственно количество поглощенного тория (IV).

Результаты исследования показали, что Th (IV) извлекается количественно при pH 4. Дальнейшие эксперименты проводили при данном значении pH .

Чтобы определить оптимальные условия извлечения тория (IV), построили изотерму сорбции (рисунок). Результаты эксперимента показали, что с увеличением концентрации тория (IV) в растворе количество сорбированного металла растет. Сорбция максимальна при концентрации раствора $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что позволяет определить значение сорбционной емкости $\text{CE} = 853$ мг/г.

Влияние ионной силы. Увеличение ионной силы до 0,2 моль/л заметно не влияет на сорбцию. Последующее увеличение ионной силы приводит к значительному уменьшению сорбции за счет уменьшения возможности комплексообразования тория (IV). Изучили также зависимость сорбции от времени. Полная сорбция тория (IV) в статических условиях происходит после 2 ч.

Изучение десорбции. Изучили десорбцию тория (IV) растворами минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) различной концентрации и разного объема. Эксперимент показал, что десорбция тория (IV) максимальна при использовании 5 мл 2 М азотной кислоты (табл. 1).

После установления оптимальных условий сорбционного и десорбционного равновесия в статических условиях изучили сорбцию тория (IV) в динамических условиях.

Влияние скорости потока растворов пробы и элюента. Скорость потока растворов пробы и элюента является важной характеристикой при разделении и концентрировании на миниколонке с сорбентом. Раствор тория (IV) пропускали через миниколонку, содержащую 100 мг хелатообразующего сорбента, со скоростью 1 – 5 мл/мин. Установлено, что оптимальная скорость потока составляет 1,0 мл/мин. При ско-

Таблица 1. Значения степени десорбции тория (IV) растворами кислот различных концентрации и объема

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %	
		V = 5 мл	V = 10 мл
HCl	0,5	83	87
	1,0	87	89
	1,5	90	92
	2,0	89	93
HClO ₄	0,5	81	82
	1,0	84	87
	1,5	88	90
	2,0	90	91
HNO ₃	0,5	89	92
	1,0	93	96
	1,5	97	98
	2,0	98	98
H ₂ SO ₄	0,5	83	84
	1,0	86	90
	1,5	90	92
	2,0	94	95

рости потока выше 1,5 мл/мин степень извлечения снижается. Сорбированные ионы количественно извлекаются из сорбента при скорости потока элюента 1 – 5 мл/мин. В дальнейшем в качестве элюента использовали 5 мл 2 М HNO₃ со скоростью потока 1 мл/мин.

Матричные влияния. При концентрировании микроколичеств тория (IV) из образцов морской воды и воды, полученной при выкачивании нефти, на миниколонке с хелатообразующим сорбентом мешают макро- и микрокомпоненты: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻. Для изучения влияния этих ионов добавляли по отдельности различные их количества к 50 мл раствора, содержащего 7 · 10⁻⁵ моль/л тория (IV). Затем эти растворы концентрировали и анализировали, как описано выше. Результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что основные макро- и микрокомпоненты заметно не влияют на извлечение тория (IV) предложенным сорбентом: в оптимальных условиях ионы тория (IV) количественно сорбируются и десорбируются ($R > 95\%$).

Разработанный метод применен для определения микроколичеств тория (IV) в морской воде, взятой с восточного побережья Каспийского моря (Пираллахы, Азербайджанская республика), с предварительным концентрированием.

Выполнение анализа и правильность результатов. 100 мл отфильтрованной анализируемой пробы доводят до нужного значения pH добавлением HNO₃ и пропускают через миниколонку

Таблица 2. Степень извлечения тория (IV) в присутствии мешающих ионов (скорость потока — 1,0 мл/мин; $m_{\text{сорб}} = 100$ мг)

Ион	Концентрация, мкг/мл	R, %
Na ⁺	22 000	98
K ⁺	36 000	99
Mg ²⁺	4 000	95
Ca ²⁺	5 500	95
Cl ⁻	35 000	97
SO ₄ ²⁻	9 000	97
Cu ²⁺	8	96
Mn ²⁺	11	96
Fe ³⁺	10	95
Al ³⁺	9	96

($m_{\text{сорб}} = 100$ мг) со скоростью 1,0 мл/мин. Сорбированные ионы металлов элюируют 1 мл 2 М HNO₃ при оптимальной скорости (1,0 мл/мин). В элюате концентрацию тория (IV) определяют фотометрическим методом. Результаты анализа, рассчитанные в предположении 100 %-ного извлечения определяемых ионов ($n = 6$; $P = 0,95$), приведены ниже:

Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл
—	11,6 ± 0,58
5	15,42 ± 0,771
10	21,3 ± 1,339

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования хелатообразующего сорбента, содержащего фрагменты *n*-аминобензойной кислоты, для сорбционно-фотометрического определения тория (IV). Сорбент применен для определения микроколичеств тория (IV) в морской воде. Предлагаемый сорбент обладает рядом преимуществ по сравнению с известными: большей сорбционной емкостью, чем описанные в работах [1 – 5] сорбенты; хорошо извлекает торий (IV) при комнатной температуре — нет необходимости в нагреве, как описано в работах [6 – 8]; сорбции не мешают ионы K⁺, Na⁺, Li⁺, в отличие от сорбента [9]; сорбционное равновесие достигается быстро (2 ч) по сравнению с сорбентом, описанным в работе [10]. Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ye F., Tang Y. The modeling evidences for Th (IV) sorption on graphene oxide / J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 310. N 2. P. 565 – 571.
2. Miraoui A., Didi M. Thorium (IV) sorption onto sodium bentonite and magnetic bentonite / European Chem. Bull. 2015. Vol. 4. P. 512 – 521.

3. Boveiri Monji A., Ghoulipour V., Mallah M. H., Maraghe-Mianji B. Selective sorption of thorium (IV) from highly acidic aqueous solutions by rice and wheat bran / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 303. N 1. P. 949 – 958.
4. Милотин В. В., Гелис В. М., Некрасова Н. А. и др. Сорбция ионов актинидов мезопористыми фосфорсодержащими кремнеземами / *Радиохимия*. 2014. Т. 56. № 3. С. 223 – 226.
5. Bai Z.-Q., Li Z.-J., Wang C.-Z., et al. Interactions between Th (IV) and graphene oxide: experimental and density functional theoretical investigations / *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. N 7. P. 3340 – 3347.
6. Sharma P., Sharma M., Tomar R. Na-HEU zeolite synthesis for the removal of Th (IV) and Eu (III) from aqueous waste by batch process / *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013. Vol. 44. N 3. P. 480 – 488.
7. Chen L., Gao X. Thermodynamic study of Th (IV) sorption on attapulgite / *Appl. Radiat. Isotopes*. 2008. Vol. 67. N 1. P. 1 – 6.
8. Wang M., Tao X., Song X. Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption characteristics of Th (IV) on oxidized multiwalled carbon nanotubes / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. Vol. 288. N 3. P. 859 – 865.
9. Tan X., Wang X., Chen C., Sun A. Effect of soil humic and fulvic acids, pH and ionic strength on Th (IV) sorption to TiO₂ nanoparticles / *Appl. Radiat. Isotopes*. 2007. Vol. 65. N 4. P. 375 – 381.
10. Zhang H., Zheng D., Tao Z. Sorption of thorium (IV) ions on gibbsite: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration, phosphate and fulvic acid / *Colloids Surf. A*. 2006. Vol. 278. P. 46 – 52.
11. Al-Shaybe M., Fawwaz K. Adsorption of thorium (IV) and uranium (VI) by tulul al-shabba zeolitic tuff, jordan / *Jordan J. Earth Environ. Sci.* 2009. Vol. 2. Special Publication. N 1.
12. Магеррамов А. М., Гаджиева С. Р., Бахманова Ф. Н. и др. Концентрирование урана (VI) хелатообразующим сорбентом и фотометрическое определение с 2,3,4-тригидрокси-3'-нитро-4'-сульфоазобензолом / *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 5. С. 480 – 483.
13. Басаргин Н. Н., Магеррамов А. М., Гаджиева С. Р. и др. Определение урана (VI) в природных водах после концентрирования сорбентом, содержащим фрагменты м-аминофенола / *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68. № 2. С. 136 – 139.
14. Гамбаров Д. Г. Новый класс фотометрических реагентов-азосоединения на основе пирогаллола: дис. ... докт. хим. наук. — М., 1984. — 295 с.
15. Алиева Р. А., Велиев В. Н., Гамидов С. З., Чырагов Ф. М. Исследование сорбции меди (II) полимерным сорбентом / *Химические проблемы*. 2006. № 4. С. 720 – 721.
16. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1964. — 261 с.
17. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1972. — 407 с.
2. Miraoui A., Didi M. Thorium (IV) sorption onto sodium bentonite and magnetic bentonite / *European Chem. Bull.* 2015. Vol. 4. P. 512 – 521.
3. Boveiri Monji A., Ghoulipour V., Mallah M. H., Maraghe-Mianji B. Selective sorption of thorium (IV) from highly acidic aqueous solutions by rice and wheat bran / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 303. N 1. P. 949 – 958.
4. Milyutin V. V., Gelis V. M., Nekrasova N. A., et al. Sorption of actinide ions onto mesoporous phosphorus-containing silicas / *Radiochemistry*. 2014. Vol. 56. N 3. P. 262 – 266.
5. Bai Z.-Q., Li Z.-J., Wang C.-Z., et al. Interactions between Th (IV) and graphene oxide: experimental and density functional theoretical investigations / *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. N 7. P. 3340 – 3347.
6. Sharma P., Sharma M., Tomar R. Na-HEU zeolite synthesis for the removal of Th (IV) and Eu (III) from aqueous waste by batch process / *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013. Vol. 44. N 3. P. 480 – 488.
7. Chen L., Gao X. Thermodynamic study of Th (IV) sorption on attapulgite / *Appl. Radiat. Isotopes*. 2008. Vol. 67. N 1. P. 1 – 6.
8. Wang M., Tao X., Song X. Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption characteristics of Th (IV) on oxidized multiwalled carbon nanotubes / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. Vol. 288. N 3. P. 859 – 865.
9. Tan X., Wang X., Chen C., Sun A. Effect of soil humic and fulvic acids, pH and ionic strength on Th (IV) sorption to TiO₂ nanoparticles / *Appl. Radiat. Isotopes*. 2007. Vol. 65. N 4. P. 375 – 381.
10. Zhang H., Zheng D., Tao Z. Sorption of thorium (IV) ions on gibbsite: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration, phosphate and fulvic acid / *Colloids Surf. A*. 2006. Vol. 278. P. 46 – 52.
11. Al-Shaybe M., Fawwaz K. Adsorption of thorium (IV) and uranium (VI) by tulul al-shabba zeolitic tuff, jordan / *Jordan J. Earth Environ. Sci.* 2009. Vol. 2. Special Publication. N 1.
12. Magerramov A. M., Gadzhieva S. R., Bakhmanova F. N., et al. Preconcentration of uranium (VI) on a chelating adsorbent followed by photometric determination with 2,3,4-trihydroxy-3'-nitro-4'-sulfoazobenzene / *J. Anal. Chem.* 2011. Vol. 66. N 5. Article 465.
13. Basargin N. N., Magerramov A. M., Gadzhieva S. R., et al. Determination of uranium (VI) in natural Waters after preconcentration on adsorbent containing m-aminophenol fragments / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 2. P. 123 – 126.
14. Gambarov D. G. A new class of photometric reagents-azo-compounds based on pyrogallol. Doctoral Thesis. — Moscow, 1984. — 295 p. [in Russian].
15. Aliyeva R. A., Valiyev V. N., Gamidov S. Z., Chyragov F. M. Chemical Study of copper (II) sorption by the polymeric sorbent / *Khim. Probl.* 2006. N 4. P. 720 – 721 [in Russian].
16. Korostelev P. P. Preparation of solutions for chemical analytical work. — Moscow: Nauka, 1964. — 261 p. [in Russian].
17. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. A practical guide to photometric and spectrophotometric analysis. — Leningrad: Khimiya, 1972. — 407 p. [in Russian].

REFERENCES

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-25-31

УДК (UDC) 539.26;519.65;51–72;543.44

ПОЛНОПРОФИЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ МЕТОДА РИТВЕЛЬДА, САМОКОНФИГУРИРУЕМОГО МНОГОПОПУЛЯЦИОННОГО ГЕНЕТИЧЕСКОГО АЛГОРИТМА И ДАННЫХ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА*

© Александр Николаевич Залого¹, Петр Сергеевич Дубинин¹,
Игорь Степанович Якимов¹, Оксана Евгеньевна Безрукова¹,
Сергей Васильевич Бураков², Константин Александрович Гусев²,
Мария Евгеньевна Семенкина²

¹ Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия;
e-mail: zaloga@yandex.ru, dubinin-2005@yandex.ru, i-s-yakimov@yandex.ru

² Сибирский государственный университет науки и технологий имени акад. М. Ф. Решетнева, г. Красноярск, Россия;
e-mail: burakov_krasu@mail.ru, k.gusev17@yandex.ru, semenkina88@mail.ru

Статья поступила 6 июня 2017 г.

Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда широко используется для лабораторного интерактивного количественного рентгенофазового анализа, однако его приложения для оперативного производственного аналитического контроля недостаточно развиты. Причина в том, что метод Ритвельда основан на нелинейном методе наименьших квадратов (МНК), который для сходимости требует достаточно точных исходных приближений уточняемых параметров для каждого образца. При эволюционном методе полнопрофильного количественного рентгенофазового анализа (КРФА) исходные приближения ищет генетический алгоритм. Вместе с тем эмпирическая настройка оптимальных параметров генетических операций, выполняемая в интерактивном режиме, остается трудоемкой. Для ее автоматизации предложен подход, основанный на самонастройке в процессе эволюционного КРФА с помощью самоконфигурируемого генетического алгоритма (СГА). Для улучшения сходимости в целевую функцию генетического алгоритма, представляющую взвешенный профильный R -фактор метода Ритвельда, вводили данные о количественном химическом составе образца. Программная реализация метода основана на параллельных вычислениях, обеспечивающих ускоренную сходимость генетического алгоритма, и позволяет проводить нестандартный КРФА в автоматическом режиме на многоядерном персональном компьютере. Метод опробован на группе тестовых многофазных образцов известного состава и показал хорошую точность полнопрофильного КРФА.

Ключевые слова: генетические алгоритмы; самоконфигурация; рентгеновская порошковая дифракция; полнопрофильный анализ; метод Ритвельда; количественный рентгенофазовый анализ.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ, правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект № 16-43-243049), а также фонда В. Потанина (проект № ГПК 95/16).

EVOLUTIONARY QUANTITATIVE FULL-PROFILE X-RAY PHASE ANALYSIS BASED ON THE RIETVELD METHOD, A SELF-CONFIGURABLE MULTIPOPULATION GENETIC ALGORITHM AND ELEMENTAL ANALYSIS DATA

© Alexandr N. Zaloga,¹ Petr S. Dubinin,¹ Igor S. Yakimov,¹ Oksana E. Bezrukova,¹ Sergey V. Burakov,² Konstantin A. Gusev,² Maria E. Semenkina²

¹ Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;

e-mail: zaloga@yandex.ru, dubinin-2005@yandex.ru, i-s-yakimov@yandex.ru

² Siberian State Science and Technology University, Krasnoyarsk, Russia;

e-mail: burakov_krasu@mail.ru, k.gusev17@yandex.ru, semenkina88@mail.ru

Submitted June 6, 2017.

We developed a self configuring genetic algorithm to quantify phase concentrations in a crystalline sample from powder X-ray diffraction data. The algorithm does not require the fine-tuning of parameters, which is inherent to most evolutionary algorithms. The software executing the algorithm uses parallel computing and allows performing reference-free quantitative phase analysis on a personal computer, a computing cluster or with the help of a computer network. The suggested method was tested on a set of trial samples with known composition. It was demonstrated that one may use data on the chemical composition of a sample to increase the accuracy of quantitative phase analysis.

Keywords: genetic algorithm; self-configuring; full-profile analysis; X-ray powder diffraction; Rietveld Method.

Исследуя рентгеновскую порошковую дифрактограмму таким универсальным методом, как полнопрофильный анализ по методу Ритвельда [1], можно получить данные о кристаллическом строении вещества: фазовом составе, кристаллической решетке, микрокристаллической структуре и атомной структуре фаз. Метод основан на моделировании дифрактограммы по результатам расчета ее профиля из исходных приближений указанных характеристик вещества и их уточнения по нелинейному методу наименьших квадратов (МНК). Критерием минимизации служит профильный R -фактор — взвешенная невязка между профилями расчетной и экспериментальной дифрактограмм.

При количественном рентгенофазовом анализе (КРФА) по методу Ритвельда [2] концентрации фаз рассчитывают из масштабных коэффициентов вхождения их расчетных дифрактограмм в модель экспериментальной дифрактограммы. Точность метода существенно зависит от качества моделирования формы профиля дифракционных рефлексов фаз и фона.

Полнопрофильный КРФА по методу Ритвельда имеет ряд проблем, осложняющих его применение. Основная из них состоит в том, что метод интерактивен, поскольку требует достаточно точных исходных приближений и их поэтапного уточнения. Тем не менее он широко применяется, так как не нуждается в градуировке по стандартным образцам фазового состава (СОФС) и при квалифицированном моделировании обеспечивает высокую точность анализа за счет уточнения микроструктурных характеристик (размеров частиц, текстур и др.) и особенностей атом-

но-кристаллической структуры фаз в многофазных материалах.

Для расширения сфер применения КРФА по методу Ритвельда, особенно в области производственного контроля, требуется его автоматизация, которая в настоящее время основана, как правило, на предварительной настройке к конкретным приложениям и классам анализируемых проб и ограничивается автоматическим определением только наиболее важных профильных параметров (включая характеристики решетки и текстуры, без уточнения кристаллической структуры фаз). Причина в том, что автоматическое уточнение слишком большого числа профильных и структурных параметров по их универсальным исходным значениям, не достаточно хорошо подходящим одновременно ко всем пробам, часто приводит к расходимости МНК.

Суть предлагаемого подхода к автоматизации КРФА по методу Ритвельда — эволюционного полнопрофильного КРФА под управлением генетического алгоритма (ГА) [3] — состоит в том, что ГА выбирает эволюционным способом по критерию минимизации профильного R -фактора исходные приближения модельных профильных и структурных параметров фаз индивидуально для каждой анализируемой пробы и управляет их автоматическим уточнением по методу Ритвельда.

Цель работы — автоматизация эволюционного метода полнопрофильного КРФА с помощью самоконфигурируемого многопопуляционного генетического алгоритма и данных элементного анализа.

Стохастические ГА имитируют эволюционные процессы естественного биологического отбора и включают формализованные операции парного скрещивания (рекомбинации), мутаций и селекции над множеством (популяцией) параметрических строк тестовых моделей. Исходные тестовые модели генерируются случайным образом. Оптимизация выполняется в ходе циклического процесса формирования с помощью генетических операций новых моделей и отбора лучших из них в новые эволюционные поколения популяции. При этом критерий оптимизации — некоторая функция пригодности моделей, определяемая задачей оптимизации.

ГА относятся к методам искусственного интеллекта и успешно применяются во многих областях науки и техники, в том числе для решения многоэкстремальных нелинейных задач многопараметрической оптимизации [4]. Одна из них — определение неизвестной атомной кристаллической структуры вещества в прямом пространстве по порошковой дифрактограмме [5 – 7].

Для улучшения сходимости ГА в структурном анализе использовали подход, основанный на мультипопуляционном параллельном генетическом алгоритме (МПГА) и локальной оптимизации тестовых структурных моделей (координат атомов и др.) по методу Ритвельда, реализованный в специальной компьютерной программе [8]. Суть подхода в том, что индивидуальные процессы ГА часто попадают в многочисленные локальные минимумы гиперповерхности R -фактора, а управляемая межпопуляционная миграция лучших структурных моделей способствует выходу из этих минимумов и вкупе с локальной оптимизацией приводит к повышению эффективности структурного анализа.

Адаптированный МПГА использовали также и для повышения эффективности эволюционного полнопрофильного КРФА, что обеспечило возможность применения нового варианта КРФА при решении некоторых задач автоматизированного производственного контроля (например, при контроле состава электролита алюминиевых электролизеров [9]).

Общий недостаток ГА (особенно при использовании для КРФА) — необходимость эмпирической настройки оптимальных значений параметров генетических операторов (вероятность мутаций, режимы скрещивания, селекции и др.) для решения конкретных задач. Поэтому для полной автоматизации эволюционного КРФА необходима и автоматизация выбора параметров генетических операторов [10, 11], для чего использовали параллельный самоконфигурируемый генетический алгоритм (СГА), обеспечивающий централизованный динамический выбор параметров генетических операторов на уровне индивиду-

альных популяций и основанный на методе самоконфигурации [12].

Обмен данными между параллельными популяциями реализовали в качестве островной модели с кооперативно-конкурирующей схемой [13]. Кроме того, для улучшения сходимости КРФА по СГА в его функцию пригодности к R -фактору добавили невязку между расчетным и независимо измеренным химическим составом многофазного образца.

Эффективность оптимизации по ГА зависит от выбора видов и настройки генетических операторов (селекции, скрещивания, мутации и замещения). При этом на первый план выходят их динамическая самоадаптация и самоконфигурирование [14, 15].

Метод самоконфигурирования основан на том, что подбор оптимальных операторов производится из заданного множества их возможных вариантов самим алгоритмом в ходе решения задачи. Вероятность для операторов быть выбранными определяется, исходя из их успешности на последнем поколении. На следующем поколении у лучшего типа оператора она повышается, у остальных — снижается, что приводит к автоматическому выбору наилучшего типа.

Работа СГА безусловной оптимизации, подразумевающего выбор каждого вида оператора в отдельности, может быть описана следующим образом:

1. При старте алгоритма выбор того или иного варианта для каждого вида оператора (селекция, скрещивание, мутация) равновероятен:

$$p = 1/z,$$

где z — число операторов данного вида.

2. На каждом поколении эффективность варианта операторов ГА оценивается по средней пригодности индивидов эволюции, получаемых с его помощью:

$$\text{average fitness}_i = f_i/n_i, \quad i = 1, 2, \dots, z,$$

где average fitness_i — средняя пригодность порожденных потомков; f_i — сумма пригодностей индивидов, полученных i -м оператором; n_i — количество индивидов, полученных i -м оператором.

3. При генерации следующего поколения вероятность использования наиболее эффективного варианта оператора увеличивается на $(z-1)K/(zN)$, а вероятности всех остальных уменьшаются на $K/(zN)$, где N — число поколений, K — константа (обычно равная 2). В то же время вероятность ни одного из вариантов не может стать равной нулю (ниже заданного порога). Сумма вероятностей для одного вида оператора всегда равна единице. При достижении заданного порога соответствующий вариант оператора

перестает «отдавать» часть своей вероятности, а наиболее эффективный, соответственно, не получает ее.

4. Для порождения каждого потомка следующего поколения стохастически, согласно полученным распределениям вероятностей, выбираются операторы, при помощи которых он и будет сгенерирован.

Самоконфигурирование освобождает от подбора настроек генетических операторов, но эффективность ГА зависит от выбранного способа самоконфигурирования.

Апробацию самоконфигурирования в реализованной версии мультипопуляционного параллельного СГА осуществляли следующим образом. Генерировали n различных популяций моделей вещества, и на каждом из n вычислительных узлов многоядерного ПК запускали индивидуальный однопопуляционный ГА. Первоначально генерировали случайные индивиды эволюции — строки, состоящие из значений уточняемых параметров метода Ритвельда для сформированных моделей, равномерно распределенных по заданному пространству поиска. На каждом из вычислительных узлов с помощью операторов рекомбинации и локальной селекции происходило формирование потомков с меньшими значениями целевой функции пригодности. Операторы мутации случайным образом «разбрасывали» их по пространству поиска (иногда с ухудшением пригодности). Часть моделей с лучшей пригодностью обрабатывали с помощью МНК метода Ритвельда. Затем в результате общей селекции формировалась новая популяция тестовых моделей — потомков с лучшей, в среднем, пригодностью. Определенное количество лучших тестовых моделей из популяций на рабочих узлах направляли на управляющий вычислительный узел СГА. Решения, накопленные на управляющем узле, сортировали в порядке увеличения значения пригодности. Периодически из лучшей половины отсортированных решений случайным образом отбирали и посылали обратно в популяции на случайно выбранные рабочие узлы то или иное число разных моделей. Умеренная миграция обеспечивала распространение удачных решений по популяциям и улучшала общую сходимость.

Для каждого процесса задавали стандартный набор генетических операторов — по несколько операторов каждого типа (в частности, одно-, двухточечное и равномерное скрещивание; ранговая и турнирная селекции с разными размерами турнира; низкая, средняя и высокая вероятность мутации). Распределение вероятностей для выбора типа оператора при генерации следующего поколения данной популяции постоянно смещается в пользу более эффективных вариан-

тов операторов за счет менее эффективных. Заметим, в данном случае эффективность генетических операторов оценивается только локально, для индивидуальных ГА — на отдельных рабочих узлах, без учета их эффективности в процессах ГА на других узлах.

КРФА по методу Ритвельда основан на итерационной минимизации с помощью нелинейного МНК невязки между расчетным и экспериментальным профилями дифрактограммы:

$$\Phi(\mathbf{P}_{k+1}) = \sum_i w_i [Y_o(2\Theta_i) - Y_c(\mathbf{P}_k + \Delta\mathbf{P}_k, 2\Theta_i)]^2 \rightarrow 0, \quad (1)$$

где Y_o , Y_c — экспериментальные и вычисленные интенсивности в точках профиля $2\Theta_i$; w_i — весовые коэффициенты; $\mathbf{P}_k$ — вектор значений профильных, микроструктурных и кристаллоструктурных параметров, полученных на k -й итерации; $\Delta\mathbf{P}_k$ — приращения к ним, вычисляемые по МНК (при $k = 0$ задаются исходные значения параметров).

Уточняемая по методу Ритвельда часть параметров вектора $\mathbf{P}$ определяет состав параметрических строк — индивидов эволюции по ГА. Полный набор параметров, включая фиксированные и изменяемые, представляет тестовую модель характеристик многофазного образца.

При эволюционном КРФА необходимо задать область значений уточняемых параметров. Лучшие из значений, определяемых в этой области в процессе эволюции по ГА, дальше используются в качестве исходных.

Для задания области поиска на параметры накладывали ограничения — для каждого параметра задавали интервал значений, перекрывающий его возможные вариации. Так, в качестве исходных значений структурных параметров использовали кристаллические структуры фаз, выбранные из базы кристаллоструктурных данных, в результате качественного РФА образца. При этом в качестве уточняемых структурных характеристик могут задаваться координаты атомов, расположенных в общих кристаллографических позициях, а также коэффициенты их заполнения атомами, если данная фаза — твердый раствор. Соответствующие интервалы значений определяют возможные окрестности, в которых могут меняться координаты атомов и коэффициенты заполнения.

Для автоматизации полнопрофильного КРФА важно то, что всегда известно целевое значение R -фактора, предварительно определяемое в результате декомпозиции профиля дифрактограммы (обычно по методу Ле Бэйла [16]).

После достижения одной из тестовых моделей значения R -фактора, близкого к целевому, выполняли ее финальное уточнение по методу Ритвельда и рассчитывали концентрации фаз

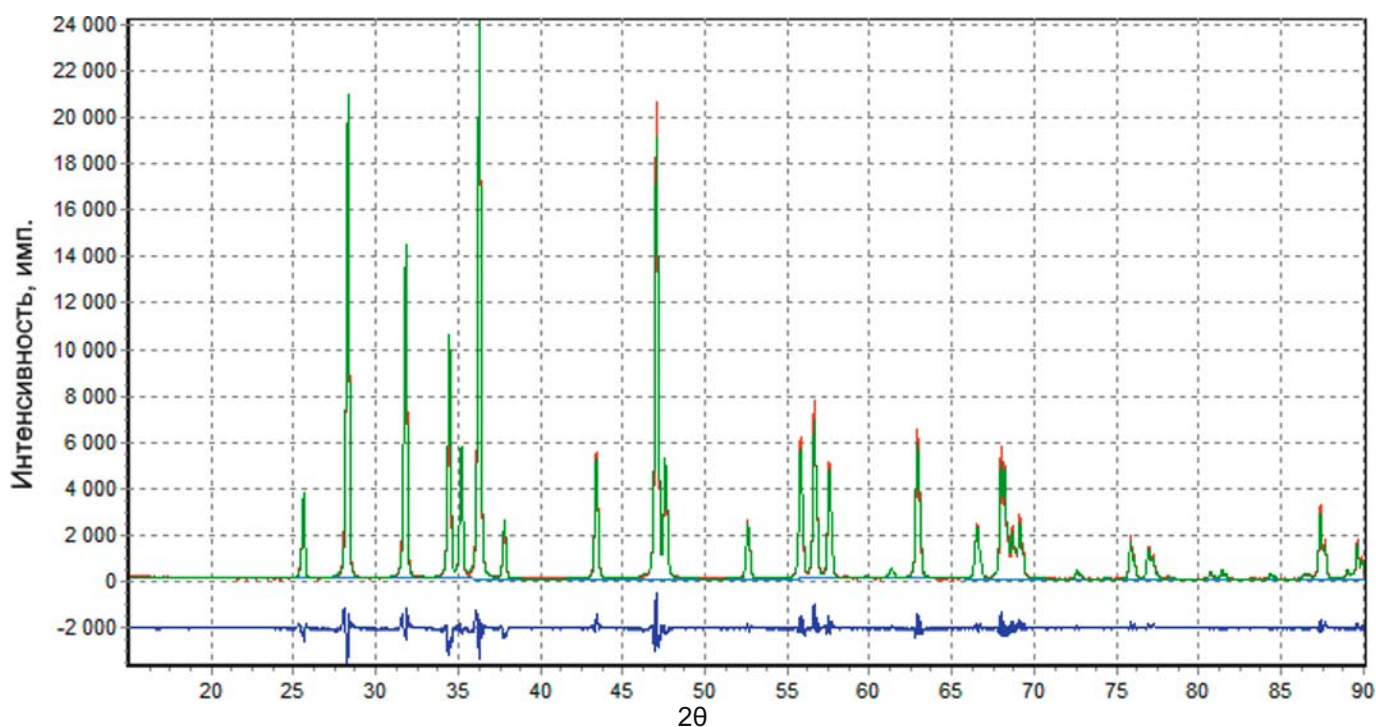


Рис. 1. Результат моделирования дифрактограммы смеси CPD1-h по параллельному СГА (экспериментальная дифрактограмма — красная линия, расчетная — зеленая, разность — синяя)

(C_a) в образце. При отсутствии аморфной фазы для расчета использовали нормированное выражение (в присутствии аморфной фазы — вариант КРФА с внутренним стандартом [2]):

$$C_a = S_a Z_a M_a V_a / \sum_{j=1}^N S_j Z_j M_j V_j, \quad (2)$$

где S_a — шкальный фактор — коэффициент вхождения расчетной дифрактограммы фазы a (Y_{c_a}) в экспериментальную (Y_o); V_a , Z_a , M_a — объем ячейки, число формульных единиц в ячейке и молекулярная масса фазы a ; N — число фаз многофазного образца.

Ввиду узости области поиска, в которой R -фактор меняется недостаточно значительно, чтобы служить эффективным критерием пригодности для эволюционного поиска по ГА, для усиления чувствительности целевой функции пригодности к R -фактору добавили невязку между вычисленными (из данных КРФА) и измеренными значениями элементного состава:

$$R_p = 100 \left\{ (1 - w_{XA}) \sqrt{\frac{\sum_i w_i [Y_{o_i} - Y_{c_i}(\mathbf{P})]^2}{\sum_i w_i (Y_{o_i})^2}} + \frac{w_{XA}}{\sum_t w_t (C_t^{XA})^2} \sum_t w_t \left[\sum_a P_{ta} \frac{S_a Z_a M_a V_a}{\sum_a S_a Z_a M_a V_a} - C_t^{XA} \right]^2 \right\}, \quad (3)$$

где C_t^{XA} — измеренные значения элемента t в образце; P_{ta} — массовая доля элемента t в фазе a ; w_{XA} — весовой вклад в R -фактор данных о химическом составе образца (обычно 0,5).

Испытание и оценку точности КРФА проводили на дифрактограммах восьми тестовых трехфазных смесей флюорита (CaF_2), цинкита (ZnO) и корунда (Al_2O_3) (структурные модели фаз брали из базы данных ICSD [18]) [17]. Для исследуемых образцов по СГА определяли следующие параметры (всего 28): смещение дифрактограммы вдоль горизонтальной оси; профильные параметры фаз Al_2O_3 , CaF_2 и ZnO .

Поскольку анализируемые смеси содержали всего по три фазы, чтобы приблизить испытания к реальным условиям, в химической части функции пригодности (3) использовали содержание лишь одного химического элемента — кислорода, определенного по данным РФА.

На рис. 1 представлен пример результата полнопрофильного КРФА по параллельному СГА — итог моделирования дифрактограммы одной из смесей (CPD1-h) (профильный R -фактор составляет 10,5 % отн.) [17].

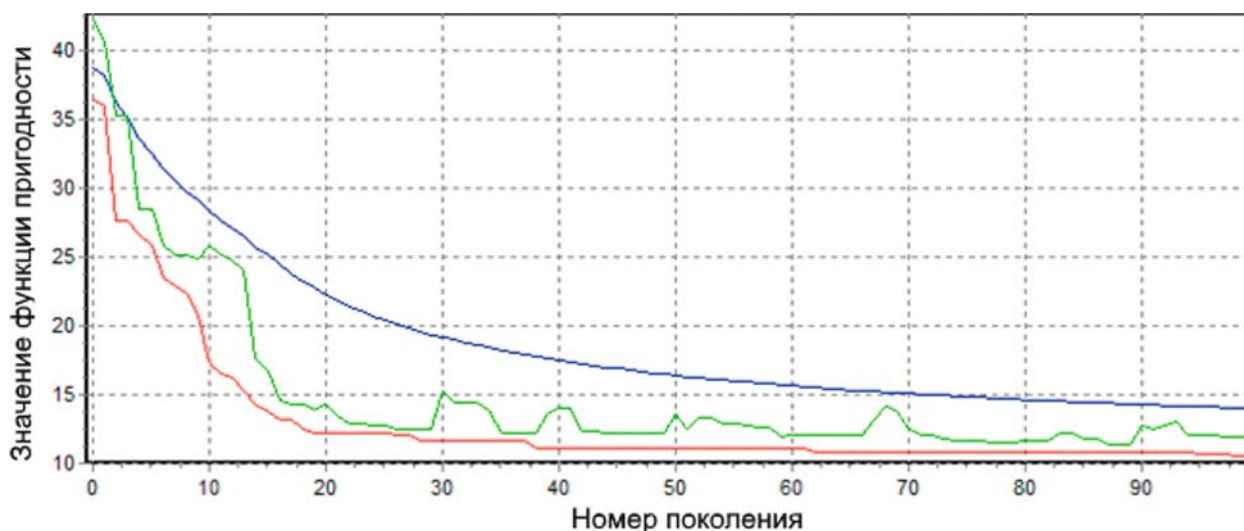


Рис. 2. График сходимости анализа образца CPD1-h по параллельному СГА

Результаты определения фазового состава образцов тестовых смесей, полученные КРФА по СГА и взвешиванием, % масс. (в скобках — стандартные отклонения)

Образец/ Фаза	Способ определения								
	Взвешивание			КРФА по СГА			Разность		
	CaF ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	ZnO	Al ₂ O ₃
a	94,81	4,04	1,15	94,77 (0,02)	3,93 (0,04)	1,30 (0,02)	0,04	0,11	-0,15
b	4,33	1,36	94,31	4,18 (0,07)	1,23 (0,03)	94,59 (0,09)	0,15	0,13	-0,28
c	1,36	93,59	5,04	1,53 (0,02)	93,49 (0,02)	4,98 (0,04)	-0,17	0,10	0,06
d	53,58	32,89	13,53	53,65 (0,04)	32,15 (0,08)	14,20 (0,08)	-0,07	0,74	-0,67
e	29,62	15,25	55,12	29,14 (0,19)	14,32 (0,05)	56,54 (0,21)	0,48	0,93	-1,42
f	17,72	55,22	27,06	18,00 (0,04)	54,27 (0,33)	27,73 (0,35)	-0,28	0,95	-0,67
g	34,42	34,21	31,37	34,70 (0,23)	33,14 (0,29)	32,16 (0,27)	-0,28	1,07	-0,79
h	34,69	30,19	35,12	34,99 (0,20)	29,15 (0,12)	35,86 (0,27)	-0,30	1,04	-0,74
Среднее							-0,05	0,63	-0,58
СКП							0,27	0,44	0,46

На рис. 2 приведен типичный график сходимости, полученный в процессе анализа по СГА того же образца (CPD1-h). По оси абсцисс отложены номера поколений эволюции (нулевой номер — начальная случайная генерация всех популяций), по оси ординат — соответствующие значения функции пригодности для лучшего решения из числа накопленных на управляющем узле (красная линия — значения пригодности лучшего из найденных на данном поколении решений, синяя — среднее значение пригодности решений, накопленных на управляющем узле, зеленая — худшее из лучших решений на рабочих узлах). Видно, что решение найдено приблизительно на 20-м поколении, дальше происходит постепенное уточнение модельного профиля дифрактограммы образца.

В таблице представлены результаты определения фазового состава образцов тестовых сме-

сей [17], полученные методом КРФА и взвешиванием (усредненные значения по десяти запускам параллельного СГА).

Видно, что СКП (среднеквадратическая погрешность относительно взвешенных значений фаз) составляет довольно малую для метода КРФА величину — всего около 0,4 % масс. При этом наблюдается небольшое разнонаправленное систематическое отклонение концентраций для фаз ZnO и Al₂O₃. Отметим, что аналогичная, хотя и вдвое меньшая, систематическая погрешность наблюдается и в данных рентгенофлуоресцентного анализа Al₂O₃ [17]. Время КРФА одного образца по СГА составляло около 5 мин.

Таким образом, использование самоконфигурируемого мультипопуляционного параллельного генетического алгоритма позволяет автоматизировать полнопрофильный КРФА многофазных материалов по методу Ритвельда. Метод

СГА не требует эмпирического выбора эффективных настроек генетического алгоритма и демонстрирует на использованных для его оценки тестовых смесях достаточно высокую эффективность и точность автоматического полнопрофильного КРФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Young R. A.** The Rietveld Method. — Oxford University Press, 1995. — 298 p.
2. **Bish D. L., Howard S. A.** Quantitative phase analysis using the Rietveld method / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. P. 86 – 91.
3. **Якимов И. С., Залого А. Н., Соловьев Л. А., Якимов Я. И.** Метод эволюционного структурно-чувствительного количественного рентгенофазового анализа многофазных поликристаллических материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 1. С. 29 – 34.
4. **Гуменикова А. В., Емельянова М. Н., Семенкин Е. С., Сопов Е. А.** Об эволюционных алгоритмах решения сложных задач оптимизации / Вестник сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева. 2003. № 4. С. 14.
5. **Harris K. D., Johnston R. L., Kariuki B. M.** The genetic algorithm: Foundations and applications in structure solution from powder diffraction data / Acta Crystallogr. 1998. Sect. A: Found. Crystallogr. Vol. 54. P. 632 – 645.
6. **Feng Z., Dong C.** A program for structure determination from powder diffraction data using α genetic algorithm / J. Appl. Crystallogr. 2007. Vol. 40. P. 583 – 588.
7. **Lutterotti L., Bortolotti M.** Object oriented programming and fast computation techniques in Maud, α program for powder diffraction analysis written in java / IUCr: Compcomm Newsletter. 2003. Vol. 1. P. 43 – 50.
8. **Burakov S. V., Zaloga A. N., Semenkin E. S., Yakimov I. S.** Research on convergence of multipopulation binary- and real-coded genetic algorithms for solution of crystal structure from X-Ray powder diffraction data / Crystal Research and Technology. 2015. Vol. 50. Issue 9 – 10. P. 724 – 728.
9. **Zaloga A., Akhmedova S., Yakimov I., Burakov S., Semenkin E., Dubinin P., Piksina O., Andryushchenko E.** Genetic Algorithm for Automated X-Ray Diffraction Full-Profile Analysis of Electrolyte Composition on Aluminium Smelters / Lecture Notes in Electrical Engineering. 2016. Vol. 383. P. 79 – 93.
10. **Gomez J.** Self Adaptation of Operator Rates Evolutionary Algorithms / Genetic and Evolutionary Computation — GECCO. Lecture Notes in Computer Science. 2004. Vol. 3102. P. 1162 – 1173.
11. **Toussaint M., Igel C.** Neutrality: a necessity for self-adaptation / Proceedings of the IEEE Congress on evolutionary computation. 2002. P. 1354 – 1359.
12. **Семенкина М. Е.** Самоадаптивные эволюционные алгоритмы проектирования информационных технологий интеллектуального анализа данных / Искусственный интеллект и принятие решений. 2013. № 1. С. 13 – 23.
13. **Sopov E.** A Self-configuring Metaheuristic for Control of Multi-Strategy Evolutionary Search / Advances in Swarm and Computational Intelligence. 2015. P. 29 – 37.
14. **Semenkin E., Semenkina M.** The Choice of Spacecrafts' Control Systems Effective Variants with Self-Configuring Genetic Algorithm / In: Ferrier J. L. et al (Eds.): Informatics in Control, Automation and Robotics. Proceedings of the 9th International Conference ICINCO'2012. 2012. Vol. 1. P. 84 – 93.
15. **Semenkin E., Semenkina M.** Self-configuring Genetic Algorithm with Modified Uniform Crossover Operator / Advances in Swarm Intelligence. Lecture Notes in Computer Science. 2012. P. 414 – 421.
16. **Le Bail A.** The Profile of a Bragg Reflection for Extracting Intensities. Ch. 5. Powder Diffraction Theory and Practice. — Cambridge. Royal Society of Chemistry, 2008. — 571 p.
17. **Nicola V. Y. Scarlett, Ian C. Madsen, Lachlan M. D. Cran- swick et al.** / Round Robin on Quantitative phase analysis: samples 2 / J. Appl. Cryst. 2002. N 35. P. 383 – 400.
18. **Международный банк данных по кристаллоструктурным данным (ICSD).** On-line: www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_publications.html.

REFERENCES

1. **Young R. A.** The Rietveld Method. — Oxford University Press, 1995. — 298 p.
2. **Bish D. L., Howard S. A.** Quantitative phase analysis using the Rietveld method / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. P. 86 – 91.
3. **Yakimov I. S., Zaloga A. N., Solov'ev L. A., Yakimov Ya. I.** Method of evolutionary structure-sensitive quantitative x-ray phase analysis of multiphase polycrystalline materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 11. P. 29 – 34 [in Russian].
4. **Gumennikova A. V., Emel'yanova M. N., Semenkin E. S., Sopov E. A.** On evolutionary algorithms for solving complex optimization problems / Vestn. Sib. Gos. Aërocosm. Univ. im. Akad. M. F. Reshetneva. 2003. N 4. P. 14 [in Russian].
5. **Harris K. D., Johnston R. L., Kariuki B. M.** The genetic algorithm: Foundations and applications in structure solution from powder diffraction data / Acta Crystallogr. 1998. Sect. A: Found. Crystallogr. Vol. 54. P. 632 – 645.
6. **Feng Z., Dong C.** A program for structure determination from powder diffraction data using α genetic algorithm / J. Appl. Crystallogr. 2007. Vol. 40. P. 583 – 588.
7. **Lutterotti L., Bortolotti M.** Object oriented programming and fast computation techniques in Maud, α program for powder diffraction analysis written in java / IUCr: Compcomm Newsletter. 2003. Vol. 1. P. 43 – 50.
8. **Burakov S. V., Zaloga A. N., Semenkin E. S., Yakimov I. S.** Research on convergence of multipopulation binary- and real-coded genetic algorithms for solution of crystal structure from X-Ray powder diffraction data / Crystal Research and Technology. 2015. Vol. 50. Issue 9 – 10. P. 724 – 728.
9. **Zaloga A., Akhmedova S., Yakimov I., Burakov S., Semenkin E., Dubinin P., Piksina O., Andryushchenko E.** Genetic Algorithm for Automated X-Ray Diffraction Full-Profile Analysis of Electrolyte Composition on Aluminium Smelters / Lecture Notes in Electrical Engineering. 2016. Vol. 383. P. 79 – 93.
10. **Gomez J.** Self Adaptation of Operator Rates Evolutionary Algorithms / Genetic and Evolutionary Computation — GECCO. Lecture Notes in Computer Science. 2004. Vol. 3102. P. 1162 – 1173.
11. **Toussaint M., Igel C.** Neutrality: a necessity for self-adaptation / Proceedings of the IEEE Congress on evolutionary computation. 2002. P. 1354 – 1359.
12. **Semenkina M. E.** Self-adaptive evolutionary algorithms for designing information technologies for data mining / Iskust. Intell. Prin. Resh. 2013. N 1. P. 13 – 23 [in Russian].
13. **Sopov E.** A Self-configuring Metaheuristic for Control of Multi-Strategy Evolutionary Search / Advances in Swarm and Computational Intelligence. 2015. P. 29 – 37.
14. **Semenkin E., Semenkina M.** The Choice of Spacecrafts' Control Systems Effective Variants with Self-Configuring Genetic Algorithm / In: Ferrier J. L. et al (Eds.): Informatics in Control, Automation and Robotics. Proceedings of the 9th International Conference ICINCO'2012. 2012. Vol. 1. P. 84 – 93.
15. **Semenkin E., Semenkina M.** Self-configuring Genetic Algorithm with Modified Uniform Crossover Operator / Advances in Swarm Intelligence. Lecture Notes in Computer Science. 2012. P. 414 – 421.
16. **Le Bail A.** The Profile of a Bragg Reflection for Extracting Intensities. Ch. 5. Powder Diffraction Theory and Practice. — Cambridge. Royal Society of Chemistry, 2008. — 571 p.
17. **Nicola V. Y. Scarlett, Ian C. Madsen, Lachlan M. D. Cran- swick et al.** / Round Robin on Quantitative phase analysis: samples 2 / J. Appl. Cryst. 2002. N 35. P. 383 – 400.
18. **Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).** On-line: www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_publications.html.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-32-35

УДК (UDC) 669

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОНАСЫЩЕННОГО СЛОЯ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ПОСЛЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

© Максим Сергеевич Калиенко^{1,2}, Анатолий Владимирович Волков¹,
Анна Владимировна Желнина^{1,2}

¹ ВСМПО-АВИСМА, г. Верхняя Салда, Россия.

² Уральский федеральный университет имени Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: kamak@yandex.ru

Статья поступила 11 июля 2017 г.

Титановые сплавы (BT8, BT18У, BT20, BT25У) и алюминиды титана широко используются в авиа- и двигателестроении, прежде всего благодаря их высокой удельной прочности. Жаропрочные титановые сплавы применяют при изготовлении деталей компрессора, дисков и лопаток газотурбинных двигателей. Способность длительно работать при повышенной температуре без изменения механических свойств определяется такими их важными характеристиками, как сопротивление окислению и скорость диффузии кислорода через окисел и в основном металле. Представлены результаты исследования образцов сплавов BT8, BT18У, BT20, BT25У, Ti6242S после изотермического отжига при 625 °С в течение 1000 ч в воздушной атмосфере. Глубину поверхностного газонасыщенного слоя оценивали рентгеноструктурным, металло- и фрактографическим методами и методом измерения твердости.

Ключевые слова: титановый сплав; окисление; дифрактограмма; хрупкие фасетки.

ESTIMATION OF OXYGEN INGRESS DEPTH IN TITANIUM ALLOYS AFTER ELEVATOR TEMPERATURE EXPOSURE

© Maksim S. Kalienko,^{1,2} Anatoly V. Volkov,¹ Anna V. Zhelnina^{1,2}

¹ VSMPO-AVISMA, Verkhnyaya Salda, Russia.

² Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia; e-mail: kamak@yandex.ru

Submitted July 11, 2017.

Titanium alloys are widely utilized for structural applications in aerospace, automotive, military, sport equipment and chemical engineering due to their high specific strength, excellent corrosion resistance and stable moderate temperature properties. In this work, samples from titanium alloys exposed to laboratory air at 625°C for 1000 h, which resulted in the formation of an oxide scale and a layer with higher oxygen concentration. The depth of oxygen-enriched layer after annealing was estimated by four methods: metallographic examination, fractography, hardness testing and XRD analysis. This paper summarizes an effort to estimate depth of oxygen-enriched layer in titanium alloys after elevated temperature exposure.

Keywords: Ti alloy; oxidation; X-ray diffraction pattern; cleavage facets.

Титановые сплавы и алюминиды титана широко применяют в авиа- и двигателестроении. В современных двигателях около трети их массы составляют титановые сплавы, занимая второе место среди используемых материалов после никелевых сплавов.

Двигателестроение развивается по пути постоянного повышения тягового КПД, что достигается за счет увеличения диаметра вентилятора, степени двухконтурности, а также термического КПД. Последнее в свою очередь приводит к повышению рабочей температуры и появлению новых требований к применяемым в двигателе и конструкции самолета материалам.

Ухудшение механических свойств титановых сплавов после длительной работы при повышенных температурах — одна из основных причин, ограничивающих их использование. При высокой температуре происходит взаимодействие титана с газами, образуются оксидный слой на поверхности, альфированный и газонасыщенный приповерхностные слои. Характеристики газонасыщенного слоя твердого раствора внедрения кислорода (высокие твердость и хрупкость, пониженные пластичность и вязкость) влияют на механические свойства изделия [1 – 7].

Цель работы — сравнительная оценка глубины газонасыщенного слоя на образцах титано-

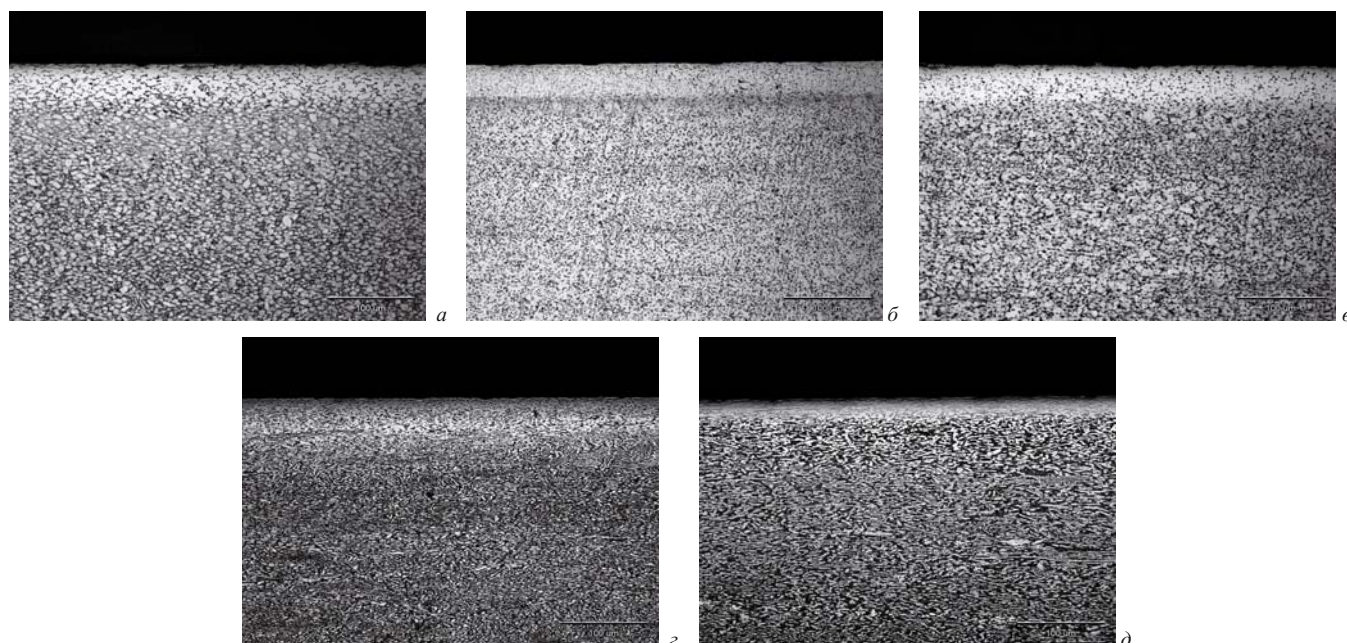


Рис. 1. Поверхностный газонасыщенный слой на образцах сплавов Ti6242S (а), VT20 (б), VT18У (в), VT8 (г) и VT25У (д) после отжига

вых сплавов после отжига методами оптической металло- и фрактографии, измерения твердости и рентгеноструктурного анализа.

Исследовали образцы титановых сплавов VT8, VT18У, VT20, VT25У, Ti6242S. Изотермический отжиг образцов проводили при температуре 625 °С с выдержкой 1000 ч в воздушной атмосфере, термообработку — в электрической лабораторной печи объемом 0,5 м³ с вентилятором для перемешивания воздуха (точность поддержания температуры — 5 °С). Для металлографического анализа использовали оптический микроскоп Olympus GX71. Микрошлифы травили в 5 %-ном водном растворе плавиковой кислоты. За глубину газонасыщенного слоя принимали среднюю глубину структуры у поверхности с более светлым фоном по сравнению с основным металлом (усреднение проводили по 60 – 70 измерениям в разных точках вдоль поверхности образца). Твердость по Виккерсу измеряли на твердомере Shtruers Duramin при нагрузке $P = 490$ мН с шагом, равным половине диагонали отпечатка, в направлении от поверхности по траектории, располагающейся под острым углом к ней. Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance с детектором LynxEye. Дифрактограммы снимали в медном излучении (напряжение трубки — 40 кВ, ток трубки — 40 мА, шаг — 0,02°, выдержка — 0,5 с на точку). Параметры кристаллической решетки рассчитывали в программе TOPAS 3 (режим hkl phase — Pawley method) в угловом диапазоне $2\theta = 34 - 85^\circ$. Качество расчетных

дифрактограмм оценивали по взвешенному фактору недовосточности R_{wp} , а также визуально по разностной кривой. Дифрактограммы уточняли, минимизируя фактор недовосточности (для всех расчетных дифрактограмм он был на уровне ниже 10 %). Послойное удаление материала на образцах после отжига осуществляли следующим образом: сначала ручное шлифование с использованием наждачной бумаги (P240, P1000) для удаления окисла, затем послойное травление в кислотном растворе HF (300 мл) + HNO₃ (160 мл) + H₂O (40 мл).

Образцы на растяжение испытывали при комнатной температуре на разрывной машине Zwick Z600. Изломы анализировали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 3D FEG. Микроструктуру, твердость и фрактографию исследовали в продольном сечении образцов.

Выявленный при металлографическом исследовании поверхностный газонасыщенный слой представлен на рис. 1. Минимальную глубину слоя (24 ± 2 мкм) зафиксировали у сплава VT25У, максимальную (48 ± 7 мкм) — у VT8 (у сплава VT20 она составила 34 ± 4 , у VT18У и Ti6242S — 43 ± 3 мкм).

Как известно, после отжига концентрация кислорода с глубиной снижается с определенным градиентом. Полученные различия в глубине газонасыщенного слоя могут свидетельствовать о различном градиенте концентрации кислорода в сплавах.

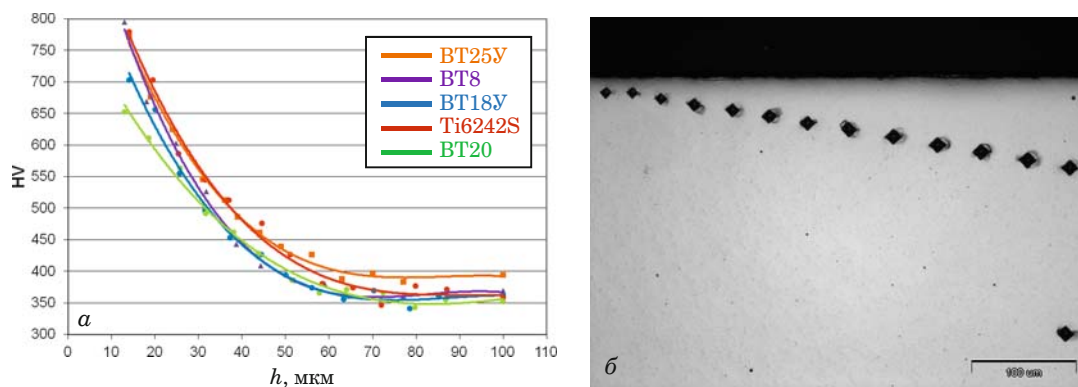


Рис. 2. Распределение твердости по глубине в газонасыщенном слое образцов после отжига (а) и отпечатки на микрошлифе сплава BT18Y после индентирования (б)

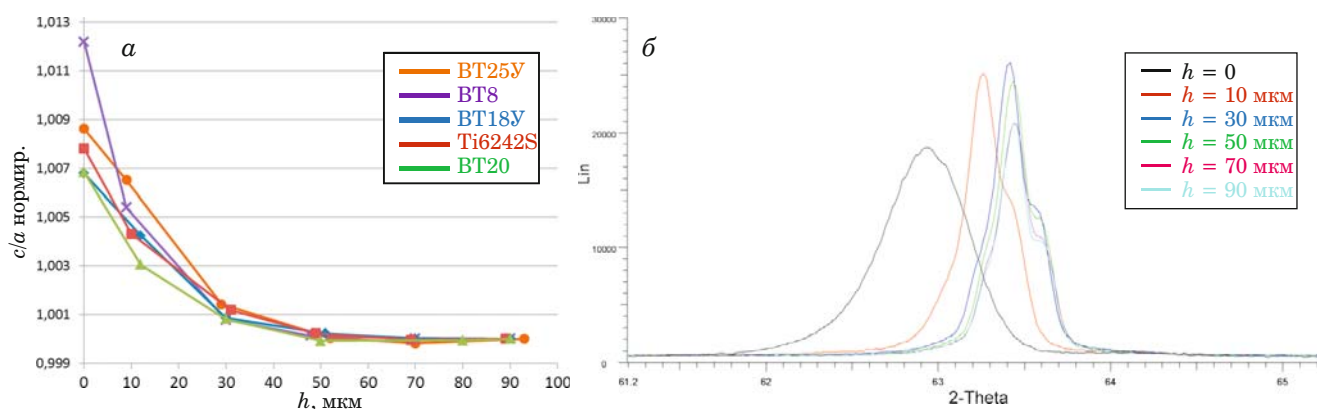


Рис. 3. Нормированное соотношение параметров кристаллической решетки α -фазы сплавов (а) и положение дифракционной линии α (11.0) сплава Ti6242S при послойном травлении (б)

Распределение твердости у поверхности образцов показано на рис. 2. Видно, что газонасыщенный слой составляет около 60 мкм.

Известно, что повышенная твердость объясняется механизмом твердорастворного упрочнения при растворении кислорода. Максимальную твердость основного металла наблюдали у BT25Y, что связано с наибольшей степенью легированности сплава и, соответственно, самым большим эффектом от дисперсионного упрочнения, минимальную — у BT20, что может свидетельствовать о минимальной растворимости кислорода в поверхностном слое.

По результатам послойного рентгеноструктурного исследования на рис. 3 приведена зависимость отношения параметров кристаллической решетки (c/a) α -фазы титана от глубины. Видно, что глубина газонасыщенного слоя составляет порядка 50 мкм.

Кислород, проникая в титан, внедряется в междоузельное пространство его кристаллической решетки, увеличивает её параметры, что приводит к смещению дифракционных линий на дифрактограмме в область малых углов (см.

рис. 3, б). Сплавы BT20 и BT18Y характеризуются минимальным изменением (увеличением) параметров кристаллической решетки α -фазы титана в газонасыщенном слое, что говорит о меньшей растворимости кислорода в них по сравнению с другими образцами.

При фрактографическом исследовании изломов после испытания образцов на растяжение выявили, что приповерхностную зону хрупкого разрушения с гребнями, направленными от поверхности вглубь, сменяют зона хрупких фасеток и основной вязкий ямочный излом (рис. 4). Область перехода к вязкому излому принимали за глубину газонасыщенного слоя, которая для сплавов BT8, BT18Y, BT20, BT25Y составила порядка 40 – 43, для Ti6242S — 49 мкм. Различия могут быть связаны как с различием в градиенте концентрации кислорода, так и со структурными отличиями образцов. Скорость диффузии кислорода по межзеренным границам существенно выше, чем в основном металле, что наряду с наличием градиента концентрации кислорода объясняет наличие двух зон в хрупкой приповерхностной области изломов [8].

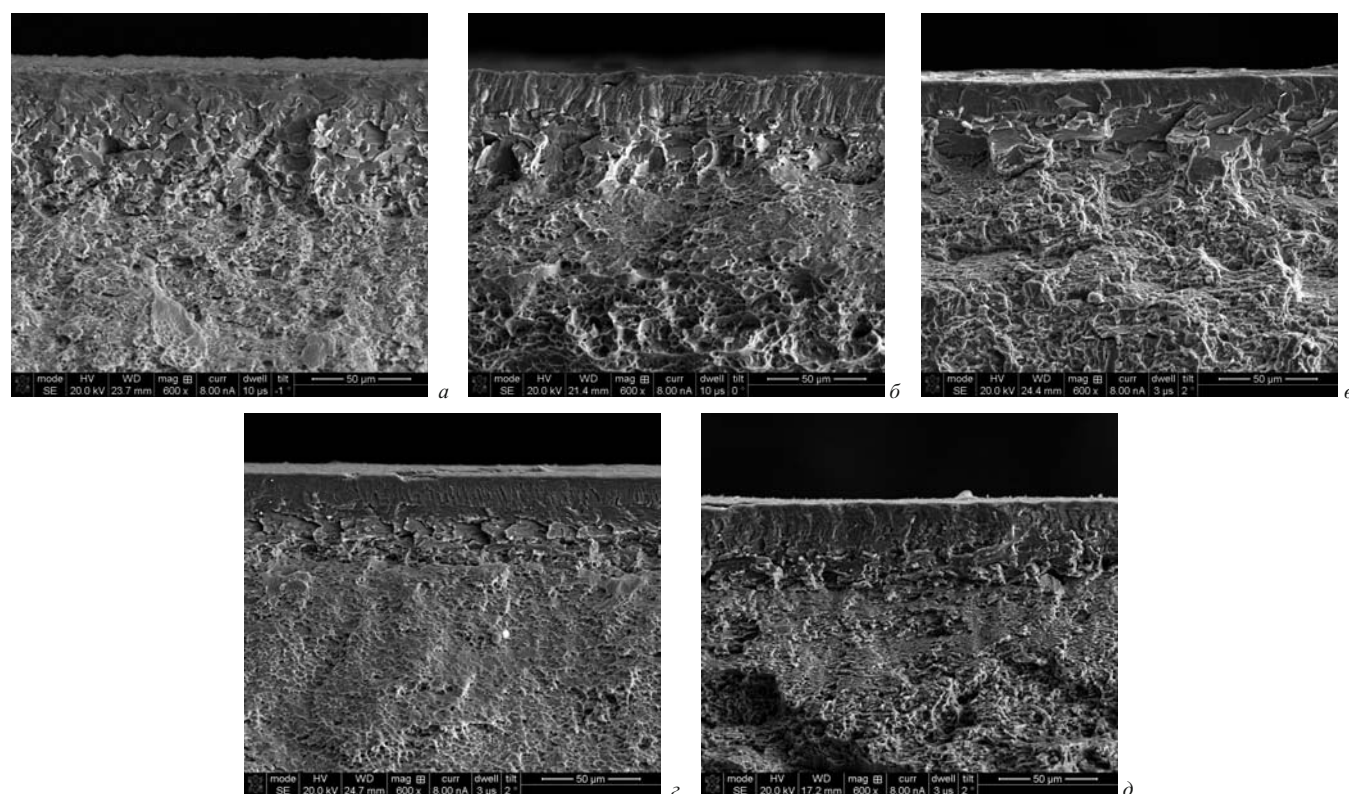


Рис. 4. Приповерхностная область изломов образцов сплавов Ti6242S (а), BT20 (б), BT18У (в), BT8 (г), BT25У (д) после отжига и испытания на растяжение

Таким образом, проведенные исследования образцов жаропрочных титановых сплавов Ti6242S, BT8, BT18У, BT20, BT25У после изотермического отжига позволили оценить глубину приповерхностной зоны, обогащенной кислородом. Полученные разными методами (оптической металлографии, дюраметрии, фрактографии и рентгеноструктурного анализа) значения глубины оказались различными, что связано с точностью и чувствительностью применяемых методик. Полученные результаты необходимо принимать во внимание при комплексном сравнительном исследовании сплавов. Использование нескольких методик при анализе газонасыщенного слоя повысит надежность оценки эксплуатационных свойств титановых сплавов, длительно работающих при повышенной температуре.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Shenoy R., Unnam J., Clark R.** Oxidation and embrittlement of Ti6242 alloy / *Oxidation of Metals*. 1986. Vol. 26. P. 105 – 123.
2. **Pilchak A., Porter W., John R.** Room temperature fracture processes of a near- α titanium alloy following elevated temperature exposure / *J. Mater. Sci.* 2012. N 47. P. 7235 – 7253.
3. **Geary B., Bolam V., Jenkins S., Davies D.** High temperature titanium sheet for helicopter exhaust applications / *8th World Conf. of Titanium / Titanium'1995: Science and Technology. Proc.* — Birmingham, 1995. P. 1638 – 1645.
4. **Bania P.** Next generation titanium alloys for elevated temperature service / *ISI International*. 1991. Vol. 31. N 8. P. 840 – 847.
5. **Sansoz F., Almesallmy M., Ghonem H.** Ductility exhaustion mechanisms in thermally exposed thin sheets of a near-titanium alloy / *Met. Mat. Trans. A*. 2004. Vol. 35A. P. 3113 – 3127.
6. **McReynolds K., Tamirisakandala S.** A Study on alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo / *Met. Mat. Trans. A*. 2011. Vol. 42. P. 1732 – 1736.
7. **Gaddam R., Sefer B., Pederson R., Antti M-L.** Oxidation and alpha-case formation in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy / *Materials Characterization*. 2015. N 99. P. 166 – 174.
8. **Brockman R., Pilchak A., Porter W., John R.** Estimation of grain boundary diffusivity in near- α titanium polycrystals / *Scripta Materialia*. 2011. N 65. P. 513 – 515.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-36-42

УДК (UDC) УДК 629.7+669.01

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗ ИГОЛЬЧАТОЙ (ПЛАСТИНЧАТОЙ) МОРФОЛОГИИ В МАТЕРИАЛЕ ЛОПАТОК ТУРБИН ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

© Федор Дмитриевич Киселев

ЦНИИ ВВС Минобороны России, Москва, Россия; e-mail: kiselev_fd@mail.ru

Статья поступила 4 августа 2017 г.

Представлены результаты исследований особенностей выделения фаз игольчатой (пластинчатой) морфологии в структуре материала лопаток в процессе эксплуатации авиационных газотурбинных двигателей (ГТД). Выявлено и показано на конкретном примере снижение прочностных характеристик и пластичности материала пера лопаток в зоне выделения фаз, что послужило фактором, способствующим усталостному разрушению рабочей лопатки турбины в эксплуатации. Выделения фаз игольчатой (пластинчатой) морфологии можно рассматривать в качестве одного из критериев качества структуры и работоспособности материала лопаток турбин ГТД, их контроль требует соответствующего нормирования. Отмечены трудности выявления идентификационных отличий топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз и карбидов типа Me_6C игольчатой (пластинчатой) морфологии. Методом расчета химического состава по числу электронных вакансий можно оценить склонность жаропрочного сплава к образованию σ -фазы и тем самым его эксплуатационную пригодность. Вместе с тем выявление и отбраковка лопаток с недопустимыми выделениями σ -фаз возможны путем непосредственного контроля неразрушающими методами. Предложен способ неразрушающего электромагнитного контроля выделений ТПУ-фаз (типа σ) в структуре материала значительно окисленных лопаток (также и при наличии во внутренних полостях посторонних ферромагнитных частиц). Своевременное выявление σ -фаз в структуре материала лопаток в процессе производства и при ремонте позволит исключить установку на ГТД изделий с пониженными прочностными и пластическими характеристиками.

Ключевые слова: эксплуатационная работоспособность турбинных лопаток; структурные изменения материала лопаток в процессе наработки; критерии качества структуры материала лопаток; фазы игольчатой (пластинчатой) морфологии, ТПУ-фазы (типа σ); карбидные выделения; неразрушающий электромагнитный контроль лопаток.

STUDY OF THE PHASES OF ACICULA (LAMELLAR) MORPHOLOGY IN THE MATERIAL OF TURBINE BLADES OF GAS TURBINE ENGINES

© Fedor D. Kiselev

Air forces central scientific research institute of the Ministry of defense, Moscow, Russia; e-mail: kiselev_fd@mail.ru

Submitted August 4, 2017.

We present the results of studying features of separating phases of acicular (lamellar) morphology in the structure of blade material of operating gas turbine engines (GTD). A decrease in the strength characteristics and plasticity of the blade feather material in the zone of phase separation which contributes to in-service fatigue destruction of the turbine blade is revealed and illustrated with a specific example. Separation of the phases of needle (lamellar) morphology can be considered a criterion for the quality control of the structure and performance of the turbine blade material which requires appropriate rating. Difficulties in revealing the identification differences in the topologically close-packed (TCP) phases and carbides of Me_6C type with acicular (lamellar) morphology are noted. A tend of a heat-resistant alloy to form σ -phase (i.e., the serviceability of the alloy) can be estimated in calculation of the chemical composition from the number of electron vacancies. At the same time, detection and rejection of the blades with inadmissible discharge of σ -phases can be done methods of direct non-destructive control. We develop a method of non-destructive electromagnetic control of TCP-phase (of σ -type) present in the structure of the material of highly oxidized blades (also with extraneous ferromagnetic particles present in internal cavities. Timely detection of σ -phases present in the structure of blade materials upon manufacture or repair will eliminate using the blades with reduced strength and plastic characteristics in GTE.

Keywords: operational performance of the turbine blades; in-service structural changes in the blade material; quality criteria; phases of acicular (lamellar) morphology; topologically close-packed (TCP) phases (type σ); carbides; non-destructive electromagnetic monitoring of the blades.

Диаграммы состояния жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) показывают, что матрица ЖНС — поле γ -твердого раствора (γ -фаза) различной степени легированности, имеющего градиентированную кубическую (ГЦК) решетку, и когерентно связанные с ним мелкодисперсные частицы упрочняющей интерметаллидной γ' -фазы также с ГЦК-решеткой. Это поле граничит с полями твердых растворов с ОЦК-решеткой, представляющих собой фазовые области σ , μ , R и других подобных им фаз, называемых топологически плотно упакованными (ТПУ).

Химический состав σ -фазы можно представить формулой $(Cr, Mo, W)_X(Ni, Co)_Y$, где X и Y меняются в пределах от 1 до 7, но чаще всего они примерно одинаковы. В составе μ -фазы доминируют Mo и Co . В микрообъемах сплава, где образуются ТПУ-фазы, γ -твердый раствор обеднен тугоплавкими легирующими элементами (W , Mo), что приводит к разупрочнению ЖНС [1].

Крайне негативно сказывается на структуре материала рабочих турбинных лопаток выделение фаз игольчатой (пластинчатой) морфологии (ТПУ-фаз), которые зачастую делают ЖНС не пригодным для использования в деталях авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) [1, 2]. Кроме того, ухудшение характеристик механических свойств материала может происходить за счет выделения карбидов (также в виде игольчатых (пластинчатых) частиц).

Даже когда удастся создать и зафиксировать термообработкой состояние жаропрочного сплава без нежелательных ТПУ-фаз, при контроле качества структуры материала лопаток турбин ГТД необходимо учитывать, что применяемые для их изготовления ЖНС при рабочих температурах метастабильны, и зафиксированное структурное состояние в большей или меньшей степени мо-

жет меняться с наработкой в зависимости от условий термомеханического нагружения материала в различных зонах конструкции лопатки [3, 4].

Фазы игольчатой (пластинчатой) морфологии наблюдаются в материале рабочих лопаток турбин как авиационных ГТД [5], так и газотурбинных установок наземного применения [5, 6].

Цель работы — идентификация выявленных в материале лопаток ГТД игольчатых (пластинчатых) фаз с применением металлографического и микрорентгеноспектрального анализов, а также разработка способа неразрушающего контроля для обнаружения и отбраковки изделий с нежелательными фазами в структуре материала.

Исследовали лопатки с различной наработкой, в том числе разрушившиеся в процессе эксплуатации, из сложнолегированных деформируемых и литейных ЖНС с равноосной и направленной кристаллизацией, а также в монокристаллическом исполнении. Использовали методы неразрушающего капиллярного и электромагнитного анализов, в необходимых случаях определяли механические свойства материала на вырезанных из лопаток образцах.

Выделения фаз игольчатой (пластинчатой) морфологии фиксировали в материале лопаток турбин после эксплуатационной наработки на двигателе в зонах с измененным химическим составом, например вблизи полостей трещин, контактирующих с высокотемпературным газовым потоком, под защитными покрытиями и в основном материале (рис. 1, 2). Это объясняется изменением состава легирующих элементов, расходуемых на окисление, или их перераспределением при диффузионном взаимодействии защитного покрытия и основного материала при высоких температурах, когда в значительной сте-

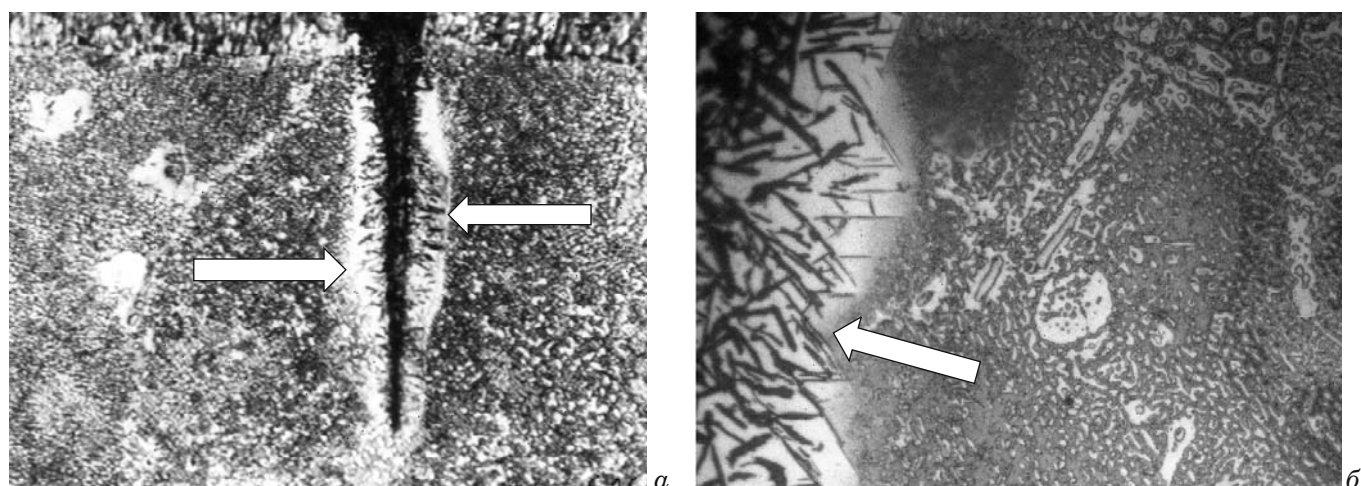


Рис. 1. Микроструктура материала вблизи термоусталостных трещин на входных кромках рабочих турбинных лопаток из сплава ВЖЛ12У (а, $\times 500$) и ЖС32 (б, $\times 1000$) (стрелками показаны выделения фаз игольчатой морфологии)

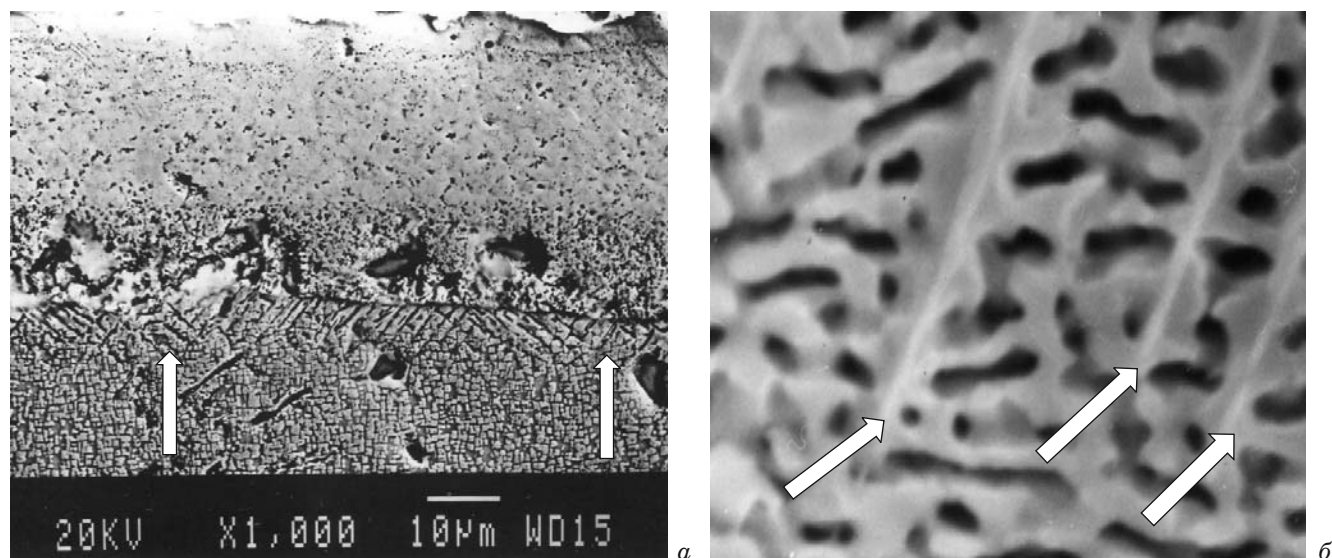


Рис. 2. Выделения фаз игольчатой (пластинчатой) морфологии (показаны стрелками) вблизи границы основной материал — алюминидное покрытие (а, $\times 1000$) и в основном материале (б, $\times 20\,000$) наиболее нагреваемой зоны входной кромки рабочих лопаток из сплава ЖС6У (наработка в эксплуатации 300 ч)

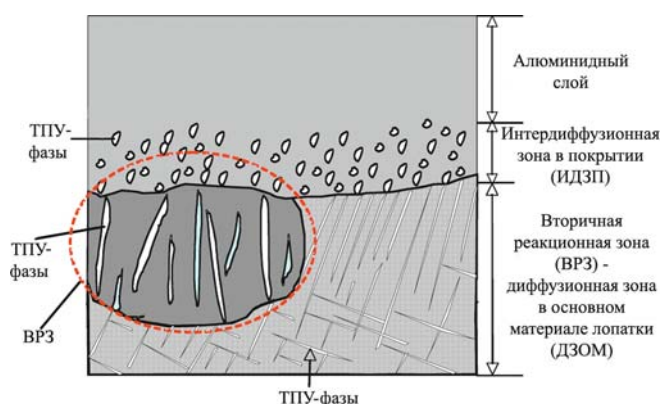


Рис. 3. Схематическое изображение микроструктуры зон взаимодействия алюминидного покрытия с ЖНС с выделением ТПУ-фаз в ИДЗП и ДЗОМ [7]

пени интенсифицируется диффузионная подвижность, например Al и Cr, содержание которых в покрытии в 2 – 3 раза превышает их содержание в ЖНС.

Отметим, что применение в ЖНС в качестве легирующего элемента рения интенсифицирует процесс образования игольчатых ТПУ-фаз. Если не приняты соответствующие технологические меры, то ТПУ-фазы могут формироваться уже на стадии изготовления лопаток при температурах термической обработки под покрытием во вторичной реакционной зоне (ВРЗ) (рис. 3), что приводит к ухудшению характеристик механических свойств поверхностных слоев ЖНС на глубину нескольких сотых миллиметра [7].

Для сплавов с высоким содержанием рения игольчатые (пластинчатые) ТПУ-фазы в процессе изготовления лопаток при температурах тер-

мической обработки могут образовываться не только под защитным покрытием, но и в объеме основного материала [8].

Исследования турбинной лопатки из сплава ХН55ВМТКЮ (разрушилась по усталостному механизму с началом разрушения от выходной кромки (50 мм от основания хвостовика) после наработки в эксплуатации 1058 ч) с помощью металлографического анализа показали, что в структуре материала вблизи места разрушения, кроме карбидов (в виде сплошного слоя), по границам зерен присутствуют выделения (внутри зерен) фаз игольчато-дендритной морфологии (рис. 4). Их количество постепенно уменьшалось по мере удаления от места начала разрушения как в продольном, так и поперечном направлениях.

Механические свойства материала при растяжении определяли на машине ИМ-4Р при комнатной температуре на образцах (диаметр рабочей части 3 мм), вырезанных из пера и хвостовика лопатки. Распределение твердости по длине (высоте) — на продольных плоскопараллельных темплатах. Значения характеристик механических свойств материала лопаток приведены в таблице.

Видно, что на пера (по сравнению с хвостовиком) предел текучести и твердость увеличиваются, а пластические характеристики снижаются (примерно в 2 раза).

Распределение твердости материала по длине (высоте) лопаток приведено на рис. 5. Видно, что твердость монотонно возрастает, достигая максимума на расстоянии 40 – 50 мм от основания хвостовика (345 НВ, что превышает верх-

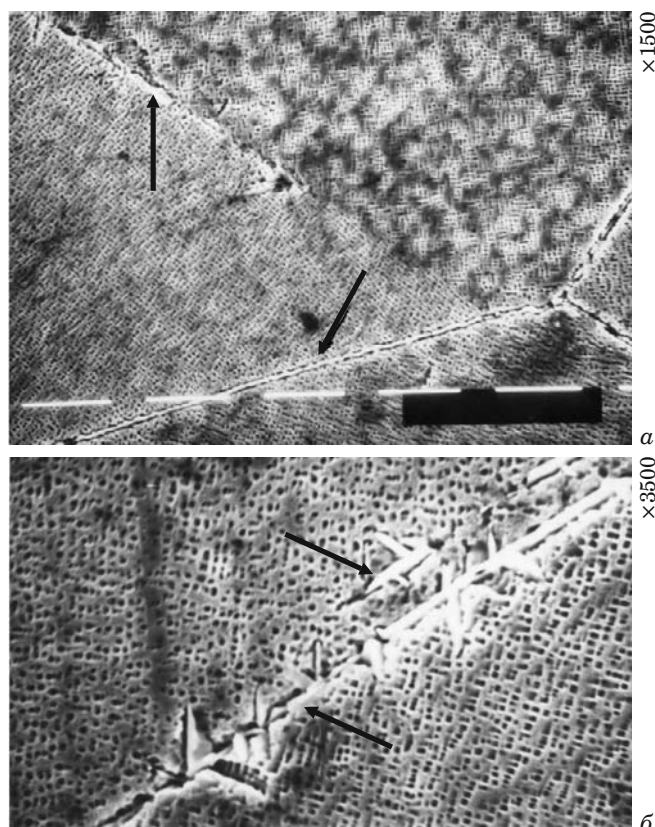


Рис. 4. Структура материала вблизи места начала разрушения (на выходной кромке) рабочей турбинной лопатки из сплава ХН55ВМТКЮ с выделениями карбидов по границам зерен (а) и игольчатой фазы (б) (показаны стрелками, наработка в эксплуатации 1058 ч)

ную границу по ТУ). Затем она уменьшается (305 НВ вблизи законцовок пера лопатки).

При оценке эксплуатационной повреждаемости турбинных лопаток, как правило, применяют комплекс методик [4], позволяющих исследовать, в частности, распределение твердости материала на продольных плоскопараллельных темплатах (для лопаток из деформируемых ЖНС) для сравнения твердости в наиболее нагреваемой зоне пера лопатки и хвостовика. При этом уменьшение твердости на пере по сравнению с хвостовиком (с наличием минимума в наиболее нагреваемой зоне) свидетельствует о работе материала лопатки при температурах, превышающих максимально допустимые в эксплуатации (выше температур начала растворения частиц упрочняющей γ' -фазы).

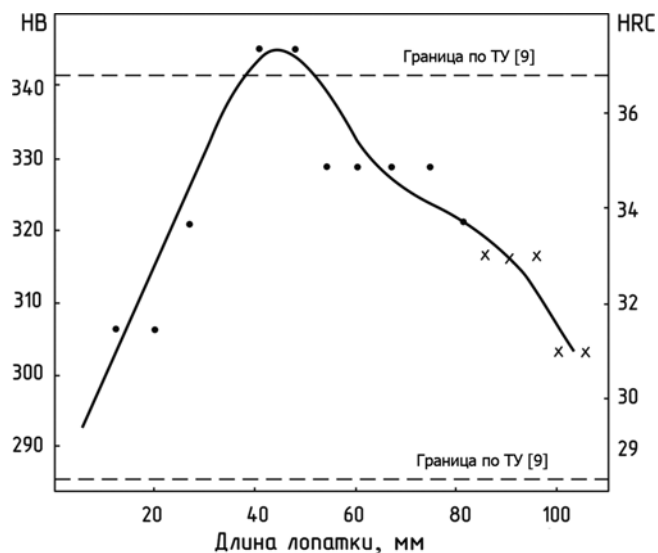


Рис. 5. Распределение твердости материала по длине (от основания хвостовика) рабочих турбинных лопаток из сплава ХН55ВМТКЮ: • — по Бринеллю; × — по Роквеллу (наработка на двигателе в эксплуатации 1058 ч)

На исследуемых лопатках признаков перегрева не обнаружили, наоборот, зафиксировали повышение твердости материала пера по сравнению с хвостовиком (см. рис. 5).

Таким образом, повышение твердости материала пера лопатки, существенное снижение пластических характеристик и структурные изменения в виде выделения фаз игольчато-дендритной морфологии в зоне максимальных значений твердости произошли в процессе эксплуатационной наработки при нормальном функционировании двигателя, что подтверждается и данными средств объективного контроля параметров работы ГТД.

Отметим, что режимы работы двигателя, на которых лопатки преимущественно эксплуатировались, были близки к максимальным (в пределах 10 %). В соответствии с конструктивно заданным распределением газодинамических параметров ГТД рабочая температура материала лопаток турбины в зоне максимального повышения твердости составляла примерно 700 °С. Это совпадает с результатами, полученными при длительном старении (при температуре 700 °С) сплава ХН55ВМТКЮ, свидетельствующими о существенном увеличении твердости по сравнению

Характеристики механических свойств материала лопаток из сплава ХН55ВМТКЮ после наработки в эксплуатации 1058 ч и по ТУ [9] (температура испытания 20 °С)

Место измерения	σ_B , кгс/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	δ , %	ψ , %	НВ, кгс/мм ²
Хвостовик	91,7 – 98,8	70,7 – 77,0	9,4 – 10,4	8,5 – 13,0	292 – 306
Перо	91,3 – 99,0	78,8 – 80,3	4,2 – 5,8	3,4 – 7,2	345
По ТУ	90 – 110	75 – 80	6 – 12	8 – 12	285 – 341

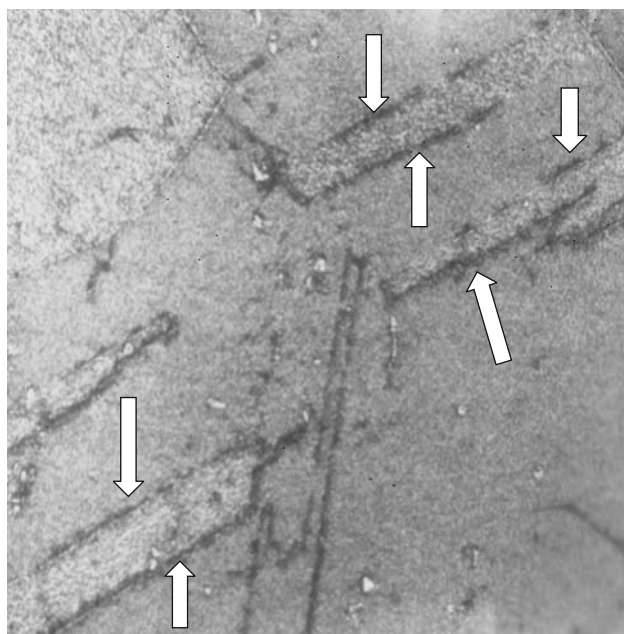


Рис. 6. Двойникование в материале турбинной лопатки из сплава ХН55ВМТКЮ (стрелками показаны границы двойников и выделения вторичных фаз, $\times 500$)

с исходным закаленным и состаренным состоянием [9].

Выделение в структуре материала фазы игольчатой морфологии наряду с образованием по границам зерен слоя карбидов ($M_{23}C_6$) привело к росту твердости и значительному снижению (примерно в два раза) пластических характеристик и способствовало разрушению лопатки в эксплуатации. Фрактографическим и металлографическим анализами установили, что распространение поверхности излома на некоторых участках проходило по плоскостям расположения игольчатых (пластинчатых) выделений, что, очевидно, снижало сопротивление распространению усталостной трещины. (В нормативно-технической документации нормы допустимости (недопустимости) выделений нежелательных фаз пластинчатой (игольчатой) морфологии отсутствуют.)

Идентификация выделений фаз игольчатой морфологии путем поиска отличий между карбидными и ТПУ σ - и μ -фазами затруднительна. С одной стороны, карбидные превращения (в первую очередь распад наименее устойчивых $Cr_{23}C_6$, Mo_6C , WC , Co_2C) приводят к перераспределению легирующих элементов, переходу Cr , W , Co , Mo в γ -твердый раствор, способствуя образованию пластин σ -фазы в соответствии с ее стехиометрическим составом $(Cr, Mo, W)_x(Ni, Co)_y$. С другой стороны, карбиды, например $M_{23}C_6$, имеют сложную кубическую структуру, чрезвычайно близкую к ТПУ структуре σ -фазы [1].

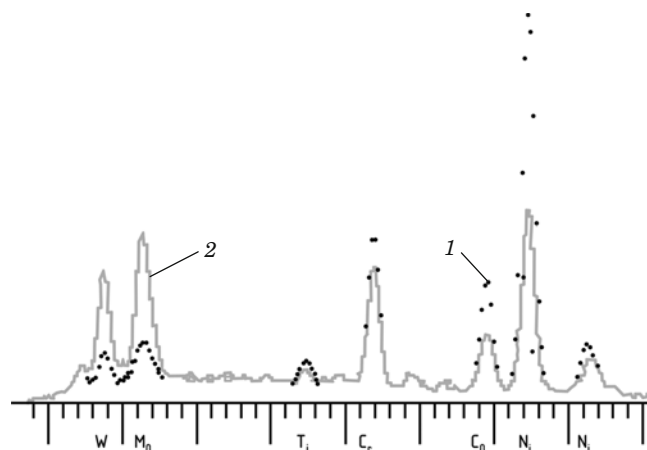


Рис. 7. Спектрограмма Link матрицы материала лопатки из сплава ХН55ВМТКЮ (1) и фазы игольчато-дендритной морфологии (2) (см. рис. 4)

Зарождение σ -фазы происходит на частицах $M_{23}C_6$. Карбиды, кроме их преимущественного формирования по границам зерен, могут выделяться, как и ТПУ-фазы, вдоль плоскостей двойников и иметь пластинчатую (игольчатую в плоскости шлифа) морфологию (рис. 6).

Микрорентгеноспектральный анализ на установке Link (СЭМ JSM-840) показал, что в отличие от матрицы сплава выделения фазы игольчато-дендритной морфологии характеризуются повышенным содержанием вольфрама и молибдена и пониженным — титана, хрома, кобальта и никеля (рис. 7).

Пониженное содержание хрома в исследуемой фазе не позволяет считать ее карбидом типа $M_{23}C_6$, поскольку последний представляет собой соединение на основе $Cr_{23}C_6$. Травление в реактиве Мураками (10 г $NaOH$; 10 г $K_3[Fe(CN)_6]$; 100 мл H_2O), обычно применяемом для выявления σ -фаз [11], также ничего не дало. С учетом этого фазы игольчато-дендритной морфологии следует отнести к соединениям типа двойных карбидов на основе $Ni_3(W, Mo)_3C$.

Склонность сплава к образованию σ -фазы и тем самым его эксплуатационную пригодность оценивали методом расчета химического состава по числу электронных вакансий (N_V) [12 – 14]. Данный метод позволял также соотнести химический состав исследуемой плавки с критическим для данного сплава, что важно для дифференцированного подхода к отбраковке лопаток (как правило, после одинаковой наработки материал лопаток из одного сплава, но разных плавки характеризуется разной склонностью к образованию ТПУ-фаз). Сплавы, имеющие максимально допустимые концентрации таких элементов, как Cr , W , Co и Mo , характеризовались наибольшей склонностью к образованию σ -фазы, поскольку

эти элементы входят в ее состав и при определенном стехиометрическом соотношении способствуют ее образованию.

В последнее время становится актуальной задача контроля выделений нежелательных ТПУ-фаз в структуре материала неразрушающими методами.

Поскольку в процессе технологических нагревов и наработки в эксплуатации в материале турбинных лопаток (сплавы ЖС6У-ВИ, ЖС26-ВИ, ЖС32-ВИ) формируются пластины ТПУ-фаз — очаги зарождения деформационных пор и трещин, ориентированные по плоскостям плотной упаковки металлической матрицы {111} [15], разработали следующий способ неразрушающего электромагнитного контроля качества структуры материала [16]. При охлаждении лопаток до криогенных температур σ -фазы переходят в ферромагнитное состояние, поэтому намагничивание и измерение величины поля остаточной индукции в охлажденном состоянии позволяют выявить наличие ТПУ-фаз на фоне исходной намагниченности ЖНС (изначально сплав немагнитен).

Замечено, что в процессе высокотемпературных воздействий магнитные свойства материала меняются (например, за счет окисления материала и образования магнитных окислов) по сравнению с исходным немагнитным состоянием. Способ неразрушающего электромагнитного контроля позволяет выявлять ТПУ-фазы (типа σ) в структуре материала значительно окисленных лопаток, а также и при наличии во внутренних полостях посторонних ферромагнитных частиц.

Своевременное обнаружение σ -фаз в процессе производства и при ремонте исключит установку на ГТД лопаток с пониженными прочностными и пластическими характеристиками.

Таким образом, при изготовлении и в процессе наработки лопаток ГТД из высоколегированных деформируемых и литейных ЖНС в структуре материала формируются выделения ТПУ- и карбидных фаз игольчатой (пластинчатой) морфологии как под защитными покрытиями, ухудшая характеристики механических свойств поверхностных слоев ЖНС на глубину десятков микрон, так и в объеме основного материала, понижая его прочностные и пластические свойства. Установлено, что наличие ТПУ-фаз в основном материале приводит к значительному росту его твердости и снижению (примерно в два раза) пластических характеристик, что способствует разрушению лопатки в эксплуатации.

Для выявления наличия в материале лопаток недопустимого количества σ -фаз предложен способ неразрушающего электромагнитного контро-

ля, позволяющий в процессе производства и при ремонте исключить установку на ГТД лопаток с пониженными прочностными и пластическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. Кн. 1 / Под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столофа, У. К. Хагеля. — М.: Металлургия, 1995. — 384 с.
2. Шалин Р. Е., Светлов И. Л., Качанов Е. Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. — М.: Машиностроение, 1997. — 336 с.
3. Кузнецов В. П., Лесников В. П., Попов Н. А. Материаловедение: монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы. — М.: Юрайт, 2017. — 161 с.
4. Киселев Ф. Д. Диагностика разрушений и оценка эксплуатационной работоспособности рабочих турбинных лопаток авиационных двигателей. — М.: Изд. МАТИ, 2013. — 296 с.
5. Назаркин Р. М., Колодочкина В. Г., Оспенникова О. Г., Орлов М. Р. Необратимые изменения тонкой структуры монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов в процессе длительной эксплуатации турбинных лопаток / Труды ВИАМ. 2015. № 12.
6. Казанский Д. А. Проблемы продления срока службы рабочих и направляющих лопаток современных газовых турбин / Электрические станции. 2016. № 6.
7. Suzuki A., Rae C. Secondary Reaction Zone Formations in coated Ni-base Single Crystal Superalloys. Int. Conf. on Adv. Str. and Functional Mat. Design / J. of Ph.: Conference Series. 2008. P 1–6.
8. Морозова Г. И., Тимофеева О. Б., Петрушин Н. В. Особенности структуры и фазового состава высокоренивого никелевого жаропрочного сплава / МТМ. 2009. № 2.
9. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. — М.: Металлургия, 1968. — 407 с.
10. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 480 с.
11. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: справочник / Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1988. — 400 с.
12. Woodyatt L. R., Sims C. T., Beattie H. J. Prediction of Sigma-Type Phase Occurrence from Compositions in Austenitic Superalloys / Trans. AIME. 1966. Vol. 236. P 519–534.
13. Копылов А. А., Копылова В. А., Лесников В. П., Писарев Б. К. К вопросу о прогнозировании фазовой стабильности по программе PHACOMP / ФММ. 1989. Т. 67. Вып. 2. С. 361–364.
14. Жуков А. А., Смирнова О. А. Оценка эксплуатационной пригодности жаропрочных сплавов для ГТД и ГТУ / Авиационно-космическая техника и технология. 2005. № 10(26). С. 60–66.
15. Орлов М. Р. Технологическое обеспечение ресурса рабочих лопаток первых ступеней турбины авиационных и наземных газотурбинных двигателей: дис. ... д. т. н. — М., 2009.
16. А. с. 1280509 СССР, G 01 N 27/80. Способ электромагнитного контроля качества структуры материала изделий и устройство для его осуществления / Киселев Ф. Д. — № 3955971; заявл. 08.08.1985; опубл. 30.12.1986. Бюл. № 48.

REFERENCES

1. Superalloys II: high-temperature materials for aerospace and industrial power plants. Book 1 / C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. K. Hagele, eds. — Moscow: Metallurgiya, 1995. — 384 p. [in Russian].
2. Shalin R. E., Svetlov I. L., Kachanov E. B., et al. Monocrystals of nickel superalloys. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1997. — 336 p. [in Russian].
3. Kuznetsov V. P., Lesnikov V. P., Popov N. A. Materials: monocrystal heat-resistant nickel alloys. — Moscow: Yurait, 2017. — 161 p. [in Russian].

4. **Kiselev F. D.** Diagnosis of damage and assessment of operational health of workers turbine blades of aircraft engines. — Moscow: Izd. MATI, 2013. — 296 p. [in Russian].
5. **Nazarkin R. M., Kolodochkina V. G., Ospennikova O. G., Orlov M. R.** Irreversible changes in the fine structure of single crystals of heat-resistant Nickel alloys during long operation of turbine blades / Trudy VIAM. 2015. N 12 [in Russian].
6. **Kazanskii D. A.** The problem of prolongation of service life of blades and vanes of modern gas turbines / Elektricheskie stantsii. 2016. N 6.
7. **Suzuki A., Rae C.** Secondary Reaction Zone Formations in coated Ni-base Single Crystal Superalloys. Int. Conf. on Adv. Str. and Functional Mat. Design / J. of Ph.: Conference Series. 2008. P. 1 – 6.
8. **Morozova G. I., Timofeeva O. B., Petrushin N. V.** Features of structure and phase composition high-temperature nickel alloy / MiTOM. 2009. N 2 [in Russian].
9. **Khimushin F. F.** Heat-resistant steels and alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1968. — 407 p. [in Russian].
10. **Novikov I. I.** Theory of heat treatment of metals. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 480 p. [in Russian].
11. **Beckert M., Klemm X.** Methods of metallographic etching / Russian translation. — Moscow: Metallurgiya, 1988. — 400 p. [in Russian].
12. **Woodyatt L. R., Sims C. T., Beatie H. J.** Prediction of sigma-type phase occurrence from compositions in austenitic superalloys / Trans. AIME. 1966. Vol. 236. P. 519 – 534.
13. **Kopylov A. A., Kopylova V. A., Lesnikov V. P., Pisarev B. K.** To the issue of prediction of phase stability on the program PHACOMP / FMM. 1989. Vol. 67. Issue 2. P. 361 – 364 [in Russian].
14. **Zhukov A. A., Smirnova O. A.** The assessment of the serviceability of high-temperature alloys for GTE and GTU / Aviats.-Kosm. Tekhn. Tekhnol. 2005. N 10(26). P. 60 – 66 [in Russian].
15. **Orlov M. R.** Technological support resource working blades of the first turbine stages of aviation and terrestrial gas turbine engines: doctoral thesis. — Moscow, 2009 [in Russian].
16. USSR Inventor's certificate 1280509 SSSR, G 01 N 27/80. Method of electromagnetic control of quality of structure material and device for its implementation / Kiselev F. D. — N 3955971; appl. 08.08.1985; publ. 30.12.1986. Byull. Otkryt. Izobret. 1986. N 48 [in Russian].

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

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-43-51

УДК (UDC) 620.191.33:620.178.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА УСТАЛОСТНЫХ ТРЕЩИН
В СТАЛЯХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХАРАКТЕРА
ПЕРЕМЕННОГО НАГРУЖЕНИЯ*****© Алексей Николаевич Савкин, Артем Валерьевич Андроник,
Кирилл Андреевич Бадиков, Александр Александрович Седов**

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия; e-mail: geronimo855@mail.ru

Статья поступила 24 мая 2017 г.

Исследована кинетика роста усталостной трещины сталей AISI 4030, 40X, 40 при внешнем нагружении различного характера. Отмечено, что она во многом зависит от характера переменного нагружения. Получены экспериментальные данные кинетики роста усталостных трещин широкого спектра блочного и случайного нагружений исследуемых сталей и предложен подход для оценки роста трещин в зависимости от свойств материала и характера переменного внешнего воздействия. Показано, что продолжительность роста усталостной трещины на среднеамплитудном участке ее роста зависит от полноты (нерегулярности) блочного или случайного нагружения. Предложена зависимость оценки долговечности усталостной трещины от заданного начального размера до ее критической величины, соответствующей моменту разрушения материала. Для расчета использовали значение продолжительности роста усталостной трещины при отнулевом регулярном нагружении с максимальной нагрузкой, соответствующей максимальной нагрузке используемого в дальнейшем блочного или случайного нагружения, а также учитывали усталостные свойства материала, определяемые по наклону кривой выносливости при мягком симметричном нагружении. Другой подход связан с применением усредненных параметров кинетики усталостного роста трещины — наклоном кривой кинетической диаграммы усталостного разрушения (КДУР) при регулярном циклическом нагружении с теми же силовыми параметрами. В обоих случаях использовали линейный принцип суммирования роста трещины без взаимодействия амплитуд. Для исследования принятых допущений проведен расчет продолжительности роста трещин по программе суммирования прироста трещины за каждый цикл нагружения (цикл за цикл) без учета взаимодействия амплитуд нагружения.

Ключевые слова: кинетика роста усталостной трещины; блочное и случайное нагружение; характер случайного воздействия.

**STUDY OF THE DURATION OF THE FATIGUE CRACK GROWTH IN STEELS
DEPENDING ON THE NATURE OF VARIABLE LOADING****© Alexey N. Savkin, Artem V. Andronik, Kirill A. Badikov, Alexander A. Sedov**

Volgograd state technical university, Volgograd, Russian; e-mail: geronimo855@mail.ru

Submitted May 24, 2017.

Duration of growth of the fatigue crack of various steels such as AISI 4030, 40X, 40 at external excitation of various character is investigated. It should be noted that kinetics of the crack growth depends on the nature of variable loading in many respects. Experimental data of kinetics of fatigue cracks' growth of the wide spectrum of block and random loadings of investigated steels are received and an approach for cracks' growth estimate depending on material properties and the nature of variable external input is offered. It is shown that the duration of growth of the fatigue crack on the middle-amplitude segment of its growth depends on the completeness (irregularity) of block or accidental loading. It is offered the dependence of the longevity evaluation of fatigue crack durability from a given target

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-08-01648 А) и Гранте Президента РФ МК-943.2017.8.

size to its critical value corresponding to the moment of material destruction. For this calculation it was used the value of the fatigue crack growth duration was used at a zero regular loading with the maximum load corresponding to the maximum load of the later used block or accidental loading, also the fatigue properties of the material determined from the slope of the endurance curve under soft symmetrical loading were taken into account. The second approach is related to the application of averaged parameters of the fatigue crack growth kinetics — the slope of curve of the kinetic fatigue fracture diagram (KFFD) at regular cyclic loading with the same force parameters. The linear principle of summation of crack growth without interaction of amplitudes was used in both cases. For the study the accepted assumptions it was made a calculation of the duration growth of cracks in the program of summation the crack growth for each loading cycle (cycle-by-cycle) without taking into account the interaction of load amplitudes.

Keywords: atigue crack growth kinetics; block and random loading; character of accidental impact.

Многие конструкции эксплуатируются при переменном нагружении в течение длительного времени. Для таких конструкций проводят периодические профилактические осмотры в целях обнаружения трещин, принятия решений о продлении сроков эксплуатации и изучения кинетики развития микротрещин усталости [1 – 3]. Кинетика развития трещин может существенно зависеть от параметров внешнего нагружения и взаимодействия амплитуд переменного нагружения [4 – 6]. Так, пиковые перегрузки способствуют замедлению роста трещин, недогрузки его увеличивают. Перегрузка – недогрузка и недогрузка – перегрузка также влияют на кинетику роста трещин. Случайное внешнее нагружение содержит все эти элементы, и их взаимодействие в случайном спектре сложно анализировать, поэтому необходимо экспериментальное изучение этого явления. Исследования показывают, что перемешивание амплитуд в спектре случайного нагружения позволяет оценивать кинетику роста усталостных трещин по линейному принципу, без учета взаимодействия амплитуд напряжений.

Цель работы — оценка влияния характера блочного и случайного нагружения на кинетику роста усталостной трещины в различных сталях для прогнозирования продолжительности ее роста от заданного начального размера до критического, соответствующего разрушению материала на основании различных критериальных параметров, не учитывающих взаимодействие амплитуд напряжений.

Испытания на трещиностойкость проводили при комнатной температуре на сервогидравлической машине Biss-Nano-25 на компактных образ-

цах С(Т) (ASTM-E647) из стали AISI 4030 (российский аналог стали 40ХНМ), а также сталей 40 и 40Х. В процессе испытания записывали кинетику роста усталостных трещин и строили кинетические диаграммы усталостного разрушения. Структура стали AISI 4030 представляла собой верхний бейнит. В ферритной матрице имелись включения легированного цементита (Fe, Cr, Mn, Mo)₃C размерами 0,3 – 0,5 мкм. Стали 40Х и 40 были представлены в нормализованном состоянии. Механические характеристики исследованных сталей при статическом и регулярном симметричном циклическом нагружениях были получены экспериментально (табл. 1).

Для оценки длины трещины использовали метод податливости, заключающийся в применении датчика раскрытия трещины BISS Bi-06-201, измеряющего расстояние между кромками образца. При испытании на машине использовали программное обеспечение MTL и VAFCP с управлением по нагрузке, позволяющее автоматически обрабатывать полученные результаты.

Предварительно выращивали усталостную трещину до значения 17 мм при регулярной циклической нагрузке 8 кН ($R = 0$) для выхода на среднеамплитудный участок кинетической диаграммы усталостного разрушения.

Испытания стали AISI 4030 на трещиностойкость проводили при блочном нагружении, схемы которого представлены на рис. 1, а, где a , b — однократные перегрузки и недогрузки; c , d — пятикратные перегрузки и недогрузки; e , f — трехступенчатые блоки нагружения — БСМ — большая, средняя, малая нагрузка; МСБ — ма-

Таблица 1. Механические свойства исследуемых сталей

Марки сталей	Характеристики прочности			Характеристики выносливости		
	Предел прочности σ_b , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение δ , %	Число циклов N_0	Коэффициент наклона m	Предел выносливости σ_{-1} , МПа
Сталь AISI 4030	870	690	13	800 000	17,8	420
Сталь 40Х	1040	640	10	1 000 000	11,8	390
Сталь 40	580	340	18	1 200 000	14,6	200

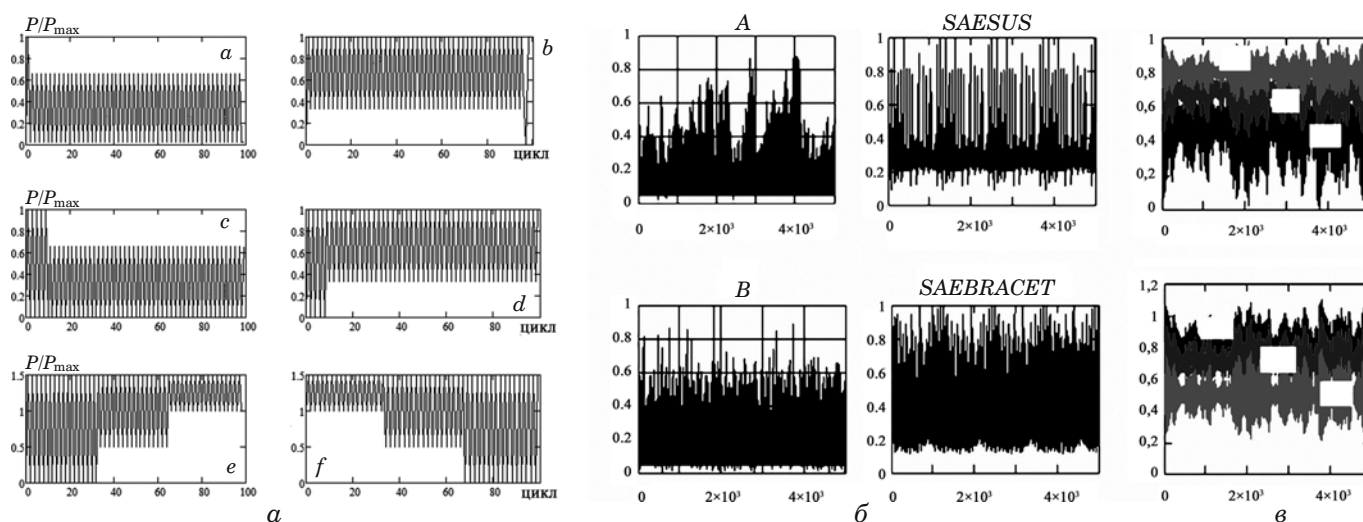


Рис. 1. Блоки и спектры нагружения для исследования продолжительности роста трещин

лая, средняя, большая нагрузка; $P_{\max} = 15$ кН; $P_m = 9,375$ кН; $P_{\min} = 4,725$ кН. Блок нагружения для такой ступенчатой нагрузки состоял из 99 циклов, каждая ступень нагружения составляла 33 цикла нагружения. На рис. 1, б приведены спектры нагружения: А; С; SAESUS; SAEBRACKET. На рис. 1, в — спектры нагружения с различными амплитудными и средними нагрузками цикла (см. табл. 2). Моделированные спектры формировались на основании характерных спектров различных технологических объектов: SEASUS — спектр нагружения передней подвески легкового автомобиля; SAEBRACKET — спектр нагружения тормозного механизма автомобиля; SAETRANS — спектр нагружения трансмиссии автомобиля. Остальные модельные спектры формировались на основании автокорреляционного подхода по распределению Релея, наиболее характерного для отказов технических объектов и конструкций, подверженных усталости и износу.

Спектры нагружения предварительно схематизировали по методу “Rainflow” для выделения в них циклов нагружения, нормализовывали по параметру $P_{ai}/P_{a\max}$ и формировали с положительными амплитудами нагрузки ($R > 0$). Блок нагружения для различных спектров составлял 5000 циклов. Так были сформированы спектры А и С с различными автокорреляционными коэффициентами ($\gamma_a = 0,98$ и $\gamma_c = 0,0075$) и коэффициентами асимметрии $R > 0$.

Спектры В и М получены из спектра А путем моделирования различных асимметрий блока $R > 0$ с увеличенным размахом нагрузки. Соотношения для амплитудного P_a , среднего P_m и максимального $P_{\max}$ значений нагрузки спектров В и М представлены в табл. 2. Стали 40Х и ста-

ли 40 испытывали при переменных нагружениях и тех же силовых параметрах, что и сталь AISI 4030.

Блоки и спектры переменного нагружения. Сформированные блоки и спектры нагружения использовали для оценки кинетики развития трещин исследуемых сталей. На рис. 2 показаны кривые роста трещин при различных спектрах нагружения для стали AISI 4030.

На рис. 3 представлены кинетические диаграммы усталостного разрушения (КДУР), полученные при анализе роста усталостных трещин на среднеамплитудном участке при регулярном и случайных нагружениях по различным спектрам для разных сталей. Для спектральных нагружений несмотря на разброс точек, описывающих процесс продвижения усталостных трещин, среднеамплитудный участок кривой Париса можно аппроксимировать степенной зависимостью [8]

$$da/dN = C\Delta K^n. \quad (1)$$

Спектры А и С имели одинаковое значение максимальной нагрузки блока нагружения $P_{\max} = 15$ кН и асимметрию блоков нагружения

Таблица 2. Характеристики спектров нагружения В и М по параметрам переменного нагружения

Спектры нагружения	$P_{a\max}/P_{\max}$	$P_a/P_{\max}$	$P_m/P_{\max}$	R
В1	1	0,2	0,8	0,6
В2	1	0,3	0,7	0,4
В3	1	0,5	0,5	0
М1	1,1	0,3	0,8	0,455
М2	1	0,3	0,7	0,4
М3	0,8	0,3	0,5	0,25

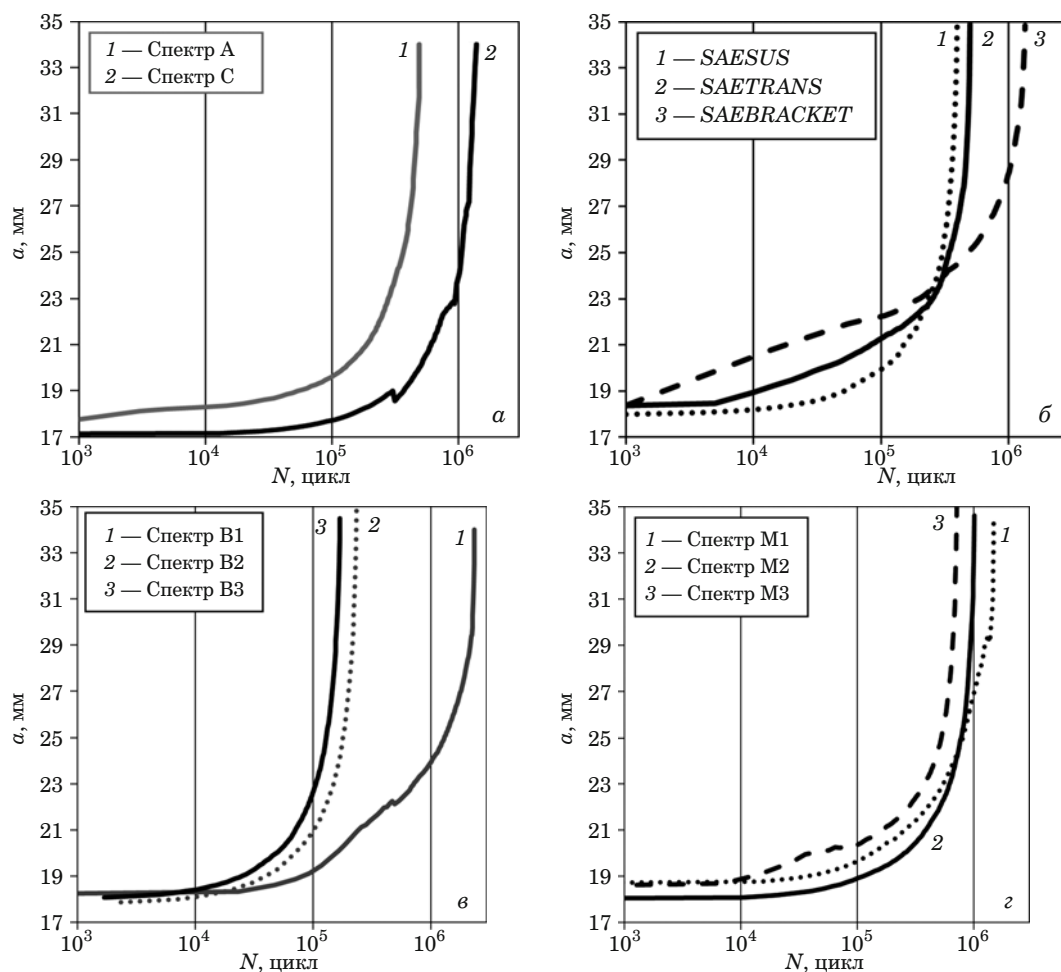


Рис. 2. Кривые роста усталостной трещины при нагружении спектрами: а — А и С; б — спектры SAESUS, SAETRANS, SAEBRACKET; в и г — случайные спектры нагружения В1 – В3 и М1 – М3 с разными амплитудными и средними значениями нагрузки

$R = 0$, спектры SAE — нагрузку $P_{\max} = 15$ кН, но различную асимметрию блока нагружения. Спектры В1 – В3 имели одинаковое значение максимальной нагрузки $P_{\max} = P_{a\max} = 15$ кН, но разные значения амплитудной P_a , средней P_m нагрузки и различные асимметрии блока нагружения R ; спектры М1 – М3 — одинаковую амплитуду нагружения P_a и разные значения $P_{a\max}$, P_m и R .

Рассмотрение КДУР для разных материалов в блоках с переменной нагрузкой различного характера позволило заключить, что расположение кривых в основном определяется полнотой спектра переменного нагружения. Чем меньше полнота спектра при постоянной максимальной нагрузке, тем скорость роста трещины ниже и продолжительность его выше. Исследование КДУР спектров М и В показало следующее. Переменность максимальной нагрузки и постоянство амплитуды нагружения в исследуемом диапазоне нагрузок свидетельствуют, что определяющим фактором для скорости роста трещины является амплитуда нагружения; КДУР спектров М близ-

ки друг к другу. Для спектра В сохраняется постоянство максимальной амплитуды нагрузки при переменном характере амплитуды нагружений. Уменьшение амплитуды нагружения способствует смещению положения КДУР в область малых скоростей роста трещины. Таким образом, скорость роста трещины для исследуемых сталей зависит от величины полноты спектра внешнего нагружения и в первую очередь — от амплитуды переменной нагрузки.

Анализ показал, что постоянные кривой Пэриса C и n в общем случае отличаются от тех значений, которые были получены при регулярном нагружении данного материала. Значения постоянных Пэриса C и n , полученные по степенной аппроксимации точек роста усталостных трещин для различных спектров нагружения, изменяются: n — от 2,8 до 4,6, а C — от $1,8 \cdot 10^{-10}$ до 10^{-13} , где ΔK представлен в размерности МПа $\cdot$ м $^{1/2}$.

Для различных КДУР наблюдается определенная взаимосвязь между постоянными C и

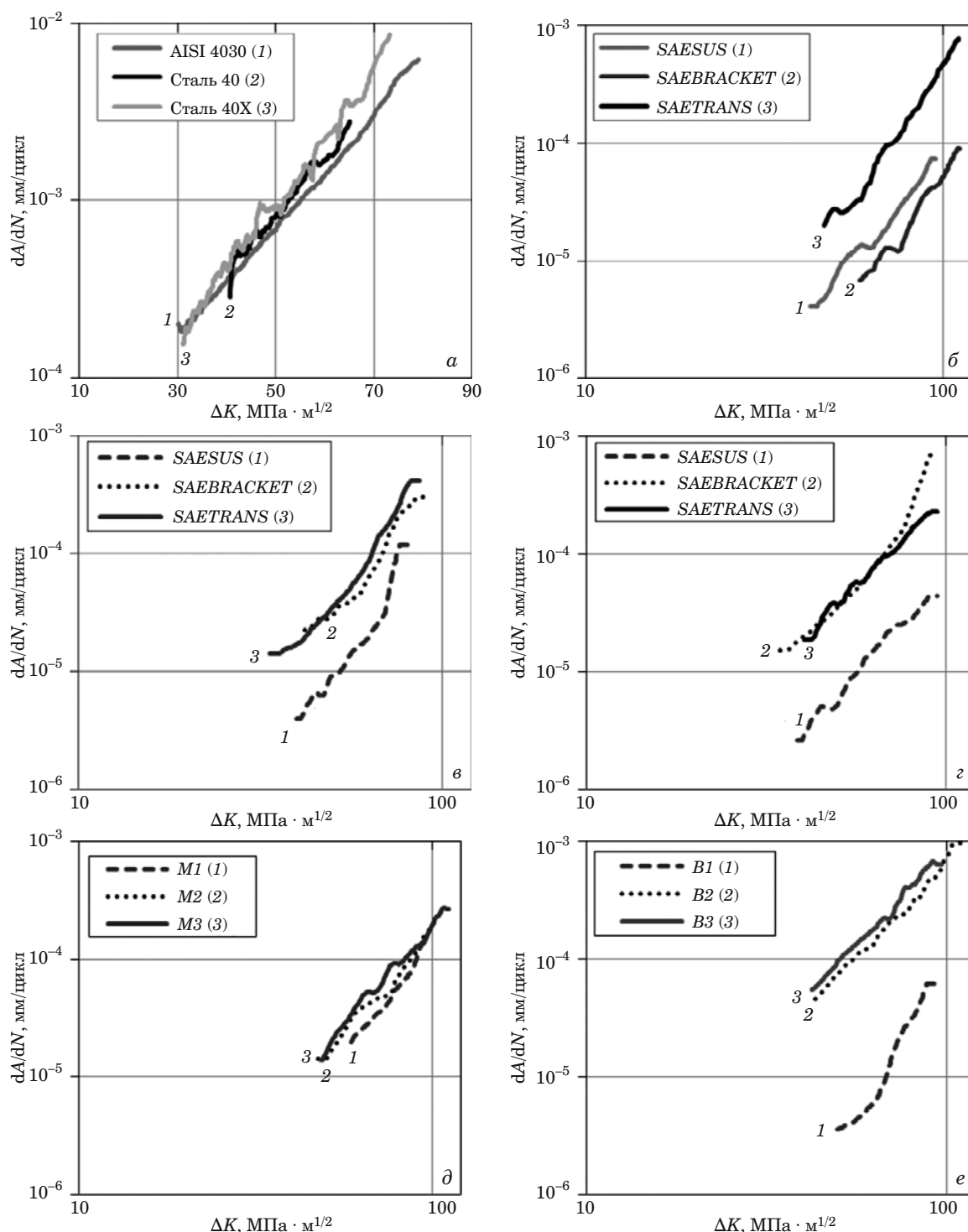


Рис. 3. Кинетические диаграммы усталостного разрушения (КДУР) при переменном нагружении: *а* — регулярное нагружение исследуемых сталей; *б* — *в* — нагружение SAE спектрами стали AISI 4030 (*б*), 40X (*в*), 40 (*г*); *д*, *е* — нагружение стали AISI 4030 спектрами *М* и *В*

n , которую можно описать эмпирическим уравнением

$$n = 0,911C^{-0,054}. \quad (2)$$

Следует заметить, что на такое взаимоотношение могут оказывать влияние и асимметрия циклического нерегулярного нагружения R , и характер

его нагружения, и имеющий место статистический разброс результатов нагружения [9]. Величина достоверности аппроксимации экспериментальных данных по уравнению (2) составила 0,877.

Критерии оценки характера внешнего блочного и случайного нагружения. На продолжительность роста усталостной трещины реша-

Таблица 3. Коэффициенты нерегулярности и асимметрии для сформированных блоков и спектров нагружения

Наименование блока или спектра нагружения	$V(m1)/V(m2)$			R
	AISI 4030	Сталь 40X	Сталь 40	
1 перегрузка	0,774/0,628	—	—	0
5 перегрузок	0,846/0,656	—	—	0
1 недогрузка	0,774/0,82	—	—	0
5 недогрузок	0,846/0,82	—	—	0
Блочное МСБ	0,942/0,836	—	—	0
Блочное БСМ	0,942/0,836	—	—	0
Спектр А	0,652/0,39	—	—	0
Спектр С	0,58/0,296	0,527/0,296	0,585/0,296	0
Спектр В1	0,326/0,243	—	—	0,6
Спектр В2	0,48/0,365	—	—	0,4
Спектр В3	0,78/0,608	—	—	0
Спектр М1	0,44/0,285	—	—	0,45
Спектр М2	0,48/0,331	—	—	0,4
Спектр М3	0,593/0,391	—	—	0,25
Спектр SAESUS	0,6/0,292	0,568/0,292	0,619/0,292	0,09
Спектр SAEBRACET	0,67/0,416	0,683/0,416	0,723/0,416	0,12
Спектр SAETRANS	0,71/0,38	0,674/0,38	0,719/0,38	0,03

ющую роль оказывают величина и характер переменного усталостного нагружения. Различие между блоками и спектрами нагружения обусловлено статистическими параметрами переменного нагружения. Мерой нерегулярности может быть критерий полноты (нерегулярности) блока программного нагружения $V(m)$, определяемый по ГОСТ 25.507–85. Для блочного и случайного спектра нагружения продолжительностью V_δ циклов в блоке

$$V(m) = \left\{ \frac{1}{V_\delta} \left[\sum_{i=1}^{V_\delta} v_{ai} \left(\frac{P_{ai}}{P_{a\max}} \right)^m \right] \right\}^{1/m}, \quad (3)$$

где m — коэффициент наклона кривой выносливости при симметричном циклическом нагружении в координатах $(\lg \sigma_a - \lg N)$; $P_{ai}/P_{a\max}$ — нормированная i -я амплитуда нагружения; v_{ai} — число циклов с амплитудой P_{ai} в блочном нагружении. Однако для определения этого критерия необходимо знать не только статистические параметры внешнего переменного нагружения, но и параметры сопротивления материала усталостному разрушению в виде наклона кривой выносливости при симметричном мягком нагружении в двойных логарифмических координатах $\lg \sigma_a - \lg N$, что требует по меньшей мере построения кривой выносливости. Продолжительность роста усталостной трещины должна быть связана не только с характером внешнего переменного нагружения, но и критериальным параметром,

описывающим взаимосвязь внешнего нагружения и кинетики роста трещины. В качестве такого критерия целесообразно выбрать, например, угол наклона кинетической диаграммы усталостного разрушения (КДУР). Рассмотрим возможность использования указанных критериев для оценки продолжительности роста усталостной трещины на среднеамплитудном участке кривой Пэриса.

Мера нерегулярности на основе общего сопротивления материала усталостному разрушению. Взаимосвязь этого критерия с продолжительностью роста усталостной трещины для различных сталей показана в табл. 3 и на рис. 4, а. В табл. 3 представлены расчетные значения коэффициентов нерегулярности $V(m1)$ для исследуемых сталей, блоков и спектров нагружения. Для регулярного переменного нагружения величина $V(m1)$ равна единице. Для других блоков и спектров нагружения $V(m1)$ снижается с уменьшением количества пиковых нагрузок; в нашем исследовании его значение доходит до 0,3. На значение коэффициента нерегулярности оказывает влияние угол наклона m кривой усталости при симметричном циклическом нагружении в двойных логарифмических координатах $\lg \sigma_a - \lg N$. Как видно из рис. 4, а, критерий влияния характеристики нерегулярности $V(m1)$ для блоков и различных спектров нагружения достаточно хорошо коррелирует с долговечностью роста трещины на ее среднеамплитудном участке разрушения. Наклоны этих кривых для разных

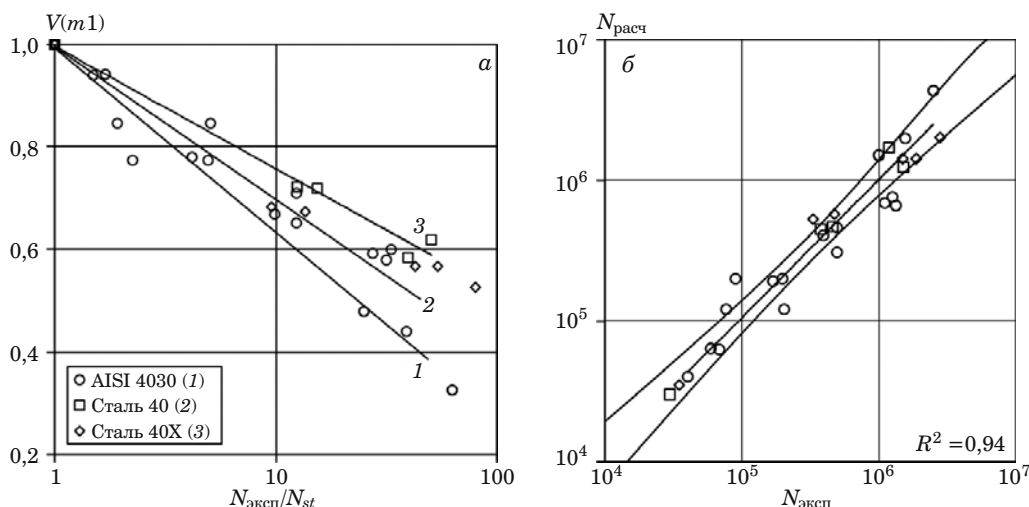


Рис. 4. Взаимосвязь относительной долговечности роста трещины по первому критерию и величины нерегулярности $V(m1)$ блоков и спектров нагружения (а), а также общая взаимосвязь расчетных и экспериментальных значений продолжительности роста усталостных трещин для исследуемых сталей со значением доверительного интервала 95 % (б)

сталей отличаются. Это свидетельствует о том, что на кинетику роста усталостной трещины могут оказывать влияние механические свойства металла, в частности пластические. Чем выше пластичность стали, тем больше энергии затрачивается на формирование пластической зоны в устье трещины, продолжительней рост трещины при одинаковых силовых воздействиях. Поэтому сталь 40 лучше сопротивляется продвижению трещины, чем стали AISI 4030 и 40X. Взаимосвязь кинетики роста трещин для сталей и характера случайного нагружения, определяемого коэффициентом $V(m1)$, можно описать одинаковой степенной функцией, но с разными постоянными, определяющими их наклон в полулогарифмических координатах $V(m1) - \lg N$ и связанными с пластическими свойствами материалов (см. табл. 1).

Мера нерегулярности на основе сопротивления материала трещиностойкости. Для оценки долговечности роста усталостной трещины использовали критерий нерегулярности $V(m2)$. Характер блочного и случайного спектра нагружения по этому критерию представляют формулой (3), при этом принимают значения $m = 2 - 6$. Для переменного нагружения продолжительностью V_8 циклов в блоке нагружения коэффициент $V(m2)$ было бы удобно представить в другом виде, приняв в уравнении (3) $m2 = n$, где n — коэффициент наклона кривой Пэриса в координатах $da/dN - \Delta K$ при регулярном нагружении. Поскольку для разных сталей и видов нагружения n могут быть различны, целесообразно принять этот коэффициент постоянным, равным его среднему значению для различных материалов ($m2 = 3,5$). Такой подход позволяет отказаться от дополнительных испытаний гладких образцов

исследуемых сталей при симметричном циклическом нагружении для определения наклона кривых выносливости m в двойных логарифмических координатах $\lg \sigma_a - \lg N$. Значения коэффициента $V(m2)$ для различных сталей и характеров переменного нагружения показаны в табл. 3 и на рис. 5, а.

Продолжительность роста усталостной трещины различных сталей при переменном нагружении. Рост трещины можно определить по формуле Пэриса при регулярном циклическом нагружении и изменении ее от a_0 до $a_{кр}$:

$$N_{st} = \int_{a_0}^{a_{кр}} \left[\frac{(1-R)^\alpha}{C \Delta K^n} \right] da, \quad (4)$$

где C, n — постоянные; ΔK — размах интенсивности напряжений в устье трещины; R — коэффициент асимметрии блока или спектра случайного нагружения; α — коэффициент влияния асимметрии блока нагружения на долговечность ($\alpha = 1$). В нашем исследовании значение N_{st} определяли экспериментально.

Размах интенсивности напряжений

$$\Delta K = \frac{\Delta P}{B\sqrt{W}} \frac{2 + \alpha}{(1 - \alpha)^{3/2}} (0,886 + 4,64\alpha - 13,35\alpha^2 + 14,72\alpha^3 - 5,6\alpha^4), \quad (5)$$

где $\Delta P = 2P_a$ — размах нагрузки; B и W — толщина и ширина образца; $\alpha = a/W$ (a — длина трещины в определенный момент времени или за определенный цикл).

Предложено продолжительность роста трещины при переменном нагружении с учетом кри-

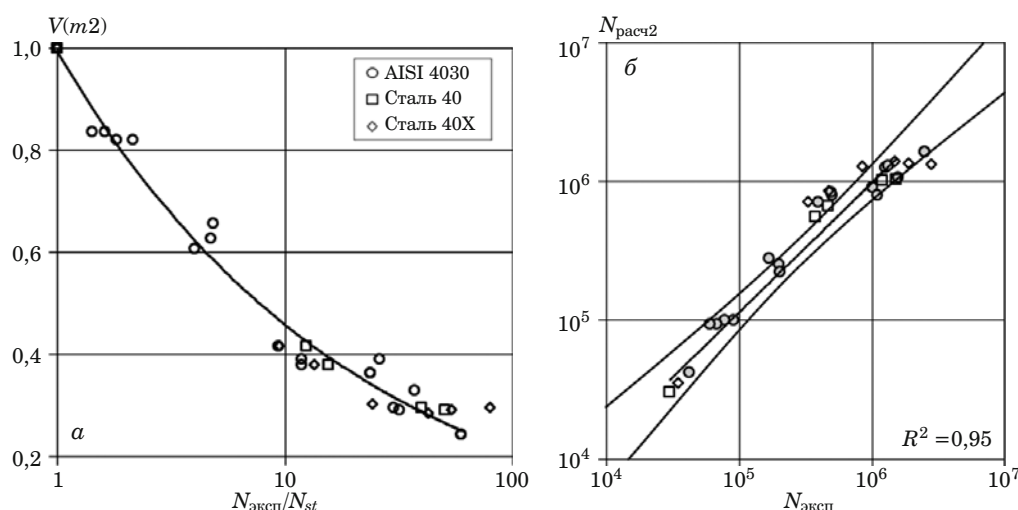


Рис. 5. Взаимосвязь относительной долговечности роста трещины по второму критерию и величины коэффициента нерегулярности $V(m2)$ блоков и спектров нагружения (а), а также расчетных $N_{расч2}$ и экспериментальных $N_{эксп}$ значений продолжительности роста усталостных трещин для исследуемых сталей со значением доверительного интервала 95 % (б)

терия (полноты) нерегулярности спектра (см. рис. 4, а, кривые 1 – 3) оценивать уравнением

$$N_{var} = N_{st} \cdot 10^{[1 + A \log(m)](1 - V)}. \quad (6)$$

Параметры кривой Пэриса (n , C) при регулярном циклическом нагружении, а также значения коэффициента m в уравнении (3) и постоянной A в уравнении (6) для различных сталей представлены в табл. 4. На основании предложенной формулы (6) и полученной во время эксперимента на трещиностойкость исследуемых сталей продолжительности роста усталостной трещины выполнено сравнение экспериментальных и расчетных значений долговечности (см. рис. 4, б и 5, б) со значением доверительного интервала, равным 95 %. Следует заметить, что оценка продолжительности роста усталостных трещин для исследуемых сталей проведена на основании линейного подхода без учета взаимодействия амплитуд нагрузок в блоке нагружения. Величина достоверности аппроксимации такой взаимосвязи по первому критерию (см. рис. 4, б) составила 0,94, а по второму (см. рис. 5, б) — 0,955.

В инженерной практике для проверки достоверности полученных экспериментальных данных продолжительности роста усталостных трещин используют программу «цикл за циклом», когда оценивают рост трещины за каждый цикл нагружения. Такое моделирование было проведено для программ нагружения исследуемых сталей. Причем расчет выполняли на основании линейного принципа суммирования роста трещин за каждый цикл нагружения без учета взаимодействия амплитуд переменного нагружения. На рис. 2, а для сравнения представлены расчетные кривые роста трещины «цикл за цикл» и экспериментальные данные, а на рис. 6 показаны результаты оценки продолжительности роста усталостных трещин на основании компьютерной программы расчета «цикл за цикл» $N_{расч3}$ по уравнению Пэриса с учетом асимметрии блочного и случайного нагружения со значением доверительного интервала, равным 95 %. Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных показывает, что в исследуемом среднеамплитудном диапазоне кинетической диаграммы усталостного разрушения взаимное

Таблица 4. Значение параметров, входящих в уравнение (3) и (6) для различных сталей

Наименование параметра	Параметр	AISI 4030	Сталь 40X	Сталь 40
Наклон кривой Пэриса при регулярном нагружении	n	3,55	4,15	3,86
Коэффициент кривой Пэриса	C	$9 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
Продолжительность роста усталостной трещины при стационарном циклическом нагружении	N_{st}	42 000	35 000	30 000
Коэффициент m уравнений (3), (6)	$m1/m2$	17,8/3,5	11,8/3,5	14,6/3,5
Коэффициент A уравнения (6)	$A1/A2$	3,6/2	4,4/2	5,5/2

Примечание. $m1$ и $A1$ — с учетом наклона кривых выносливости, $m2$ и $A2$ — с учетом наклона кривой КДУР.

влияние амплитуд случайного нагружения на рост трещины проявляется достаточно слабо.

Результаты прогнозирования долговечности роста трещины оказались аналогичными расчету по первому и второму критериям учета характера переменного нагружения. Как показывает опыт, влияние перегрузочных и недогрузочных нагружений проявляется в области долговечностей роста усталостной трещины более одного миллиона циклов и малых скоростей роста трещин. Здесь наблюдается повышенный разброс значений продолжительности роста трещин, что можно связать с влиянием взаимодействия амплитуд в спектре нагружения.

Таким образом, для интегральной оценки влияния характера внешнего циклического нагружения на рост трещин введены критериальные параметры нерегулярности блочного и случайного нагружения. Предложено аналитическое выражение для оценки продолжительности роста трещин. Проверка соотношения расчетных и экспериментальных данных выполнена на разных сталях и большом количестве блочных и случайных нагружений различного характера.

Показано, что параметры внешнего блочного и случайного нагружения оказывают существенное влияние на продолжительность роста усталостных трещин. В исследуемом среднеамплитудном диапазоне нагрузок кинетической диаграммы усталостного разрушения (кривой Пэриса) приемлемые результаты оценки долговечности роста трещин для исследуемых сталей и видов переменного нагружения различного характера получены и без учета взаимодействия амплитуд нагружений в спектре. Взаимодействие амплитуд переменных нагрузок сильнее проявляется при большой продолжительности и малых скоростях роста трещин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеренко Г. И. Усталость и живучесть конструкций стареющих самолетов / Труды ЦАГИ. 1998. Вып. 2631. С. 67 – 72.
2. Хейвуд Р. Б. Проектирование с учетом усталости. — М.: Машиностроение, 1969. — 504 с.
3. Савкин А. Н., Багмутов В. П. Прогнозирование усталостной долговечности высоконагруженных конструкций: монография. — Волгоград: ВолГТУ, 2013. — 364 с.
4. Панасюк В. В. Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пособие. Т. 4. — Киев: Наукова думка, 1988 – 1990. — 640 с.
5. Scorupa M. Load interaction effects during fatigue crack growth under. Part I. Empirical trends / Fatigue Fract. Engineer. Matem. Struct. 1998. P. 987 – 1006.
6. Scorupa M. Load interaction effects during fatigue crack growth under variable amplitude loading — a literature review. Part II. Qualitative interpretation / Fatigue Fract. Engineer. Mater., Struct. 1999. P. 905 – 927.

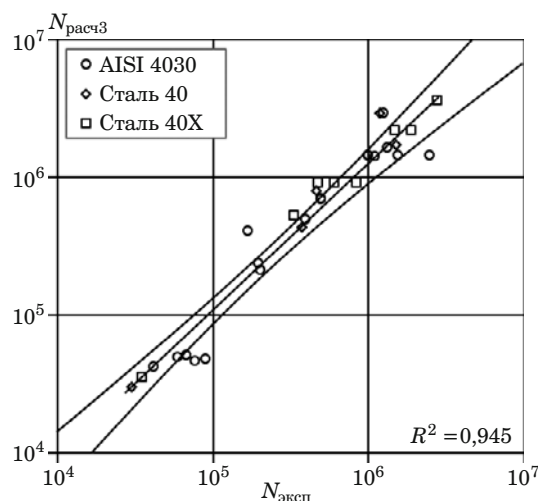


Рис. 6. Взаимосвязь расчетных «цикл за цикл» $N_{расч}$ и экспериментальных $N_{эксп}$ значений продолжительности роста усталостных трещин без учета взаимодействия амплитуд напряжений

7. Kihl D. P. Stochastic fatigue concepts in welded surface scup structures. Departamental Report SSPD-90-173-25. — US Navy: David Taylor Research Center, Beteshda. 1999.
8. Paris P. C., Erdogan F. A. Critical Analysis of Crack Propagation Laws / Journal of Basic Engineering; Transaction, American Society of Mechanical Engineers. Series D. 1963. Vol. 85. P. 528 – 534.
9. Савкин А. Н., Андроник А. В., Корадди Р. Методика определения коэффициентов уравнения скорости роста трещины при циклическом нагружении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 1. С. 57 – 63.

REFERENCES

1. Nesterenko G. I. Fatigue and survivability of designs of the growing old planes / Trudy TsAGI. 1998. Issue 2631. P. 67 – 72 [in Russian].
2. Kheivud R. B. Design for fatigue. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1969. — 504 p. [in Russian].
3. Savkin A. N., Bagmutov V. P. Forecasting of fatigue endurance of the heavy loaded constructions. — Volgograd: VolGTU, 2013. — 364 p. [in Russian].
4. Panasyuk V. V. Fracture mechanics and material strength Reference book. Vol. 4. — Kiev: Naukova dumka, 1988 – 1990. — 640 p. [in Russian].
5. Scorupa M. Load interaction effects during fatigue crack growth under. Part I. Empirical trends / Fatigue Fract. Engineer. Matem. Struct. 1998. P. 987 – 1006.
6. Scorupa M. Load interaction effects during fatigue crack growth under variable amplitude loading — a literature review. Part II. Qualitative interpretation / Fatigue Fract. Engineer. Mater. Struct. 1999. P. 905 – 927.
7. Kihl D. P. Stochastic fatigue concepts in welded surface scup structures. Departamental Report SSPD-90-173-25. — US Navy: David Taylor Research Center, Beteshda. 1999.
8. Paris P. C., Erdogan F. A. Critical Analysis of Crack Propagation Laws / Journal of Basic Engineering; Transaction, American Society of Mechanical Engineers. Series D. 1963. Vol. 85. P. 528 – 534.
9. Savkin A. N., Andronik A. V., Koraddi R. Methods of determination of the crack growth rate equation coefficients at cyclic loading / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 1. P. 57 – 63 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-52-60

УДК (UDC) 620.178.3:629.421

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА СТАЛИ НА УСТАЛОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ ЦЕЛЬНОКАТАНЫХ КОЛЕС

© Светлана Ивановна Губенко¹, Игорь Иванович Иванов²,
Дмитрий Павлович Кононов²

¹ Национальная Металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск, Украина; e-mail: sgubenko@email.dp.ua

² Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: ivanov_1_7@mail.ru, d_kononov@mail.ru

Статья поступила 24 октября 2017 г.

Цель работы — изучение влияния структуры, а также неметаллических включений на зарождение и развитие коррозионных повреждений, а также механические свойства колесной стали в различных средах для разработки эффективных методов повышения коррозионного сопротивления, мероприятий по коррозионной защите железнодорожных колес. Обеспечение высокого качества железнодорожных колес, их надежности и долговечности требует всестороннего анализа механизмов формирования и изменения структуры и свойств материала колес не только в процессе производства, но также при их хранении, транспортировке и эксплуатации в различных условиях. Для этого необходим системный подход к исследованию свойств колесной стали в совокупности с комплексом параметров внешних сред. Цельнокатаное железнодорожное колесо имеет сложную конструкцию, микроструктура стали в разных его элементах различна, а при эксплуатации вследствие износа происходят структурные изменения, связанные с износом поверхности катания, возникновением напряжений в разных элементах, а также взаимодействием с окружающей атмосферой. Состав и структура колесной стали являются одними из важных факторов, определяющих коррозионные процессы, протекающие в поверхностных слоях железнодорожных колес. Для того чтобы описать эти процессы, проведены металлографические исследования материала цельнокатаных колес, испытания на коррозионное растрескивание и малоцикловую усталость. Впервые проведен анализ механизмов формирования и изменения структуры и свойств материала цельнокатаных колес в процессе их хранения, транспортировки и эксплуатации в различных условиях. Рассмотрены новые аспекты влияния неметаллических включений на образование коррозионных повреждений. Впервые определены коэффициенты влияния среды, показывающие степень влияния неметаллических включений на малоцикловую долговечность стали. Проведены испытания на склонность колесной стали к коррозионному растрескиванию.

Ключевые слова: цельнокатаные колеса; коррозия; усталостная прочность; качество стали; неметаллические включения.

THE IMPACT OF STEEL QUALITY ON THE FATIGUE STRENGTH OF WROUGHT WHEELS

© Svetlana I. Gubenko,¹ Igor A. Ivanov,² and Dmitry P. Kononov²

¹ National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: sgubenko@email.dp.ua

² Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University, St. Petersburg, Russia, e-mail: ivanov_1_7@mail.ru, d_kononov@mail.ru

Submitted October 24, 2017.

The goal of the study is to consider the impact of the structure and nonmetallic inclusions on the initiation and development of corrosion damage, as well as to analyze the mechanical properties of wheel steel in various environmental conditions to develop the effective methods providing increase in the corrosion resistance and protection of railway wheels against corrosion damage. Ensuring of the high quality of the railway wheels, their reliability and durability requires a comprehensive analysis of the mechanisms of the structure formation and changes in properties of wheel materials, not only at the stage of their manufacturing, but also during their storage, transportation and operation under various conditions. This requires a systematic approach to the study of the properties of wheel steel along with a complex of environmental parameters. The solid-rolled railway wheel has a complex design and the microstructure of the steel differs for various elements, in addition to the microstructural changes attributed to in-service wear of the rolling surface, stresses in different elements, and environmental

impact. The composition and structure of wheel steel are one of the important factors determining the corrosion processes occurring in the surface layers of railway wheels. To describe those processes we carried out metallographic study of the material of solid-rolled wheels and tests for corrosion cracking and low cycle fatigue. Analysis of the mechanisms of formation and changes in the structure and properties of the material of solid-rolled wheels during their storage, transportation and operation under different conditions is carried out for the first time. New aspects of the impact of nonmetallic inclusions on the formation of corrosion damage are considered. The coefficients of environmental impact which present the degree of influence of nonmetallic inclusions on the low-cycle durability of steel are determined for the first time. Test for the susceptibility of wheel steel to stress-corrosion cracking were carried out.

Keywords: solid-rolled wheels; corrosion; fatigue strength; steel quality; non-metallic inclusions.

Обеспечение высокого качества железнодорожных колес, их надежности и долговечности требует всестороннего анализа механизмов формирования и изменения структуры и свойств материала колес не только в процессе производства, но также при их хранении, транспортировке и эксплуатации в различных условиях. Для этого необходим системный подход к исследованию свойств колесной стали в совокупности с комплексом параметров внешних сред. Эксплуатация железнодорожных колес осуществляется без эффективной противокоррозионной защиты. Усиление воздействия агрессивных факторов окружающей среды вследствие влияния больших промышленных центров с каждым годом все острее ставит вопрос о предупреждении коррозионных разрушений.

Цельнокатаное железнодорожное колесо имеет сложную конструкцию, микроструктура стали в разных его элементах различна. При эксплуатации вследствие износа происходят структурные изменения, связанные с износом поверхности катания, возникновением напряжений в разных элементах, а также взаимодействием с окружающей атмосферой [1]. Состав и структура колесной стали — одни из важных факторов, определяющие коррозионные процессы, протекающие в поверхностных слоях железнодорожных колес. Для разработки эффективных методов повышения коррозионного сопротивления, мероприятий по коррозионной защите железнодорожных колес необходимо исследовать механизм коррозионного разрушения колесной стали.

Цель данной работы — изучение влияния структуры, а также неметаллических включений на зарождение и развитие коррозионных повреж-

дений, а также механические свойства колесной стали в различных средах.

Для изучения влияния состава стали и структурных изменений, происходящих в процессе эксплуатации, на скорость и механизм коррозии из двух колес (1 и 2), проработавших пять лет под пассажирским составом, вырезали образцы с поверхности катания и из внутренних частей тел обода и диска. Из новых колес (3, 4) непосредственно после термической обработки вырезали образцы с поверхности катания и из внутренних слоев тела обода. Химический состав стали колес, из которых вырезали образцы для коррозионных испытаний, приведен в табл. 1.

Для изучения влияния неметаллических включений на образование и развитие коррозионных повреждений исследовали образцы сталей с различными неметаллическими включениями (табл. 2). В лабораторной электропечи был переплавлен лом колесной стали с использованием различных раскислителей (алюминия, силикокальция, титана), а также порошка серы. Состав включений в сталях: плавка 1 — сульфиды (Fe, Mn)S, FeS–MnS; плавка 2 — Al_2O_3 , $MnO \cdot Al_2O_3$; плавка 3 — SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2$; плавка 4 — TiCN. Для возможности сопоставления данных о влиянии различных видов неметаллических включений на коррозионные свойства сталей обеспечивали их примерно одинаковое (0,5 %-ное) объемное содержание, которое определяли на приборе «Квантимаг». Неметаллические включения в сталях идентифицировали металлографическим и микрорентгеноспектральными методами на приборах Neophot-21 и MS-46 Cameca, микрорентгеноструктурным (энергодисперсионный спектро-

Таблица 1. Химический состав стали исследованных колес, %

Колесо №	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	V
1	0,59	0,72	0,34	0,025	0,012	0,14	0,15	0,20	—
2	0,65	0,79	0,36	0,027	0,010	0,13	0,18	0,18	—
3	0,61	0,78	0,30	0,029	0,024	0,17	0,15	0,16	—
4	0,46	1,04	0,47	0,024	0,018	0,09	0,11	0,18	0,10

метр INCA Energy 300 при ускоряющем напряжении 30 кВт), а также петрографическим методами.

Процессы коррозионного разрушения при хранении, транспортировке и эксплуатации развиваются довольно длительно, поэтому целесообразно применять ускоренные методы коррозионных испытаний, позволяющие за счет создания более жестких условий за короткое время вызвать очевидное разрушение стали.

Коррозионные испытания проводили при комнатной температуре (20 – 25 °С) в специальной камере во влажной атмосфере (относительная влажность 80 – 83 %), содержащей 10 мг/м³ SO₂, а также NO и NO₂. Согласно ряду мнений [2, 3] такие условия наилучшим образом совпадают с действием промышленных атмосфер. Диоксид серы SO₂ может восстанавливаться на металле, принимая непосредственное участие в процессе катодной деполяризации. В присутствии этого газа скорость деполяризации увеличивается в десятки раз. Требуемую концентрацию SO₂ в атмосфере камеры создавали путем сжигания определенной навески серы. Относительную влажность атмосферы поддерживали с помощью раствора H₂SO₄ · 6H, помещенного в чашу, расположенную на дне камеры, и насыщения этого раствора хлористым натрием. Оксиды NO и NO₂ получали в ходе химической реакции взаимодействия меди с азотной кислотой. Один раз в сутки пространство камеры орошали водой в течение одной минуты для создания водяного тумана. Вода, конденсируясь и адсорбируясь на поверхности образцов, создавала тонкий слой электролита, в котором происходили коррозионные процессы. Перед испытаниями образцы взвешивали, затем все грани, кроме одной — поверхности катания колес, покрывали парафином. Определяли площадь открытой грани. После коррозионных испытаний парафин с граней удаляли, образцы взвешивали и определяли удельное изменение массы каждого образца. Рассчитывали показатели скорости коррозии стали — K_1 (г/м²) и K_2 (г/(м² · ч)). Продукты коррозии с поверхности образцов осторожно снимали механическим способом.

Металлографические исследования проводили на шлифах, изготовленных перпендикулярно

прокорродировавшей поверхности, с помощью оптического микроскопа Neophot-21 и растрового электронного микроскопа JSM-35. Определяли глубину проникновения коррозии h в поверхность образцов с различной микроструктурой и измеряли среднюю глубину обнаруженных зон коррозии.

Испытания образцов на малоцикловую усталость [4, 5] проводили на воздухе и в двух различных коррозионных средах — 1 – 5 %-ном водном растворе NaCl и 1 – 2 %-ном водном растворе H₂SO₄, которые в определенной степени имитировали условия, в которых могут эксплуатироваться железнодорожные колеса, в том числе при воздействиях атмосферных осадков и различных загрязнений. Определяли коэффициенты влияния среды β_c , представляющие собой отношение долговечности колесной стали на воздухе к аналогичному показателю в коррозионной среде. Чем больше величина этого коэффициента, тем сильнее неметаллические включения снижают малоцикловую долговечность стали.

Для исследования микроэлектрохимической гетерогенности поверхности образцов стали опытных плавок использовали [5] электролит, состоящий из H₂SO₄ (1 %), H₂O₂ (0,14 %), K₂Cr₂O₇ (0,0005 %). Чтобы проанализировать влияние деформационных напряжений, которые имеют место на поверхности катания и в других напряженных элементах железнодорожных колес при эксплуатации, на величины разностей электродных потенциалов $\Delta\phi$ часть образцов плавок 1 – 4 подвергали холодной деформации на лабораторном стане (степень деформации 45 – 55 %).

Проведены испытания склонности опытных сталей плавок 1 – 4 к коррозионному растрескиванию. Применяли ускоренный метод испытаний [6, 7]: на установке ИМ-12, снабженной приспособлением для использования жидкой коррозионной среды, проводили растяжение образцов со скоростью 1,8 мм/мин в средах, использованных ранее при испытаниях на малоцикловую усталость и представляющих собой 5 %-ный водный раствор NaCl (среда 1) и 1 %-ный водный раствор H₂SO₄ (среда 2). Для сравнения проводили такие же испытания в воздушной среде. Для каждого испытания использовали три об-

Таблица 2. Химический состав образцов опытных плавок, %

Номер плавки	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Al	Ti
1	0,57	0,73	0,34	0,054	0,011	0,12	0,11	0,20	—	—
2	0,59	0,73	0,35	0,024	0,012	0,12	0,12	0,18	0,14	—
3	0,58	0,75	0,67	0,025	0,012	0,14	0,12	0,15	—	—
4	0,59	0,73	0,35	0,026	0,011	0,12	0,13	0,15	—	0,15

разца, полученные результаты статистически обрабатывали.

Испытывали образцы колесной стали плавов 1 – 4, содержащие различные типы неметаллических включений и имеющие дисперсную ферритно-перлитную структуру, на усталостную прочность как на воздухе, так и в коррозионных средах: 5 %-ном водном растворе NaCl (среда 1) и 1 %-ном водном растворе H₂SO₄ (среда 2). Испытания образцов Ø7,62 мм проводили на машине типа НУ при базе $N = 3 \cdot 10^6$ циклов нагружений. Методики испытаний изложены в работе [4]. В качестве показателя, определяющего влияние среды, принят коэффициент циклической прочности β , представляющий собой отношение предела усталости, определенного при испытаниях в коррозионной среде, к пределу усталости, полученному при испытаниях на воздухе [8, 9].

Влияние неметаллических включений на образование коррозионных повреждений

Исследование зон коррозионного разрушения в железнодорожных колесах показало, что нередко неметаллические включения являются центрами зарождения коррозионных повреждений (рис. 1). Кроме того, испытания образцов колесной стали в различных средах свидетельствуют о том, что коррозионные повреждения зарождаются прежде всего вблизи неметаллических включений (рис. 2).

На результаты испытаний на воздухе на малоцикловую усталость сталей опытных плавов влияет тип неметаллических включений (табл. 3): самая низкая величина N получена для стали опытной плавки, загрязненной сульфидами (плавка 1), затем она увеличивается при наличии соответственно корунда и шпинелей (плавка 2), силикатов (плавка 3) и, наконец, карбонитридов титана (плавка 4). Коррозионная среда приводит к существенному снижению долговечности сталей при малоциклового усталости

Таблица 3. Малоцикловая долговечность N колесной стали R7 на воздухе и в коррозионных средах, а также коэффициент влияния среды β_c в зависимости от типа неметаллических включений

Среда	Плавка (пл.), включения	$N \cdot 10^4$, циклов	β_c
Воздух	Пл. 1, сульфиды (Fe, Mn)S, FeS–MnS	1,2	—
	Пл. 2, Al ₂ O ₃ , MnO · Al ₂ O ₃	1,8	—
	Пл. 3, SiO ₂ , MnO · SiO ₂ , FeO · SiO ₂	2,0	—
	Пл. 4, TiCN	2,2	—
5 %-ный водный раствор NaCl	Пл. 1, сульфиды (Fe, Mn)S, FeS–MnS	0,6	2,0
	Пл. 2, Al ₂ O ₃ , MnO · Al ₂ O ₃	1,2	1,5
	Пл. 3, SiO ₂ , MnO · SiO ₂ , FeO · SiO ₂	1,4	1,43
	Пл. 4, TiCN	1,6	1,38
1 %-ный водный раствор H ₂ SO ₄	Пл. 1, сульфиды (Fe, Mn)S, FeS–MnS	0,5	2,4
	Пл. 2, Al ₂ O ₃ , MnO · Al ₂ O ₃	0,8	1,78
	Пл. 3, SiO ₂ , MnO · SiO ₂ , FeO · SiO ₂	1,2	1,67
	Пл. 4, TiCN	1,4	1,57

при наличии всех типов неметаллических включений (см. табл. 3).

Однако по мере повышения долговечности сталей при малоциклового усталости опытные

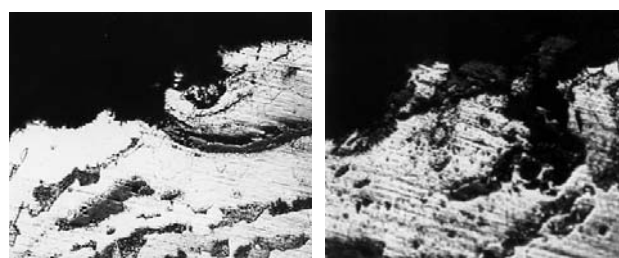


Рис. 1. Примеры коррозионного разрушения на неметаллических включениях в дисках изношенных железнодорожных колес, $\times 200$



Рис. 2. Виды коррозионных повреждений вблизи неметаллических включений (Fe, Mn)S (а), MnO · Al₂O₃ (б), MnO · SiO₂ (в) после испытаний колесной стали на малоцикловую усталость в 5 %-ном водном растворе NaCl (б) и 1 %-ном водном растворе H₂SO₄ (а, в), $\times 600$

плавки выстроились в аналогичный возрастающий ряд. Кроме того, определены коэффициенты влияния среды β_c [5, 8]. Очевидно, что чем больше величина этого коэффициента, тем сильнее снижают неметаллические включения малоцикловую долговечность сталей.

Согласно работе [5] с помощью лабораторной установки была измерена разность электродных потенциалов поверхности колесной стали вблизи различных неметаллических включений. Наличие неметаллических включений в стальной матрице способствует появлению коррозионных микроэлементов, что приводит к усилению электрохимической микрогетерогенности поверхности стального изделия. В табл. 4 приведены значения разностей электродных потенциалов колесной стали для различных типов неметаллических включений.

Все изучаемые неметаллические включения являются катодами по отношению к стальной матрице [2] и располагаются по величине ϕ в убывающий ряд: сульфиды (Fe, Mn)S, FeS–MnS; корунд и шпинель Al_2O_3 , $MnO \cdot Al_2O_3$; силикаты SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2$; карбонитрид титана TiCN. В таком же порядке, но в возрастающий ряд [5] располагаются эти неметаллические включения по величине удельного электросопротивления. Как следует из табл. 4 (цифры в числителе), наименее благоприятны величины разностей потенциалов колесной стали с сульфидными включениями, затем следуют $\Delta\phi$ стали с включениями корунда и шпинели, силикатами и при наличии включений карбонитрида титана их значения минимальны.

Металлографические исследования сталей опытных плавов после испытаний на малоцикловую усталость в разных средах показали, что коррозионные повреждения зарождались на неметаллических включениях всех типов (см. рис. 2).

Очевидно, межфазные границы включение – матрица являются центрами зарождения коррозионных повреждений вследствие их дефектной структуры и электростимулированных процессов перераспределения межфазных дислокаций, появления больших плотностей тока на границах, развития адсорбции поверхностно-активных элементов. В границах включение – матрица образовавшиеся продукты коррозии вызывают раскли-

нивающее действие, что способствует развитию усталостных трещин от неметаллических включений в стальную матрицу.

Анализ результатов, приведенных в табл. 3, позволил условно разделить неметаллические включения на две группы. В первую группу входят сульфидные включения (Fe, Mn)S, FeS–MnS, для которых коэффициент влияния среды β_c в 5 %-ном водном растворе NaCl составляет 2,0, в 1 %-ном водном растворе H_2SO_4 — 2,4. Во вторую группу входят все остальные включения — корунд и шпинели Al_2O_3 , $MnO \cdot Al_2O_3$, силикаты SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2$, карбонитрид титана TiCN, для которых величина β_c в среде 5 %-ного водного раствора NaCl составляет 1,38 – 1,5, в среде 1 %-ного водного раствора H_2SO_4 — 1,57 – 1,78. Для разных типов изучаемых включений существуют такие равные условия, как содержание включений в стали, наличие межфазных границ включение – матрица, протекание адсорбционных процессов, а также различия в электропроводности и полупроводниковых свойствах включений, определяющие установленную выше последовательность степеней вредного влияния включений на зарождение коррозии. Однако рассмотрим еще один фактор, свидетельствующий о роли неметаллических включений в процессе зарождения коррозионных повреждений.

Известно, что неметаллические включения являются центрами зарождения термических напряжений и концентраторами напряжений в стали [10, 11]. Это влияние на зарождение коррозии учитывалось в работе [5], однако не рассматривалось влияние знака термических напряжений, которые вблизи разных типов включений различны. Известен эффект влияния сжимающих напряжений на подавление адсорбционного эффекта, остаточные растягивающие напряжения усиливают адсорбционные и коррозионные усталостные явления [8], т.е., складываясь с действующими (внешними) циклическими растягивающими напряжениями, они значительно увеличивают число «активных» ультрамикротрещин в стали. Ранее проведенные расчеты и исследования термических напряжений вблизи разных типов неметаллических включений показали, что только вблизи сульфидов они являются

Таблица 4. Величины разностей электродных потенциалов колесной стали для различных типов неметаллических включений до (числитель) и после (знаменатель) пластической деформации

$\Delta\phi$, мВ			
Пл. 1, сульфиды (Fe, Mn)S, FeS–MnS	Пл. 2, Al_2O_3 , $MnO \cdot Al_2O_3$	Пл. 3, силикаты SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2$	Пл. 4, карбонитрид титана TiCN
29,3/45,4	19,1/42,9	10,7/24,93	6,3/14,55

растягивающими, вблизи остальных изучаемых в данной работе включений — сжимающими [10]. Очевидно, самое вредное влияние сульфидов на зарождение и развитие коррозионных повреждений связано с наличием растягивающих термических напряжений, которые влияют в совокупности с другими факторами. Возможно, для других типов включений сжимающие термические напряжения ослабляют действие других факторов.

Знак термических напряжений вблизи включений определяет влияние еще одного процесса на зарождение и развитие коррозионных повреждений в сталях. Выделяют три основных фактора влияния коррозионной среды на трещиностойкость сталей: адсорбционное воздействие, наводороживание металла вблизи вершины трещины и электрохимическую коррозию (анодное растворение). Очевидно, локализация адсорбционного воздействия среды включениями связана, как обсуждалось выше, с наличием межфазных границ включение – матрица. Активации электрохимической коррозии (анодному растворению стальной матрицы) способствует повышение микрохимической гетерогенности стали, обусловленное появлением микрокатодных участков, которыми являются сами включения, а также возникновением значительного градиента потенциала и больших плотностей тока на границах включение – матрица.

Распространение коррозионного процесса вдоль межфазной границы включение – матрица приводит к образованию сплошной или прерывистой граничной фазы, отделяющей первоначальное включение от стальной матрицы и представляющей собой продукты коррозии стали. Состав продуктов коррозии зависит от исходного включения и химического состава металлической матрицы. Очевидно, химические элементы, входящие в состав неметаллического включения, также принимают участие в образовании продуктов коррозии, значит, корродирует не только стальная матрица, но и неметаллические включения. Этим объясняется разнообразие фаз в продуктах коррозии, находящихся на границах включение – матрица стали (табл. 5).

В соответствии с электрохимической теорией коррозионной усталости [8] появление участков на поверхности железнодорожных колес, представляющих собой «язвы» с исходными неметаллическими включениями и граничной фазой в виде продуктов коррозии на межфазных границах включение – матрица, вызывает дополнительные концентрации напряжений. Эти напряжения способствуют неоднородному распределению потенциала: на дне таких «язв» он выше, чем у стенок или вблизи внешней поверхности изделия. Дно таких образований становится анодным участком, способствуя дальнейшей коррозии и углублению коррозионных повреждений от неметаллических включений в глубь изделия.

Таким образом, установлен и обоснован последовательный убывающий ряд, показывающий степень вредного влияния включений на зарождение и развитие коррозионных повреждений в колесной стали: сульфиды (Fe, Mn)S, FeS–MnS → корунд Al_2O_3 и шпинель $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ → силикаты SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ → карбонитрид титана TiCN. Обосновано самое вредное влияние сульфидных включений на зарождение и развитие коррозионных повреждений, связанное со знаком термических напряжений вблизи этих включений, ускоряющих наводороживание металлической матрицы вблизи вершины усталостно-коррозионной трещины. Показано, что межфазные границы включение – матрица играют важную роль в повышении микрохимической гетерогенности стали и развитии адсорбционных и коррозионных процессов, что обусловлено влиянием дефектной структуры этих границ, а также появлением в них значительной величины градиента потенциала и наличием больших плотностей тока. Специфическое влияние неметаллических включений на зарождение и развитие коррозии колесной стали связано не только с самими частицами включений, но и с активной ролью межфазных границ включение – матрица.

Пластическая деформация, очевидно, оказывает влияние на зарождение коррозионных повреждений вблизи неметаллических включений в колесной стали, тем более что деформация способствует изменению формы пластичных суль-

Таблица 5. Состав граничных фаз коррозионного происхождения для различных исходных неметаллических включений в колесной стали

Номер опытной плавки	Тип исходного включения	Химический состав граничной фазы
1	(Fe, Mn)S, FeS–MnS	Fe_2O_3 (следы Mn), Fe_3O_4 (следы Mn), (Fe, Mn)O, FeO–FeS, FeO–MnS
2	Al_2O_3 , $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 (следы Mn и Si), Fe_3O_4 (следы Mn), (Fe, Mn)O, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
3	SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	Fe_2O_3 (следы Mn и Si), Fe_3O_4 (следы Mn и Si), (Fe, Mn)O, SiO, SiO_2
4	TiCN	Fe_2O_3 (следы Mn), Fe_3O_4 (следы Mn), (Fe, Mn)O, TiO, $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$, SiO_2

фидных включений [10]. Этот вопрос является актуальным, поскольку вблизи поверхности катания в процессе эксплуатации развиваются значительные напряжения, способные вызвать пластическую деформацию [1].

Чтобы проанализировать влияние деформационных напряжений, которые имеют место на поверхности катания и в других напряженных элементах железнодорожных колес при эксплуатации, на величины разностей электродных потенциалов $\Delta\phi$ часть образцов плавок 1 – 4 подвергали холодной деформации на лабораторном стенде (степень деформации 45 – 55 %). Деформационные напряжения резко снижают величину электродного потенциала, что вызывает усиление коррозионных поражений при эксплуатации колес. Данное явление наблюдалось при исследовании состояния поверхностей катания изношенных железнодорожных колес. Приведенные в табл. 4 данные (знаменатель) также отражают убывающий ряд вредного влияния неметаллических включений в колесной стали на склонность к коррозии в условиях эксплуатации, а именно: сульфиды $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, $\text{FeS-MnS} \rightarrow$ корунд и шпинель Al_2O_3 , $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ силикаты SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow$ карбонитрид титана TiCN .

Пластичность неметаллических включений при холодной деформации повлияла на соотношение величин $\Delta\phi$, определенных до и после пластической деформации образцов. При наличии включений пластичных сульфидов величина разностей электродных потенциалов колесной стали $\Delta\phi$ после пластической деформации возросла в 1,55 раза, а при наличии недеформируемых включений — в 2,25; 2,33; 2,31 раза — для корунда и шпинели, силикатов, карбонитрида

титана соответственно. Приведенные данные позволяют заключить, что недеформируемые включения проявляют себя примерно одинаково как концентраторы напряжений при пластической деформации, а пластичные сульфиды, деформируясь совместно со стальной матрицей, способствуют частичной релаксации деформационных напряжений. Таким образом, прослеживается влияние степени пластичности, а значит, изменения формы неметаллических включений на условия образования очагов коррозионных повреждений.

Влияние неметаллических включений на механические свойства колесной стали в активных средах

Скоростные испытания показали, что механические свойства колесной стали, имеющей ферритно-перлитную структуру и примерно одинаковое содержание неметаллических включений, зависят от типа неметаллических включений при испытаниях на воздухе (табл. 6). Эти различия связаны со степенью пластичности включений [10, 12].

Испытания в коррозионной среде 1 привели к перераспределению относительного влияния типа включения на механические свойства колесной стали. Предел прочности σ_b и сопротивление отрыву S_k значительно уменьшились для плавки 1 с сульфидами, для остальных видов включений они уменьшились в меньшей мере. Такие же закономерности видны в изменении характеристик пластичности δ и ψ . При этом четко наметился убывающий ряд по влиянию типа включения на механические свойства стали: сульфиды $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, $\text{FeS-MnS} \rightarrow$ корунд и шпинель Al_2O_3 ,

Таблица 6. Механические свойства колесной стали опытных плавок с разными неметаллическими включениями после испытаний на растяжение в разных средах

Среда	Номер плавки, включения	Свойства			
		S_k , МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %
Воздух	Пл. 1, сульфиды $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, FeS-MnS	1105	1124	13,2	32,2
	Пл. 2, Al_2O_3 , $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1053	1025	11,8	29,6
	Пл. 3, SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1109	1084	11,4	33,4
	Пл. 4, TiCN	1071	1048	12,3	30,2
5 %-ный водный раствор NaCl	Пл. 1, сульфиды $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, FeS-MnS	975	1015	10,1	27,4
	Пл. 2, Al_2O_3 , $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1025	1018	10,8	28,2
	Пл. 3, SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1040	1075	11,1	28,5
	Пл. 4, TiCN	1044	1040	11,1	28,9
1 %-ный водный раствор H_2SO_4	Пл. 1, сульфиды $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, FeS-MnS	834	960	8,9	24,2
	Пл. 2, Al_2O_3 , $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	906	988	9,1	26,3
	Пл. 3, SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	945	997	10,2	27,1
	Пл. 4, TiCN	962	1005	10,4	27,4

$\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ силикаты SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow$ карбонитрид титана TiCN , что соответствует результатам, полученным в работе [12] при оценке влияния включений на долговечности колесной стали при малоциклового усталости.

Еще более четко этот убывающий ряд просматривается после испытаний образцов опытных плавок в коррозионной среде 2. При этом для опытных плавок колесной стали со всеми видами включений механические свойства ухудшаются более существенно, чем при испытаниях на воздухе. Наиболее чувствительными к воздействию коррозионной среды оказались такие свойства, как сопротивление отрыву S_K , а также показатели пластичности — относительное удлинение δ и относительное сужение ψ . По сравнению с испытаниями в воздушной среде в максимальной степени все механические характеристики ухудшились в плавке 1 с сульфидными включениями.

Известно, что основным критерием влияния окружающей среды на усталостную прочность сталей служит предел усталости, определяемый в различных средах. В качестве показателя, характеризующего влияние среды, принят коэффициент циклической прочности β , представляющий собой отношение предела усталости, определенного при испытаниях в коррозионной среде, к пределу усталости, полученному при испытаниях на воздухе [8]. Обычно $\beta < 1$, поскольку усталостная прочность стали в агрессивной среде должна быть ниже усталостной прочности на воздухе. Чем больше величина этого коэффициента отличается от единицы, тем сильнее проявляется влияние среды и неметаллических включений на усталостную прочность колесной стали.

Результаты испытаний на усталостную прочность колесных сталей плавок 1–4 приведены в табл. 7. Очевидно, при испытаниях на воздухе величина предела усталости колесной стали определяется типом неметаллических включений (при одинаковом их содержании в плавке): самый высокий предел усталости у плавки 1 с сульфидами, ниже — у плавки 4 с карбонитридами титана, еще ниже — у плавки 3 с силикатами и самое низкое значение σ_{-1} имеет плавка 2 с оксидами алюминия. Очевидно, для воздушной атмосферы величина коэффициента циклической прочности β для всех плавок колесной стали равна единице (см. табл. 7).

Испытания в коррозионных средах привели к уменьшению предела усталости сталей опытных плавок. При испытаниях в среде 1 (5 %-ный водный раствор NaCl) наиболее низкое значение предела усталости наблюдается у плавки 1 с сульфидными включениями. Это видно по значе-

нию коэффициента циклической прочности β сталей с различными включениями (см. табл. 7).

Кроме того, включения перераспределили по степени их вредного влияния на усталость стали по сравнению с данными работы [8]. Проявилась тенденция к образованию убывающего ряда по степени влияния неметаллических включений на предел усталости колесной стали: сульфиды (Fe , Mn)S, $\text{FeS-MnS} \rightarrow$ корунд и шпинель Al_2O_3 , $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ силикаты SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow$ карбонитрид титана TiCN . Еще более четко выражены эти закономерности при испытаниях в среде 2 (1 %-ном водном растворе H_2SO_4), о чем свидетельствуют как уменьшение значений предела усталости σ_{-1} , так и снижение величины коэффициента циклической прочности β колесной стали с различными типами включений по сравнению с результатами, полученными при испытаниях в среде 1 (см. табл. 7).

Очевидно, по данным испытаний колесной стали на усталостную прочность в коррозионных средах следует выделить наиболее вредное влияние сульфидных включений, что согласуется с результатами, полученными при оценке влияния неметаллических включений на долговечность колесной стали при малоциклового усталости.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Влияние неметаллических включений на образование коррозионных повреждений в ста-

Таблица 7. Значения предела усталости σ_{-1} и коэффициента циклической прочности β колесной стали с различными типами включений

Среда	Номер плавки, включения	Показатели циклической прочности	
		σ_{-1} , МПа	β
Воздух	Пл. 1, сульфиды (Fe , Mn)S, FeS-MnS	370	1
	Пл. 2, Al_2O_3 , $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	324	1
	Пл. 3, SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	355	1
	Пл. 4, TiCN	367	1
5 %-ный водный раствор NaCl	Пл. 1, сульфиды (Fe , Mn)S, FeS-MnS	292	0,79
	Пл. 2, Al_2O_3 , $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	295	0,91
	Пл. 3, SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	334	0,94
	Пл. 4, TiCN	356	0,97
1 %-ный водный раствор H_2SO_4	Пл. 1, сульфиды (Fe , Mn)S, FeS-MnS	237	0,64
	Пл. 2, Al_2O_3 , $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	275	0,85
	Пл. 3, SiO_2 , $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	312	0,88
	Пл. 4, TiCN	345	0,94

лях определяется знаком термических напряжений, а также степенью пластичности включений при деформации и уровнем концентрации деформационных напряжений. Определены коэффициенты влияния среды, показывающие степень воздействия неметаллических включений на малоцикловую долговечность стали.

2. Испытания на склонность колесной стали к коррозионному растрескиванию показали, что неметаллические включения существенно ухудшают механические характеристики. Наиболее чувствительными к воздействию коррозионной среды оказались сопротивление отрыву S_k и показатели пластичности δ и ψ по сравнению с пределом прочности σ_b . В максимальной степени все механические характеристики под действием коррозионной среды ухудшились в опытной плавке с сульфидными включениями.

3. По степени влияния типа неметаллического включения на механические свойства колесной стали в коррозионных средах установлен следующий убывающий ряд: сульфиды (Fe , Mn)S, FeS – $MnS \rightarrow$ корунд и шпинель Al_2O_3 , $MnO \cdot Al_2O_3 \rightarrow$ силикаты SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2 \rightarrow$ карбонитрид титана $TiCN$. Специфическое влияние неметаллических включений на зарождение и развитие коррозионных повреждений в стали связано с активной ролью межфазных границ включение – матрица.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А., Губенко С. И., Иванов И. А. и др. Ресурс и ремонтпригодность колесных пар подвижного состава железных дорог. — М.: ИНФРА-М, 2011. — 264 с.
2. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. — Л.: Химия, 1967. — 487 с.
3. Parkins R. N. Some electrochemical aspects of the mechanisms of corrosion fatigue / Metall Science. 1979. Vol. 13. N 13. P 381 – 386.
4. Металловедение и термическая обработка стали / Методы испытаний и исследования. В 2-х томах // Под ред. М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта. — М.: Металлургия, 1991. — 462 с.
5. Куслицкий А. Б. Неметаллические включения и усталость стали. — Киев: Техника, 1976. — 128 с.
6. Карпенко Г. В., Василенко И. И. Коррозионное растрескивание сталей. — Киев: Техника, 1971. — 191 с.
7. Степуренко В. Т. Влияние рабочих сред на свойства стали. — Киев: АН УССР, 1961. С. 51 – 58.
8. Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика материалов. — М.: АН СССР, 1962. — 303 с.
9. Карпенко Г. В. Влияние активных жидких сред на выносливость сталей. — Киев: АН УССР, 1955. — 206 с.
10. Губенко С. И., Парусов В. В., Деревянченко И. В. Неметаллические включения в стали. — Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2005. — 536 с.
11. Ангаль Р. Коррозия и защита от коррозии: Учебное пособие. Изд. 2-е / Пер. с англ. — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2014. — 344 с.
12. Губенко С. И., Пинчук С. И., Белая Е. В. Исследование влияния неметаллических включений на коррозионное поведение колесной стали / Металлургическая и горнорудная промышленность. 2011. № 7. С. 70 – 74.

REFERENCES

1. Vorob'ev A. A., Gubenko S. I., Ivanov I. A., et al. Resource and maintainability of wheel pairs of trains of railways. — Moscow: INFRA-M, 2011. — 264 p. [in Russian].
2. Todt F. Corrosion and corrosion protection. — Leningrad: Khimiya, 1967. — 487 p. [in Russian].
3. Parkins R. N. Some electrochemical aspects of the mechanisms of corrosion fatigue / Metall Science. 1979. Vol. 13. N 13. P 381 – 386.
4. Metal science and thermal treatment of steel / Rakhshadt Methods of testing and research. In two volumes // M. L. Bernshteyn, A. G. Rakhshadt, edc. — Moscow: Metallurgiya, 1991. — 462 p. [in Russian].
5. Kuslitskii A. B. Non-metallic inclusions and fatigue of steel. — Kiev: Tekhnika, 1976. — 128 p. [in Russian].
6. Karpenko G. V., Vasilenko I. I. Stress corrosion cracking of steels. — Kiev: Tekhnika, 1971. — 191 p. [in Russian].
7. Stepurenko V. T. Influence of working environments on the properties of steel. — Kiev: Izd. AN USSR, 1961. S. 51 – 58.
8. Likhtman V. I., Shchukin E. D., Rebinder P. A. Physicochemical mechanics of materials. — Moscow: Izd. AN USSR, 1962. — 303 p. [in Russian].
9. Karpenko G. V. Influence of active liquid environments endurance steels. — Kiev: Izd. AN USSR, 1955. — 206 p. [in Russian].
10. Gubenko S. I., Parusov V. V., Derevyanchenko I. V. Non-metallic inclusions in steel. — Dnepropetrovsk: ART-PRESS, 2005. — 536 p. [in Russian].
11. Angal R. Corrosion and corrosion protection: tutorial. 2nd edition / Russian translation. — Dolgoprudnyi: Izdatel'skii Dom «Intellekt», 2014. — 344 p. [in Russian].
12. Gubenko S. I., Pinchuk S. I., Belaya E. V. A study of the influence of nonmetallic inclusions on corrosion behavior of wheel steel / Metallurg. Gornorud. Promyshl. 2011. N 7. P 70 – 74 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-61-67

УДК (UDC) 620.17:538.951

ДЕФОРМАЦИИ И НАПРЯЖЕНИЯ В КОНСОЛЬНОЙ СИСТЕМЕ «ПЛЕНКА – ПОДЛОЖКА»

© Виктор Михайлович Маркочев, Григорий Петрович Егоров

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия;
e-mail: VMMark@yandex.ru; grigory_egorov@mail.ru

Статья поступила 4 мая 2017 г.

Цель данной работы — анализ напряженно-деформированного состояния в консольной системе «пленка – подложка». В балочном приближении проведен анализ деформаций консольной системы «пленка – подложка» под действием напряжений, возникающих при нанесении пленки. Получены общие формулы для вычисления угловой и линейной деформаций системы при различных значениях модулей упругости материалов подложки и пленки. В отличие от известной формулы Стони полученная авторами формула для угловой деформации консольной системы справедлива при различных значениях толщин пленки и подложки. Формула Стони является предельным случаем предложенной формулы при толщинах пленки, на несколько порядков меньших толщины подложки. Оценено влияние различных модулей упругости на угловую и линейную деформацию консоли, а также на распределение напряжений в системе «пленка – подложка». Показано, что если толщина подложки в 100 раз превышает толщину пленки, то угловая деформация изменяется примерно в два раза при двукратном изменении отношения модулей упругости. Проанализированы измерительные возможности консольного преобразователя напряжений в пленке в угловую деформацию конца консоли. Даны оценки чувствительности преобразователя в зависимости от отношения толщин пленки и подложки. Исследовано влияние неравномерности напряжений по толщине пленки на чувствительность консольного преобразователя. Показано, что полученные формулы для перемещений и напряжений применимы для изучения температурных деформаций и напряжений в системе «пленка – подложка». Для этого в полученных формулах напряжение в пленке следует заменить произведением модуля упругости на изменение температуры и разность коэффициентов теплового расширения материалов пленки и подложки.

Ключевые слова: подложка; напыление; пленка; механическое напряжение; консольная балка; угловая деформация; линейная деформация; измерительный преобразователь; чувствительность.

DEFORMATIONS AND STRESSES IN THE CONSOLE SYSTEM “FILM – SUBSTRATE”

© Viktor M. Markochev, Grigoriy P. Egorov

National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia; e-mail: VMMark@yandex.ru; grigory_egorov@mail.ru

Submitted May 4, 2017.

The purpose of this publication is analysis of the stress-strain state in the console system “film – substrate.” Deformations of the cantilever system “film – substrate” under the impact of stresses occurring upon film deposition are analyzed in beam approximation. General formulas are derived to calculate the angular and linear deformation of the system at various values of the module of elasticity of the materials of the substrate and film. In contrast to the well-known Stoney formula, the expression obtained in this paper for the angular deformation of the cantilever system is valid for different values of the film and substrate thickness. The Stoney formula is the limiting case of the derived general formula valid when the thickness of the film is several orders of magnitude less than the substrate thickness. The influence of various elastic moduli on the angular and linear deformation of the console, as well as on the stress distribution in the “film – substrate” system, is estimated. It is shown that if the substrate thickness is 100 times larger than the film thickness, the angular deformation changes approximately by a factor of two at 2-fold change in the ratio the moduli of elasticity. The measuring capabilities of the cantilever converter of stresses in the film into the angular deformation of the end of the console are analyzed. The sensitivity of the converter is estimated as a function of the ratio of film and substrate thicknesses. It is shown that the obtained expressions for the displacements and stresses can be used in studying temperature deformations and stresses in the “film – substrate” system. To do this, the stress in the film should be replaced by the product of the modulus of elasticity and the tempera-

ture change and the difference in the coefficients of thermal expansion of the materials of the film and substrate.

Keywords: substrate; deposition, film; mechanical stress; cantilever beam; angular deformation; linear deformation; instrument converter; sensitivity.

Исследования механических напряжений, возникающих в тонкой пленке, наносимой на поверхность некоторой подложки, стали актуальными в связи с развитием микроэлектроники, полупроводниковой пленочной тензометрии, технологий антикоррозионных покрытий и наплавов [1 – 3]. Вопрос о разрушающих напряжениях в гальванических покрытиях рассматривали еще в начале XIX века [4, 5]. Основные методы определения напряжений в пленках — косвенные, основаны они на измерении деформаций системы «пленка – подложка» [6, 7], обусловленных этими напряжениями. Для применения таких методов необходимы обоснованные математические соотношения, связывающие напряжения и деформации системы при разных физико-механических свойствах и толщинах пленки и подложки [8].

Цель данной работы — получение в балочном приближении общих зависимостей между исходными напряжениями в пленке и линейными и угловыми деформациями консольной системы, в которых не наложены ограничения на толщины и физико-механические свойства (модули упругости, коэффициенты теплового линейного расширения). Другой задачей явилось получение общей формулы для описания уравновешенных напряжений в пленке и подложке в состоянии после нанесения пленки, когда напряжения в ней релаксируют в результате вызванной ими деформации системы.

На рис. 1 показана балка толщиной h , жестко заделанная с двух сторон. На верхнюю поверхность балки нанесена пленка толщиной t , меньшей, чем толщина подложки. Поскольку деформация балки запрещена, то напряжения σ_0 — внутренние, «монтажные» — возникают только

в пленке в процессе напыления. Для определенности примем, что эти напряжения сжимающие и постоянны по толщине и длине пленки. Опорные реакции не равны нулю. Для устранения влияния веса балки плоскость, на которую наносят пленку, располагают вертикально, изгиб балки происходит в горизонтальной плоскости.

Рассмотрим задачу с разными модулями упругости пленки E_t и подложки E_h . Для удобства анализа примем, что $E_t = E$, $E_h = \beta E$.

Если убрать правую заделку AB , то сжатая пленка начнет распрямляться и деформировать систему «пленка – подложка», как показано на рис. 2. Балка — подложка под действием пленки начнет изгибаться и растягиваться в направлении своей оси. Сечение AB переместится в положение A_1B_1 . В силу гипотезы плоских сечений оно останется плоским, но сместится вдоль центральной оси на Δ_0 и повернется на угол θ . Опорные реакции исчезнут. Состояние системы будет равновесным — напряжения в пленке уравновесятся напряжениями в подложке.

Каждое волокно с координатой y претерпит удлинение (или сжатие) на Δ , причем

$$\Delta = \Delta_0 + \theta y. \quad (1)$$

Исходное напряжение в пленке σ_0 станет равным σ_x , но останется отрицательным. В подложке возникнут напряжения σ_{x1} и σ_{x2} , причем напряжения в верхних слоях, примыкающих к пленке, будут положительными, а в нижних слоях — отрицательными (см. рис. 2).

Чтобы описать напряженное состояние в балочной системе «пленка – подложка», достаточно определить значения Δ_0 и θ в связи с напряжени-

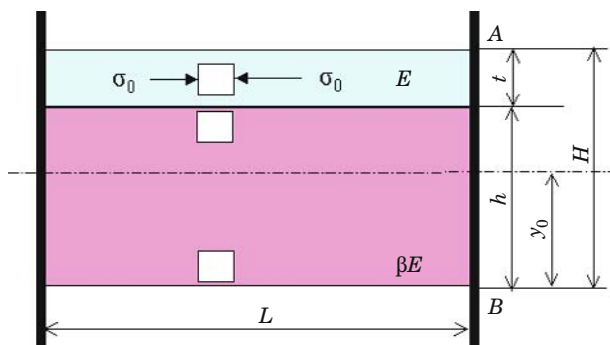


Рис. 1. Состояние системы «балка – подложка» в процессе нанесения пленки

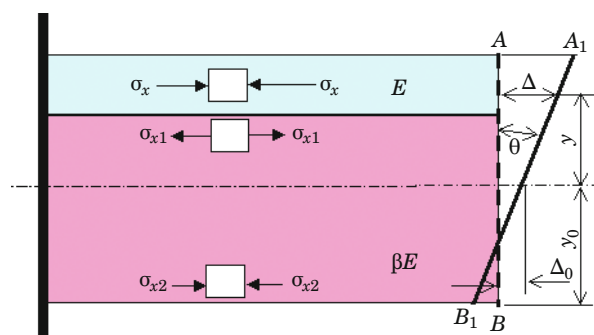


Рис. 2. Равновесное состояние консольной системы «балка – подложка» после освобождения жесткого защемления с одной стороны

ем σ_0 [9 – 11]. Резонно предположить, что напряжения, возникающие в пленке, будут инвариантны по отношению к направлению на поверхности подложки. Поэтому исходное напряженное состояние пленки — двухосное сжатие. В силу этого допущения в направлении оси балки исходное сжатие пленки будет равно

$$\Delta_t = \frac{\sigma_0(1-\mu)L}{E}, \quad (2)$$

где μ — коэффициент Пуассона.

Запишем уравнение для вычисления расстояния y_0 от центральной оси до нижнего края подложки (см. рис. 2):

$$\int_{-y_0}^{h-y_0} \beta y dy + \int_{h-y_0}^{t+h-y_0} y dy = 0. \quad (3)$$

Прибавим к этому уравнению уравнение равновесия для продольных сил

$$\int_{-y_0}^{h-y_0} \frac{\beta E(\Delta_0 + \theta y)}{L} dy + \int_{h-y_0}^{t+h-y_0} \left[\frac{E}{L} (\Delta_0 + \theta y) - \sigma_0(1-\mu) \right] dy = 0 \quad (4)$$

и уравнение равновесия для изгибающих моментов

$$\int_{-y_0}^{h-y_0} \frac{\beta E(\Delta_0 + \theta y)}{L} y dy + \int_{h-y_0}^{t+h-y_0} \left[\frac{E}{L} (\Delta_0 + \theta y) - \sigma_0(1-\mu) \right] y dy = 0. \quad (5)$$

Из системы уравнений (3), (4) и (5) получим

$$y_0 = \frac{\beta h^2 + 2ht + t^2}{2(\beta h + t)}, \quad (6)$$

$$\Delta_0 = \frac{\sigma_0 t L (1-\mu)}{E(\beta h + t)}, \quad (7)$$

$$\theta = \frac{6\beta \sigma_0 h t L (h + t)(1-\mu)}{E Y(\beta, h, t)}, \quad (8)$$

где

$$Y(\beta, h, t) = t^4 + \beta^2 h^4 + 6\beta h^2 t^2 + 4\beta h^3 t + 4\beta h t^3. \quad (9)$$

Отметим, что формулы для y_0 , Δ_0 и θ получены без каких-либо ограничений на размеры h и t .

Оценим влияние различия модулей упругости $\beta = 0,3 - 3,0$ на положение центра тяжести y_0 , удлинение Δ_0 и угол θ , приняв, что $h = 0,1$ мм, $t = 0,001$ мм, $L = 50$ мм, $\sigma_0 = 200$ МПа, $\mu = 0,3$ и $E = 10^5$ МПа. На рис. 3, а показано влияние β на положение центральной оси y_0 , отнесенное к толщине подложки h . Из него следует, что при заданных значениях h и t относительное положение y_0/h центра тяжести изменяется от 0,5 до 0,516. Из рис. 3, б видно влияние β на относительное удлинение Δ_0/t центральной оси консольной системы. Изменение β от 0,3 до 3,0 приводит к уменьшению Δ_0/t от 2,3 до 0,23.

Влияние β на угловую деформацию θ показано на рис. 3, в: угловая деформация изменяется от 0,8 до 7,1 градусов.

При равных модулях упругости материалов подложки и пленки ($\beta = 1$) формула (9) преобразуется в

$$Y(h, t) = (h + t)^4, \quad (10)$$

а формулы (6), (7) и (8) приобретают соответственно вид

$$y_0 = \frac{1}{2}(h + t), \quad (11)$$

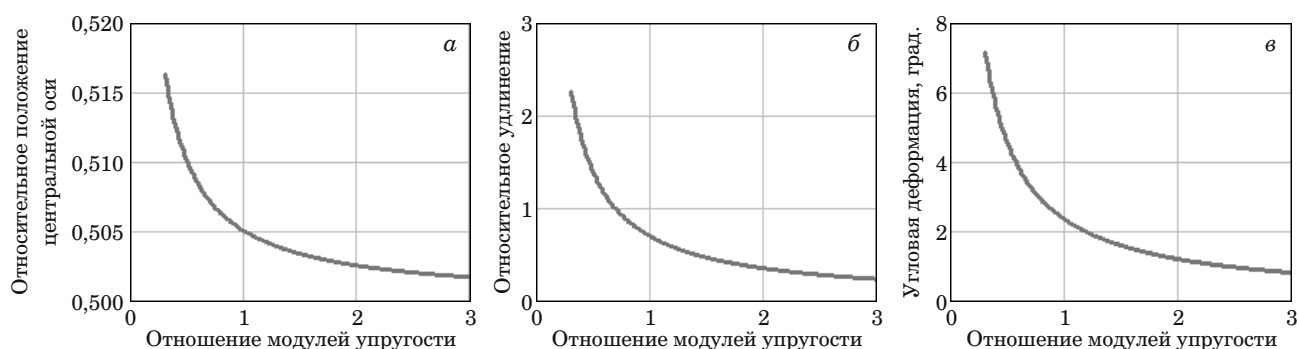


Рис. 3. Влияние отношения модулей упругости на положение центра тяжести поперечного сечения «пленка – подложка» (а), осевое удлинение консольной системы «пленка – подложка» (б), угловое перемещение свободного конца консольной системы «пленка – подложка» (в)

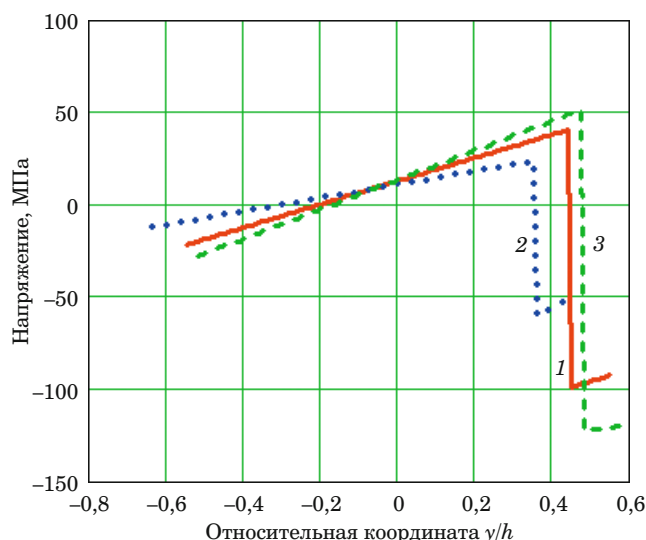


Рис. 4. Влияние отношения модулей упругости на эпюру осевых напряжений в поперечном сечении консольной системы «пленка – подложка»: β равно 1,0 (1), 0,3 (2), 3,0 (3)

$$\Delta_0 = \frac{\sigma_0 t L (1 - \mu)}{E(h + t)}, \quad (12)$$

$$\theta = \frac{6\sigma_0 h t L (1 - \mu)}{E(h + t)^3}. \quad (13)$$

Осевые напряжения в равновесной системе (см. рис. 2) вычисляются по формулам

$$\sigma(y) = \begin{cases} \frac{\beta E}{L} (\Delta_0 + \theta y), & \text{если } -y_0 \leq y < h - y_0, \\ \frac{E}{L} (\Delta_0 + \theta y) - \sigma_0 (1 - \mu), & \text{если } h - y_0 \leq y \leq t + h - y_0, \end{cases} \quad (14)$$

где y_0 , Δ_0 и θ — функции, определяемые уравнениями (6), (7) и (8) соответственно.

Исследуем влияние β на эпюру осевых напряжений, приняв $h = 0,1$ мм и $t = 0,01$ мм. На рис. 4 приведены эпюры, вычисленные для значений β , равных 1,0, 0,3 и 3,0.

Достоверность эпюр на рис. 4 подтверждается тем, что напряжения уравновешены. Приняв, что ширина консольной пластины $b = 5$ мм и $\beta = 3$, получим сумму напряжений в равновесном состоянии, равную $\int_{-y_0}^{h-y_0+t} \sigma(y) b dy = 6 \cdot 10^{-15}$ Н,

а сумму изгибающих моментов, равную $\int_{-y_0}^{h-y_0+t} \sigma(y) b y dy = 9 \cdot 10^{-13}$ Дж. И сумма напряжений,

и сумма моментов практически равны нулю. Отметим, что сила, действующая на систему со

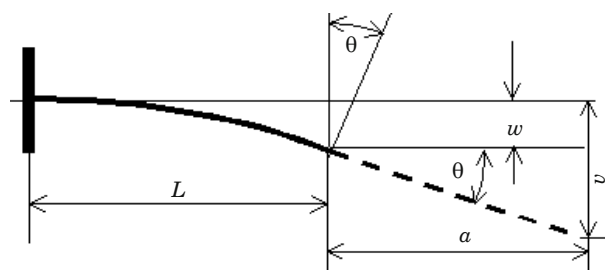


Рис. 5. Удлиненная консольная система

стороны пленки, $P_x = \sigma_0 (1 - \mu) t b = 7$ Н, а изгибающий момент

$$M_z = \frac{1}{2} \sigma_0 (1 - \mu) b h t = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ Дж.}$$

Эпюры на рис. 4 показывают, что уровень начальных напряжений σ_0 в пленке снижается от исходных 200 до 60 – 120 МПа при отношении толщин пленки и подложки, равном 0,1. Снижение отношения толщин до 0,01, несомненно, приведет к меньшей релаксации напряжений в пленке за счет деформации всей системы «пленка – подложка».

Эпюры (см. рис. 4) сдвинуты относительно друг друга, что обусловлено сдвигами центра тяжести сечения с изменением β и, соответственно, сдвигом начала координат (см. рис. 2).

Формулы (8) и (13) являются статическими характеристиками консольного измерительного преобразователя напряжения σ_0 в угловое перемещение θ . Измерив угол θ , можно оценить уровень напряжений σ_0 в пленке:

$$\sigma_0 = \frac{E(h + t)^3 \theta}{6 h t L (1 - \mu)}. \quad (15)$$

Но чаще измеряют не угол θ , а прогиб конца балки $w = \theta L/2$, поэтому

$$\sigma_0 = \frac{E(h + t)^3 w}{3 h t L^2 (1 - \mu)}. \quad (16)$$

Для повышения чувствительности преобразователя напряжения σ_0 в прогиб v используют балку длиной $(L + a)$, причем пленку наносят только на участок балки длиной L (рис. 5).

Прогиб v конца удлиненной балки зависит от угла θ :

$$v = \theta \left(\frac{L + 2a}{2} \right) \quad (17)$$

и

$$\sigma_0 = \frac{E(h+t)^3 v}{3htL(l+2a)(1-\mu)}. \quad (18)$$

При $a = L$ чувствительность преобразователя увеличивается в три раза.

Для снижения влияния эффектов, связанных с переходом от участка с пленкой к участку подложки без пленки, длина участка консоли с пленкой L должна более чем в 10 раз превышать ширину пленки b .

Чувствительность зависит не только от продольных размеров балки, но и от размеров поперечного сечения системы «пленка – подложка». Из формулы (13) следует, что при $t \ll h$ чувствительность прямо пропорциональна толщине пленки t и обратно пропорциональна квадрату толщины подложки h . Однако выбор оптимальных размеров во многом определяется технологическими возможностями экспериментатора при подготовке подложки.

Все ранее приведенные формулы получены в предположении, что напряжение в пленке постоянно и не изменяется по ее толщине. Для оценки влияния неравномерности напряжений в пленке на напряженно-деформированное состояние системы «пленка – подложка» примем, что $\beta = 1$ и рассмотрим два случая. В первом случае предположим, что напряжение в пленке линейно зависит от координаты y (см. рис. 2):

$$\sigma(y) = \sigma_0 + K\left(y - h + y_0 - \frac{t}{2}\right), \quad (19)$$

где K — наклон этой линейной зависимости. Во втором случае примем квадратичную зависимость

$$\sigma(y) = \sigma_0 + A\left[(y - h + y_0)^2 - \frac{t^2}{3}\right], \quad (20)$$

где A — коэффициент пропорциональности.

Выбор вида формул (19) и (20) обусловлен тем, что среднее значение напряжений по этим формулам равно σ_0 и это обеспечивает исследование влияния распределения напряжений по толщине пленки на чувствительность измерительного консольного преобразователя.

На рис. 6 представлены три распределения напряжений в пленке при $h = 0,1$ мм, $t = 0,01$ мм, $\sigma_0 = 100$ МПа, $K = 100$ МПа/т и $A = 150$ МПа/т².

Подставив поочередно $\sigma(y)$ по формулам (19) и (20) в выражения (4) и (5) и решив соответствующие системы уравнений, для угловых пере-

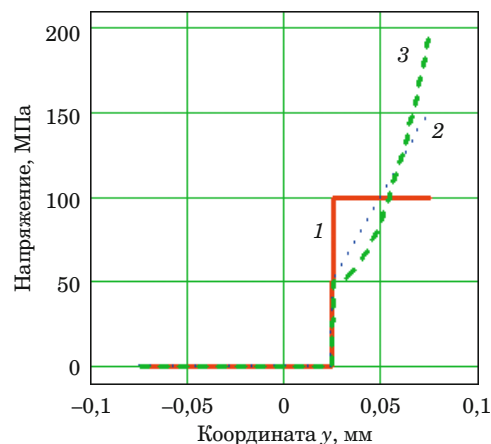


Рис. 6. Распределения исходных напряжений по толщине пленки: 1 – 3 — постоянное, линейно изменяющееся и нелинейно изменяющееся напряжения соответственно

мещений получим общую формулу влияния неравномерности напряжений в пленке:

$$\theta = \frac{(1-\mu)tL(6\sigma_0 h + D)}{E(h+t)^3}, \quad (21)$$

где $D = Kt^2$ для первого случая и $D = At^3$ — для второго. Видно, что исследованная неравномерность напряжений в пленке приводит к росту угла θ . Формулы для y_0 и Δ_0 не изменяются.

Относительное изменение угла θ под действием неравномерности напряжений составляет

$$\lambda = \frac{D}{6\sigma_0 h}. \quad (22)$$

В первом рассмотренном случае $\lambda = 0,17\%$ во втором — $\lambda = 2,5\%$. Значения λ обратно пропорциональны h и нелинейно зависят от толщины пленки t , что необходимо учитывать при анализе экспериментальных данных на предмет возможных погрешностей.

Решения (6), (7) и (8) получены деформационным методом [10, 11], т.е. требовалось найти такие значения y_0 , Δ_0 и θ , которые удовлетворяют системе уравнений (3), (4) и (5). Формулу (13), следствие формулы (8), можно получить также с использованием силового подхода, принятого в сопротивлении материалов. Действительно, при распределении напряжений по сечению в соответствии с рис. 1 изгибающий момент относительно центральной оси

$$M_z = \int_{\frac{h-t}{2}}^{\frac{h+t}{2}} -\sigma_0(1-\mu)b y dy = \frac{\sigma_0 b h t (1-\mu)}{2}. \quad (23)$$

Учитывая, что $\theta = (M_z L)/(EI_z)$, а осевой момент инерции $I_z = b(h+t)^3/12$, получаем с использованием (23) формулу (13) для θ .

С момента написания классической работы [4] прошло более 100 лет, но ее применимость постоянно подвергается сомнению [5, 8]. Для этого есть некоторые основания. В работе [4, с. 174] первая неоцифрованная формула записана в системе координат, не связанной с центром тяжести сечения, вторая — не учитывает изменения напряжений в пленке в процессе деформирования системы «пленка – подложка». В работе [5, с. 2919] формула (1) для изгибающего момента также записана в системе, связанной с серединой толщины подложки, а не с центром тяжести всего поперечного сечения. Поэтому она отличается от формулы (23), приведенной выше.

На самом деле авторы работ [4, 5] поставили и решили задачу — оценить напряжения в тонких пленках в связи с параметрами деформации системы «пленка – подложка». Расчеты по их формулам дают правильные результаты при очень малых отношениях толщин пленки и подложки. Их формулы совпадают с формулой (16) при пренебрежении в ней толщиной пленки по сравнению с толщиной подложки:

$$\sigma_0 = \frac{Eh^2w}{3tL^2(1-\mu)}. \quad (24)$$

Но формула (16) справедлива для любых толщин пленки t и подложки h , а формула (24) дает не нулевой, а конечный прогиб при значениях толщины t , существенно превышающих толщину h . Поэтому формулы (8), (13) и (16) следует признать более приемлемыми.

В работах [1, 8] справедливо отмечено, что причиной возникновения остаточных напряжений в слоистой системе может быть различие коэффициентов теплового расширения материалов пленки (α_t) и подложки (α_h) при изменении температуры на ΔT при переходе от процесса нанесения пленки к рабочему состоянию. В этом случае роль σ_0 выполняет произведение

$$\Sigma = \frac{(\alpha_t - \alpha_h)E\Delta T}{1 - \mu},$$

которым нужно заменить σ_0 в формулах (8) или (13) для угловых деформаций. Формула (7) для удлинения балки примет вид

$$\Delta_0 = \frac{\Delta TL(\alpha_h \beta h + \alpha_t t)}{t + \beta h}. \quad (25)$$

Для описания распределения температурных напряжений формулу (14) следует записать в следующих видах:

$$\sigma(y) = \begin{cases} \frac{\beta E}{L}(\Delta_0 + \theta y) - E\beta\alpha_h \Delta T, & \text{если } -y_0 \leq y < y_0, \\ \frac{E}{L}(\Delta_0 + \theta y) - E\alpha_t \Delta T, & \text{если } h - y_0 \leq y \leq t + h - y_0. \end{cases} \quad (26)$$

Для совместного учета начальных напряжений σ_0 и разности температур ΔT необходимо σ_0 заменить на $(\sigma_0 + \Sigma)$.

Оценки показывают, что температурные напряжения (26) в тонкой пленке могут достигать $(\alpha_h - \alpha_t)E\Delta T$. Например, напряжения в титановой пленке толщиной 0,001 мм, осажденной на медную подложку толщиной 0,1 мм, при разности коэффициентов теплового расширения $0,8 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ и изменении температуры всего на 1°C равны $\sim 0,8$ МПа. Без учета этого обстоятельства могут возникнуть погрешности в измерениях внутренних напряжений в пленке, обусловленных технологией нанесения пленки. С другой стороны, открывается возможность технологической компенсации истинно внутренних напряжений температурными напряжениями. В связи с этим заметим, что в тонких пленках равновесные напряжения вне зависимости от происхождения не меняют знак (см. рис. 4) и лишь несколько увеличиваются при приближении к поверхности подложки. Напряжения в пределах толщины пленки начинают менять знак лишь при толщине пленки, примерно равной половине толщины подложки.

В заключение отметим, что приведенные решения получены в балочном приближении. Для более детального исследования требуется привлечение теории гибких стержней и численных методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кемпбелл Д. С. Механические свойства тонких пленок / В кн.: Технология тонких пленок. Т. 2. — М.: Советское радио, 1997. С. 246 – 304.
2. Tamulevicius S. Stres and strain in vacuum deposited thin films / Vacuum. 1998. Vol. 2. P. 127 – 139.
3. Султонов Ш. Д., Юлдашев Н. Х. Роль внутренних механических напряжений в формировании деформационных характеристик поликристаллических пленок p-(bi0,5sb0,5)2te3 / ФИП. 2009. Т. 7. № 1 – 2. С. 123 – 129.
4. Stoney G. G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis / Proceedings of the Royal Society of London. Series A. 1909. Vol. 82. N 553. P. 172 – 175.
5. Давиденков Н. Н. Об измерениях остаточных напряжений в электролитических покрытиях / Физика твердого тела. 1960. Т. 2. № 11. С. 2919 – 2922.
6. Primak W., Monahan E. Cantilever and capacitor technique for measuring dilatation / Rev. Sci. Instrum. 1983. Vol. 54. N 5. P. 544 – 551.

7. **Egorov G. P., Volkov A. A., Golstceev V. U.** Delamination of Cu and Ti thin films deposited by magnetron sputtering on Cu substrate: Analysis of reasons / Material Science Forum Vols. 2012. N 706 – 709. P. 2863 – 2868.
8. **Добрынин А. В.** О применимости формулы Стони для расчета механических напряжений в толстых пленках и покрытиях / Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 32 – 36.
9. **Маркочев В. М., Кравченко И. О., Шамраев Ю. В.** Оценка прочности поврежденных элементов конструкций методом реальных элементов. Основы метода / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1997. Т. 63. № 2. С. 44 – 51.
10. **Markotchev V. M., Shamraev Yu. V.** Assessment of the integrity of pipes containing circumferential defects using the method of the real elements / Int. J. of Pressure Vessels and Piping. 1999. Vol. 76. P. 581 – 587.
11. **Маркочев В. М., Шамраев Ю. В.** Расчет прочности поврежденных трубопроводов атомных электростанций методом реальных элементов / Известия вузов. Ядерная энергетика. 1999. № 2. С. 26 – 32.
- of polycrystalline films p-(bi0,5sb0,5)2te3 / FIP. 2009. Vol. 7. N 1 – 2. P. 123 – 129 [in Russian].
4. **Stoney G. G.** The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis / Proceedings of the Royal Society of London. Series A. 1909. Vol. 82. N 553. P. 172 – 175.
5. **Davidenkov N. N.** On the measurement of residual stresses in electrolytic coatings / Fiz. Tv. Tela. 1960. Vol. 2. N 11. P. 2919 – 2922 [in Russian].
6. **Primak W., Monahan E.** Cantilever and capacitor technique for measuring dilatation / Rev. Sci. Instrum. 1983. Vol. 54. N 5. P. 544 – 551.
7. **Egorov G. P., Volkov A. A., Golstceev V. U.** Delamination of Cu and Ti thin films deposited by magnetron sputtering on Cu substrate: Analysis of reasons / Material Science Forum Vols. 2012. N 706 – 709. P. 2863 – 2868.
8. **Dobrynin A. V.** On the applicability of the Stoney formula for calculating the mechanical stresses in thick films and coatings / Pis'ma ZhTF. 1997. Vol. 23. N 18. P. 32 – 36 [in Russian].
9. **Markotchev V. M., Kravchenko I. O., Shamraev Yu. V.** Strength assessment of damaged elements of structures by the method of real elements. Basis of the method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1997. Vol. 63. N 2. P. 44 – 51 [in Russian].
10. **Markotchev V. M., Shamraev Yu. V.** Assessment of the integrity of pipes containing circumferential defects using the method of the real elements / Int. J. of Pressure Vessels and Piping. 1999. Vol. 76. P. 581 – 587.
11. **Markotchev V. M., Shamraev Yu. V.** Strength calculation of damaged pipelines of nuclear power plants by the method of real elements / Izv. Vuzov. Yadern. Energet. 1999. N 2. P. 26 – 32.

REFERENCES

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-68-72

ОШИБКИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОЭФФИЦИЕНТОВ КОРРЕЛЯЦИИ И ДЕТЕРМИНАЦИИ

© Александр Иванович Орлов

Институт высоких статистических технологий и эконометрики Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия; e-mail: prof-orlov@mail.ru

Статья поступила 10 октября 2017 г.

Коэффициенты корреляции и детерминации широко используют при статистическом анализе данных. При этом достаточно часто допускают те или иные ошибки. Некоторые из них рассмотрены в данной статье. Ограничимся случаем двух переменных. Наиболее часто используют линейный парный коэффициент корреляции Пирсона и непараметрические ранговые коэффициенты Спирмена и Кендалла. Согласно теории измерений коэффициент корреляции Пирсона можно применять к переменным, измеренным в шкале интервалов (и в шкалах с более узкой группой допустимых преобразований, например, в шкале отношений). Его нельзя применять при анализе порядковых данных. Непараметрические ранговые коэффициенты Спирмена и Кендалла предназначены для оценки связи порядковых переменных. Их можно использовать и в шкалах с более узкой группой допустимых преобразований, например, в шкалах интервалов или отношений. Критическое значение при проверке значимости отличия коэффициента корреляции от нуля зависит от объема выборки и приближается к нулю при его росте. Поэтому использование «шкалы Чеддока» некорректно. При применении пассивного эксперимента коэффициенты корреляции можно обоснованно использовать лишь для прогнозирования, но не для управления. Для получения предназначенных для управления вероятностно-статистических моделей необходим активный эксперимент. Как показал С. Н. Бернштейн, влияние выбросов на коэффициент корреляции Пирсона весьма велико. Эффект «вздувания» коэффициента корреляции состоит в том, что при увеличении числа проанализированных наборов предикторов заметно растет максимальный из соответствующих коэффициентов корреляции — показателей качества приближения. Распространенная ошибка состоит в использовании коэффициента детерминации для оценки качества восстановления зависимости методом наименьших квадратов.

Ключевые слова: математическая статистика; коэффициент корреляции Пирсона; непараметрические ранговые коэффициенты корреляции; выбросы; коэффициент детерминации; распространенные ошибочные выводы.

ERRORS IN THE USE OF CORRELATION AND DETERMINATION COEFFICIENTS

© Alexander I. Orlov

Institute of high statistical technologies and econometrics, N. É. Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia; e-mail: prof-orlov@mail.ru

Submitted October 10, 2017.

Coefficients of correlation and determination are widely used in statistical analysis of data. Some of the errors attributed to their use are considered in this article. We confine ourselves to the case of two variables. The linear Pearson correlation coefficient and nonparametric rank coefficients of Spearman and Kendall are used most commonly. According to the theory of measurements, the Pearson correlation coefficient can be applied to variables measured in the interval scale (and in scales with a narrower group of permissible transformations, for example, in the ratio scale) but it cannot be used in analysis of ordinal data. Spearman and Kendall's nonparametric rank coefficients are designed to evaluate the relationship of ordinal variables. They can also be used in scales with a narrower group of permissible transformations, for example, in the scales of intervals or ratios. The critical value in testing the significance of the difference in the correlation coefficient from zero depends on the sample size and approaches zero as the sample size grows. Therefore, the use of the "Cheddock scale" is incorrect. When

using a passive experiment, the correlation coefficients can be reasonably used only for forecasting, but not for control. To obtain the statistical models valid for control, an active experiment is required. S. N. Bernshtein has shown that the effect of outliers on the Pearson correlation coefficient is very large. The effect of “inflation” of the correlation coefficient is that with increasing number of analyzed sets of predictors, the maximum of the corresponding correlation coefficients, the quality of approximation, increases noticeably. A common mistake is to use the determination coefficient to estimate the quality of the least-squares recovery.

Keywords: mathematical statistics; Pearson correlation coefficient; nonparametric rank correlation coefficients; outliers; determination coefficient; common erroneous conclusions.

Коэффициенты корреляции и детерминации широко используют при статистическом анализе данных. При этом достаточно часто допускают те или иные ошибки. Рассмотрим некоторые из них.

Ограничимся случаем двух переменных. Пусть (X, Y) — двумерный случайный вектор. Наиболее часто используют линейный парный коэффициент корреляции Пирсона и непараметрические ранговые коэффициенты Спирмена и Кендалла.

Согласно теории измерений [1] коэффициент корреляции Пирсона можно применять к переменным, измеренным в шкале интервалов (и в шкалах с более узкой группой допустимых преобразований, например, в шкале отношений). Его нельзя применять при анализе порядковых данных (например, для анализа связи успеваемости по двум учебным предметам). Непараметрические ранговые коэффициенты Спирмена и Кендалла предназначены для оценки связи порядковых переменных. Их можно использовать и в шкалах с более узкой группой допустимых преобразований, например, в шкалах интервалов или отношений.

Исходя из теории устойчивости [2], одни и те же данные целесообразно обработать разными способами и сравнить результаты. В частности, целесообразно рассчитать все упомянутые выше коэффициенты корреляции.

Если X и Y — независимые случайные величины, то коэффициенты корреляции равны нулю. Обратное неверно — из равенства нулю коэффициента корреляции не следует, что случайные величины X и Y независимы.

Значимость отличия от нуля и «шкала Чеддока»

Выборочные коэффициенты корреляции отличаются от теоретических. Их распределения являются асимптотически нормальными.

Часто проверяют нулевую гипотезу о том, что тот или иной теоретический коэффициент корреляции равен нулю. Если эта гипотеза отклоняется, то можно утверждать, что случайные величины X и Y зависимы. Гипотеза отклоняется на уровне значимости α , если выборочный коэффи-

циент корреляции по абсолютной величине больше граничного значения $C(\alpha)f(n)$, где n — объем выборки, C и f — некоторые функции, причем

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f(n) = 0.$$

Для коэффициента корреляции Пирсона функция f зависит от распределения случайного вектора (X, Y) . Распространенные таблицы рассчитаны для случая двумерного нормального распределения (X, Y) . Хорошо известно, что распределения подавляющего большинства реальных данных не являются нормальными. Следовательно, применение правил, сформированных для двумерного нормального распределения, как правило, не является обоснованным.

Для непараметрических коэффициентов ранговой корреляции Спирмена и Кендалла свойства правил проверки гипотезы о том, что теоретический коэффициент корреляции равен нулю, не зависят от распределения данных.

Иногда показателям тесноты связи (модулям коэффициентов корреляции) пытаются дать качественную оценку по так называемой шкале Чеддока (см. таблицу). Такая рекомендация не вполне адекватна. При малых объемах выборки значение коэффициента корреляции 0,5 или 0,7 вполне совместимо со справедливостью гипотезы о том, что теоретический коэффициент корреляции равен нулю. А при достаточно большом объеме выборки коэффициент 0,1 может свидетельствовать о необходимости отклонения такой гипотезы.

Шкала Чеддока

Количественная мера тесноты связи	Качественная характеристика силы связи
0,1 – 0,3	Слабая
0,3 – 0,5	Умеренная
0,5 – 0,7	Заметная
0,7 – 0,9	Высокая
0,9 – 0,99	Весьма высокая

Активный и пассивный эксперименты

Вопреки часто встречающимся мнениям и предложениям коэффициенты корреляции можно обоснованно использовать лишь для прогнозирования, но не для управления.

Рассмотрим упрощенный пример. Пусть X — число телевизоров в городе, Y — число преступлений в этом городе, Z — число психических заболеваний в нем. Были собраны данные по нескольким сотням городов (англосаксонских стран). Выборочный коэффициент корреляции между X и Y оказался равным практически единице. Весьма мало отличался от единицы и выборочный коэффициент корреляции между X и Z . С высокой степенью точности справедливы зависимости $Y = aX$ и $Z = bX$. С помощью этих зависимостей можно надежно прогнозировать число преступлений и число психических заболеваний по числу телевизоров в городе.

В подобных ситуациях часто возникает желание использовать зависимости $Y = aX$ и $Z = bX$ для управления. Однако очевидно, что прекращение телевидения (переход к $X = 0$) не приведет к резкому снижению числа преступлений и числа психических заболеваний. В чем причина неудачи, казалось бы, естественного подхода к управлению? Дело в том, что все три рассматриваемые переменные определяются значениями четвертой переменной (латентной, скрытой) — числом жителей города W . А именно, с высокой точностью $X = cW$, $Y = dW$, $Z = eW$, откуда $Y = (d/c)X$, $Z = (e/c)X$.

Проблема в том, что при анализе реальных данных не всегда ясно наличие или отсутствие латентных переменных, определяющих успех управления по регрессионным зависимостям. Полезны понятия «пассивный эксперимент» и «активный эксперимент». При пассивном эксперименте данные накапливаются путем пассивного наблюдения, другими словами, информацию получают в условиях обычного функционирования изучаемых объектов. Активный эксперимент проводят с применением искусственного воздействия на изучаемые объекты по специальной программе.

При пассивном эксперименте существуют только факторы в виде входных контролируемых, но неуправляемых переменных, и экспериментатор находится в положении пассивного наблюдателя. Задача планирования в этом случае сводится к оптимальной организации сбора информации и решению таких вопросов, как выбор количества и частоты измерений, выбор метода обработки результатов измерений.

Наиболее часто целью пассивного эксперимента является построение математической мо-

дели объекта. Хорошим примером пассивного эксперимента являются измерения метеорологических параметров (температуры, скорости ветра и т.д.).

Активный эксперимент основан на задании экспериментатором значений факторов. Такой эксперимент позволяет быстрее и эффективнее решать задачи исследования, но более сложен, требует больших материальных затрат и может помешать нормальному ходу технологического процесса. Иногда отсутствует возможность проведения активного эксперимента (например, при исследовании явлений природы). Однако учитывая преимущества активного эксперимента, когда это возможно, предпочтение отдают ему. Теория планирования экспериментов [3, 4] посвящена прежде всего активным экспериментам.

Влияние выбросов на коэффициент корреляции

Еще в 1932 г. С. Н. Бернштейн рассмотрел [5] следующую проблему: «Определить наименьшее возможное значение коэффициента корреляции Пирсона R между величинами X и Y , если известно, что математические ожидания их равны 0 и что существуют две константы L и λ такие, что всегда

$$0 \leq \lambda \leq Y/X \leq L.»$$

Пусть $\sigma^2 = M(X^2)$, $\sigma_1^2 = M(Y^2)$, $\sigma_1/\sigma = u$. В [5] показано, что минимум коэффициента корреляции R достигается при $u = \sqrt{L\lambda}$ и составляет

$$\frac{2\sqrt{L\lambda}}{L + \lambda}.$$

Для достижения минимума необходимо и достаточно, чтобы постоянно выполнялось одно из равенств —

$$Y - Lx = 0 \text{ или } Y - \lambda X = 0.$$

Таким образом, минимум R достигается, когда Y есть функция X , которую можно даже предполагать монотонной, если имеем, например,

$$Y = \begin{cases} \lambda X, & |X| < 1, \\ LX, & |X| \geq 1. \end{cases}$$

Рассмотрев численный пример, С. Н. Бернштейн заканчивает статью [5] так: «... достаточно, чтобы только один из 701 индивида не подчинился господствующему закону пропорциональности $Y = 0,1X$, чтобы коэффициент корреляции понизился до значения 0,198».

Таким образом, влияние выбросов на коэффициент корреляции может быть весьма велико. Следовательно, перед расчетом коэффициента корреляции необходимо исключить выбросы из выборки. Хорошо известно [1], что обоснованное исключение выбросов может быть проведено только на основе соображений предметной области, поскольку математико-статистические алгоритмы являются крайне неустойчивыми по отношению к отклонениям от функции распределения, принятой в вероятностно-статистической модели.

Вздувание коэффициентов корреляции

Это явление обнаружил А. Н. Колмогоров в работе 1933 г. «К вопросу о пригодности найденных статистическим путем формул прогноза» [6]. Предположим, что имеется много наборов предикторов (факторов, признаков). Для каждого из них строится наилучшее приближение отклика с помощью линейной функции от предикторов. Показателем качества приближения служит коэффициент корреляции между откликом и наилучшей линейной функцией от предикторов (в настоящее время чаще используют его квадрат, называемый коэффициентом детерминации). Эффект «вздувания» коэффициента корреляции состоит в том, что при увеличении числа проанализированных наборов предикторов заметно растет максимальный из соответствующих коэффициентов корреляции — показателей качества приближения. Создается впечатление, что тот набор предикторов, на котором достигается рассматриваемый максимум, дает хорошее приближение для отклика. Однако это впечатление развеивается при попытке использовать соответствующую зависимость для прогноза — по новым данным коэффициент корреляции между откликом и ранее найденной линейной функцией от предикторов оказывается значительно меньшим.

В настоящее время весьма популярны методы поиска «наиболее информативного множества признаков» в регрессионном и дискриминантном анализе. Соответствующие алгоритмы, как правило, основаны на переборе большого числа наборов признаков. Поэтому, как показано в [7], актуальность работы А. Н. Колмогорова [6] в настоящее время существенно повысилась. Эффект «вздувания» коэффициента корреляции является одним из проявлений неклассического поведения статистических характеристик в ситуации, когда одна и та же статистическая процедура осуществляется многократно, например, при множественных проверках статистических гипотез [8].

В течение полувека А. Н. Колмогоров интересовался статистическими постановками, в кото-

рых число неизвестных параметров растет вместе с объемом данных. К ним относится и кратко рассмотренная выше работа [6]. А в 1970-х годах он стимулировал исследования по так называемой «асимптотике Колмогорова» $p \rightarrow \infty$, $n \rightarrow \infty$, $p/n \rightarrow \lambda$, где p — число параметров, n — объем выборки. Эта асимптотика весьма актуальна как для многомерного статистического анализа [9], так и для статистики объектов нечисловой природы [10], а также для задач статистического приемочного контроля [11].

Коэффициент детерминации

Как уже отмечалось, для модели линейной регрессии с одним признаком (фактором) X коэффициент детерминации равен квадрату линейного парного коэффициента корреляции Пирсона между X и откликом Y . Необходимо подчеркнуть, что такая интерпретация корректна только тогда, когда анализируемые данные являются выборкой из двумерного распределения. Чуть подробнее: исходные данные рассматриваются как независимые одинаково распределенные случайные векторы. Отсюда следует, что если фактор X детерминирован (например, время), то коэффициент детерминации не является квадратом коэффициента корреляции, поскольку понятие коэффициента корреляции для подобной постановки не определено. Следовательно, коэффициент детерминации не является показателем качества зависимости, построенной с помощью метода наименьших квадратов.

Распространенная ошибка состоит в использовании коэффициента детерминации для оценки качества восстановления зависимости методом наименьших квадратов. Часто заявляют, что близость к единице коэффициента детерминации свидетельствует об успешном восстановлении зависимости. При этом взгляд на данные (на корреляционное поле) может дать совершенно иной вывод. Например, все точки, кроме одной, лежат в небольшой по диаметру области и вытянуты вдоль гиперболы. Оставшаяся точка расположена далеко вправо вверх. Формальное применение метода наименьших квадратов приводит к тому, что единственный «выброс» меняет гиперболу на возрастающую линейную зависимость (сопоставьте с примером С. Н. Бернштейна, рассмотренным выше).

Формально рассчитанный коэффициент детерминации в рассматриваемой постановке может быть сколь угодно близким к единице. Однако использование этого факта для обоснования утверждения о высоком качестве восстановления зависимости, скорее всего, является примером неверной интерпретации, во-первых,

из-за неисключенных выбросов, во-вторых, из-за нарушения предпосылок вероятностно-статистической модели выборки (если фактор X детерминирован).

Практическая рекомендация состоит в предварительном проведении отбраковки «выбросов» и проверке выполнения предпосылок вероятностно-статистической модели.

Каждый из рассмотренных выше примеров можно было бы развернуть в отдельную статью, в частности, дав определения используемых понятий и рассмотрев численные примеры. Мы не стали этого делать, чтобы не увеличивать объем статьи. Определения имеются в Интернете, а расчеты читатель может провести самостоятельно.

Как уже отмечалось [12], основная проблема современной науки — недостаточная осведомленность научных работников. Мы постарались показать, что нельзя бездумно применять распространенные программные продукты [13]. Необходимо владеть основами прикладной статистики. Иначе вместо обоснованных результатов статистического анализа данных можно получить ошибочные заключения.

Отметим, что многие важные результаты (в частности, принадлежащие А. Н. Колмогорову и С. Н. Бернштейну) были получены много десятилетий назад. Следовательно, грубо ошибочны встречающаяся иногда ориентация исследователей только на публикации последних пяти лет, а также требования редакций научных журналов не включать в список литературы «старые» источники, которые могут являться основополагающими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов А. И. Прикладная статистика. — М.: Экзамен, 2006. — 671 с.
2. Орлов А. И. Устойчивость в социально-экономических моделях. — М.: Наука, 1979. — 296 с.
3. Налимов В. В. Теория эксперимента. — М.: Наука, 1971. — 208 с.
4. Ермаков С. М., Бродский В. З., Жиглявский А. А. и др. Математическая теория планирования эксперимента. — М.: Физматлит, 1983. — 392 с.
5. Бернштейн С. Н. Об одном элементарном свойстве коэффициента корреляции / Зап. Харьк. матем. тов. 1932. № 5. С. 65 – 66; Бернштейн С. Н. Собрание сочинений. Т. IV. Теория вероятностей. Математическая статистика. — М.: Наука, 1964. С. 233 – 234.
6. Колмогоров А. Н. К вопросу о пригодности найденных статистическим путем формул прогноза / Журн. геофиз. 1933. Т. 3. С. 78 – 82; Колмогоров А. Н. Теория вероятностей и математическая статистика. — М.: Наука, 1986. С. 161 – 167.
7. Орлов А. И. Методы поиска наиболее информативных множеств признаков в регрессионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1995. Т. 61. № 1. С. 56 – 58.
8. Орлов А. И. Проблема множественных проверок статистических гипотез / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 5. С. 51 – 54.
9. Сердобольский В. И., Орлов А. И. Статистический анализ при большом числе параметров / Программно-алгоритмическое обеспечение прикладного многомерного статистического анализа. Тезисы докладов III Всесоюзной школы-семинара. — М.: ЦЭМИ АН СССР, 1987. С. 151 – 160.
10. Орлов А. И. Организационно-экономическое моделирование: учебник. В 3-х ч. Ч. 1. Нечисловая статистика. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009. — 542 с.
11. Орлов А. И. Статистический контроль по двум альтернативным признакам и метод проверки их независимости по совокупности малых выборок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 1. С. 58 – 62.
12. Лойко В. И., Луценко Е. В., Орлов А. И. Современные подходы в наукометрии: монография. — Краснодар: КубГАУ, 2017. — 532 с. <https://elibrary.ru/item.asp?id=29306423>.
13. Орлов А. И. Статистические пакеты — инструменты исследователя / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 76 – 78.

REFERENCES

1. Orlov A. I. Applied statistics. — Moscow: Ékzamen, 2006. — 671 p. [in Russian].
2. Orlov A. I. Stability in socio-economic models. — Moscow: Nauka, 1979. — 296 p. [in Russian].
3. Nalimov V. V. Theory of experiment. — Moscow: Nauka, 1971. — 208 p. [in Russian].
4. Ermakov S. M., Brodskii V. Z., Zhiglyavskii A. A., et al. Mathematical theory of design of experiments. — Moscow: Fizmatlit, 1983. — 392 p. [in Russian].
5. Bernshtein S. N. On an elementary property of the correlation coefficient / Zap. Khar'k. Matem. Tov. 1932. N 5. P 65 – 66 [in Russian]; Bernshtein S. N. Collected works. Vol. IV. Probability theory. Mathematical statistics. — Moscow: Nauka, 1964. P 233 – 234 [in Russian].
6. Kolmogorov A. N. To the question of the suitability of the predicted formulas found statistically / Zh. Geofiz. 1933. Vol. 3. P 78 – 82; Kolmogorov A. N. Theory of Probability and Mathematical Statistics. — Moscow: Nauka, 1986. P 161 – 167 [in Russian].
7. Orlov A. I. Methods for finding the most informative sets of characteristics in regression analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1995. Vol. 61. N 1. P 56 – 58 [in Russian].
8. Orlov A. I. The problem of multiple tests of statistical hypotheses / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1996. Vol. 62. N 5. P 51 – 54.
9. Serdobol'skii V. I., Orlov A. I. Statistical analysis with a large number of parameters / Software and algorithmic support of applied multidimensional statistical analysis. Abstracts of the III All-Union School-Seminar. — Moscow: TsÉMI AN SSSR, 1987. P 151 – 160.
10. Orlov A. I. Organizational-economic modeling: textbook. In 3 parts. Part 1. Non-numeric statistics. — Moscow: Izd. MGTU im. N. É. Bauman, 2009. — 542 p. [in Russian].
11. Orlov A. I. Statistical control of two alternative variables and a method for verifying their independence from a set of small samples / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2000. Vol. 66. N 1. P 58 – 62 [in Russian].
12. Loiko V. I., Lutsenko E. V., Orlov A. I. Modern approaches in scientometrics: monograph. — Krasnodar: KubGAU, 2017. — 532 p. <https://elibrary.ru/item.asp?id=29306423> [in Russian].
13. Orlov A. I. Statistical packages — researcher tools / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 5. P 76 – 78 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-73-78

УДК (UDC) 519.24

ИНТЕРВАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ В ЗАДАЧАХ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

© **Виталий Ильич Левин**

Пензенский государственный технологический университет, г. Пенза, Россия; e-mail: vilevin@mail.ru

Статья поступила 29 сентября 2017 г.

При моделировании технических, экономических, социальных систем часто возникает необходимость решения уравнений с интервально определенными параметрами (интервальных уравнений). Решение таких уравнений требует специальных методов, отличных от методов решения обычных, детерминированных уравнений. Предложен новый метод решения интервальных уравнений, основанный на аппарате интервальной математики. Цель работы — разработка полностью формализованного метода решения интервальных уравнений, базирующегося на упомянутом математическом аппарате. Метод заключается в использовании эквивалентных преобразований обеих частей интервального уравнения по законам интервальной математики, позволяющих перейти от интервального уравнения к обычным детерминированным уравнениям и их последующему решению известными методами. Показано, что разнообразные интервальные уравнения можно решить двумя различными методами: множественным и интервальным. Выявлены различия между этими двумя методами в понятии решения уравнения, в используемом математическом аппарате, в возможности точного решения, в мощности получаемого множества решений. Приведен пример решения двумя методами интервального уравнения, используемого при расчете зоны загрязнения опасным веществом. Предложен новый подход к решению интервальных уравнений, основанный на эквивалентном преобразовании уравнения по законам интервальной математики. Такое преобразование позволяет привести уравнение к детерминированному виду, что дает возможность решить его хорошо известными методами решения обычных (детерминированных) уравнений. Разработанный подход позволяет находить точное решение интервального уравнения (если оно существует) или его приближенное решение (если точного решения не существует).

Ключевые слова: интервал; интервальная функция; интервальное уравнение; множественный метод; интервальный метод.

INTERVAL EQUATIONS IN PROBLEMS OF DATA PROCESSING

© **Vitaliy I. Levin**

Penza State Technological University, Penza, Russia; e-mail: vilevin@mail.ru

Submitted September 29, 2017.

In the modeling of technical, economic, social systems, it is often necessary to solve equations with interval-specific parameters (interval equations). The solution of such equations requires special methods that differ from the methods for solving ordinary deterministic equations. A new method for solving interval equations based on the apparatus of interval mathematics is proposed. The aim of the study is to develop a completely formalized method for solving interval equations based on the mathematical apparatus thus mentioned. The method consists in using equivalent transformations of the both parts of the interval equation according to the laws of interval mathematics that allow one to move from the interval equation to the ordinary deterministic equations and their subsequent solution using known methods. It is shown that various interval equations can be solved using two different methods: multiple and interval methods. The differences between these two methods are revealed in the concept of solving the equation, in the mathematical apparatus thus used, in the possibility of exact solution, in the power of the resulting set of solutions. An example of solving the interval equation used in calculation of the contamination zone with a dangerous substance by two aforementioned methods is given. We develop a new approach to solving interval equations based on an equivalent transformation of the equation according to the laws of interval mathematics. Such a transformation allowed us to bring the equation to a deterministic form which makes it possible to solve it by well-known methods of solving ordinary (deterministic) equations. The developed approach provides the exact solution of the interval equation or its approximate solution (in the absence of exact solution).

Keywords: interval; interval function; interval equation; multiple method; interval method.

Современная наука и практика успешно решают задачи исследования систем с полностью определенными параметрами. Они формулируются как задачи расчета, анализа и синтеза различных функций с детерминированными параметрами, служащих характеристиками изучаемых систем. Но на практике чаще встречаются системы с не полностью определенными параметрами. Причины появления таких систем: естественная неопределенность реальных процессов, происходящих в системах; неточное задание параметров большинства систем из-за погрешности при их вычислении или измерении; изменение во времени параметров систем; необходимость совместного исследования семейств однотипных систем, имеющих сходные функции-характеристики и различающихся лишь значениями параметров этих функций. Исследование введенных неопределенных систем формулируется в виде задач расчета, анализа и синтеза различных функций с недетерминированными параметрами, служащих характеристиками данных систем. Эти задачи сложнее упомянутых выше детерминированных аналогов, которые решают при исследовании систем с детерминированными параметрами. Это связано с тем, что алгебра недетерминированных чисел всегда сложнее алгебры детерминированных чисел.

В данной работе рассмотрены задачи нахождения корней интервальных уравнений, которые отличаются от обычных (полностью определенных) тем, что их параметры — не полностью определенные и задаются в виде интервалов возможных значений. Интервальные уравнения встречаются на практике, например, в задачах оптимизации систем в условиях неопределенности, при нахождении критических точек характеристик и точек пересечения характеристик не полностью определенных (эмпирических) моделей и т. д.

Рассмотрим обычное (детерминированное) уравнение с одной переменной

$$f(\mathbf{P}, x) = 0. \quad (1)$$

Здесь f — некоторая детерминированная функция; x — детерминированная переменная; $\mathbf{P}$ — детерминированный вектор параметров вида

$$\mathbf{P} = (p, q, \dots, s). \quad (2)$$

Если заменить в уравнении (1) детерминированный вектор параметров $\mathbf{P}$ вектором параметров

$$\tilde{\mathbf{P}} = (\tilde{p}, \tilde{q}, \dots, \tilde{s}),$$

где $\tilde{p} = [p_1, p_2]$, $\tilde{q} = [q_1, q_2]$, ..., $\tilde{s} = [s_1, s_2]$ — интервальные параметры, то детерминированная функция f перейдет в соответствующую интер-

вальную функцию $\tilde{f} = [f_1, f_2]$, а вещественное число 0 — в соответствующее интервальное число $\tilde{0} = [0, 0]$. В результате детерминированное уравнение (1) перейдет в интервальное уравнение вида

$$\tilde{f}(\tilde{\mathbf{P}}, x) = \tilde{0}. \quad (3)$$

Изучим уравнение (3). Основная задача — нахождение корня (множества корней) уравнения (3), т. е. значений переменной x , которые обращают значение левой части уравнения в значение его правой части, т. е. в интервальный нуль $\tilde{0}$. Эта задача, в отличие от решения обычного уравнения, носит неоднозначный характер, поскольку пересечение интервальных кривых, определяющее корни интервального уравнения (3), может пониматься в различных смыслах. Этот эффект не возникает при пересечении обычных кривых, с которым связано решение обычного уравнения.

Хотя необходимость решения интервальных и других неточно определяемых (стохастических, нечетких и т. д.) уравнений возникает на практике [1 – 5] достаточно часто, систематическое изучение таких уравнений и методов их решения началось сравнительно недавно. По-видимому, первое упоминание об интервальных уравнениях и методах их решения появилось в книге [6]. В этой работе использован множественный подход, при котором интервальное уравнение (3) рассматривается как множество образующих его обычных уравнений (1), получаемых при варьировании их параметров $\mathbf{P}$ в границах заданных интервальных параметров $\tilde{\mathbf{P}}$. При этом множество решений интервального уравнения получается как множество решений образующих его обычных уравнений. Аналогичный подход используется в работе [7] для решения конкретного интервального уравнения, полученного в важной прикладной задаче расчета длины опасной зоны загрязнения поверхности токсичным веществом. Краткий обзор различных ситуаций, возникающих при решении практических задач с помощью указанного подхода, приведен в работе [8]. При этом рассматриваются ситуации, моделируемые уравнениями как с одним корнем, так и с двумя или несколькими корнями. Наконец, в работе [9] предложен чисто интервальный подход к решению интервальных уравнений вида (3), при котором такое уравнение рассматривается не как множество обычных уравнений вида (1), а как одно уравнение, имеющее интервальные параметры, а потому подчиняющееся законам интервальной математики. Использование этих законов позволяют совершать эквивалентные преобразования интервального уравнения, упрощая его и приводя к детерминированному виду, из ко-

торого непосредственно следует его решение. Таким образом, предложенные в литературе подходы к решению интервальных уравнений существенно различаются по определению того, что считать решением уравнения, и по используемому математическому аппарату. Кроме того, они различаются по своим возможностям в отыскании корней уравнений. В частности, чисто интервальный подход, в отличие от множественного подхода, не всегда обеспечивает существование точного решения интервального уравнения. Однако отсутствие точного решения такого уравнения является не недостатком интервального подхода, а следствием неопределенности задачи, выражающейся в задании параметров уравнения с точностью лишь до интервалов возможных значений [10, 11].

Множественный подход. Будем решать интервальное уравнение (3), используя множественный подход. Рассмотрим первый случай, когда последней операцией в левой части уравнения является сложение. Тогда уравнение (3) можно представить в виде

$$\tilde{f}_A(\tilde{\mathbf{P}}, x) + \tilde{f}_B(\tilde{\mathbf{P}}, x) = \tilde{0}, \quad (4)$$

где $\tilde{f}_A = [f_{A1}, f_{A2}]$, $\tilde{f}_B = [f_{B1}, f_{B2}]$ — новые по отношению к $\tilde{f}$ интервальные функции тех же переменных x и вектора параметров $\tilde{\mathbf{P}}$. Приняв $\tilde{f}_B = \tilde{f}_C$, уравнение (4) перепишем в виде

$$\tilde{f}_A(\tilde{\mathbf{P}}, x) = \tilde{f}_C(\tilde{\mathbf{P}}, x). \quad (5)$$

Поскольку интервальные функции в левой и правой частях уравнения (5) графически представляются в виде интервальных кривых, решение этого уравнения сводится к нахождению пересечения двух интервальных кривых, т. е. к определению множества Ω точек (области), принадлежащих обоим интервальным кривым. В этом, очевидно, и проявляется множественный подход к решению интервальных уравнений. При этом собственно решением интервального уравнения (5) является не само указанное выше множество Ω , а его проекция Ω_x на ось X .

Детали множественного алгоритма нахождения решения интервального уравнения покажем на примере решения уравнения с одним корнем.

Пример 1. Найти решение интервального уравнения $e^{-\tilde{\mathbf{P}}x} = \tilde{q}x$ с интервальными параметрами $\tilde{\mathbf{p}} = [p_1, p_2]$, $\tilde{q} = [q_1, q_2]$. Это уравнение используется при расчете длины опасной зоны загрязнения поверхности токсичным веществом. Интервальные кривые, представляющие функции левой и правой частей заданного уравнения, показаны на рис. 1. Здесь A — интервальная кривая $\tilde{y} = e^{-\tilde{\mathbf{P}}x}$, где $\tilde{\mathbf{p}} = [p_1, p_2]$; B — интервальная кривая $\tilde{y} = \tilde{q}x$, где $\tilde{q} = [q_1, q_2]$; A_1 — детерминиро-

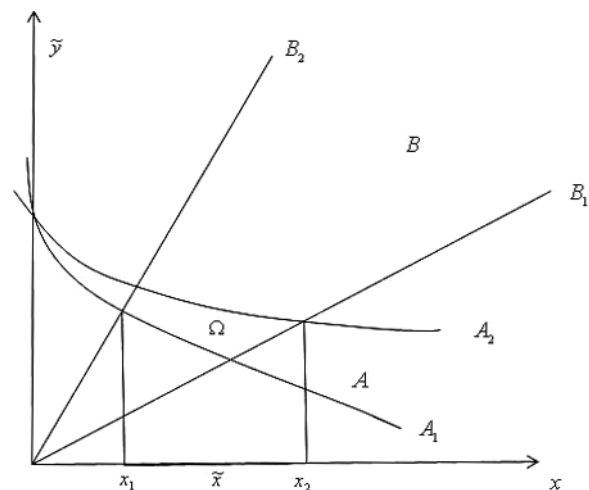


Рис. 1. Кривые, представляющие решение интервального уравнения множественным методом

ванная кривая $y = e^{-p_1x}$; A_2 — детерминированная кривая $y = e^{-p_2x}$; B_1 — детерминированная кривая $y = q_1x$; B_2 — детерминированная кривая $y = q_2x$; Ω — пересечение интервальных кривых A и B ; $x^* = [x_1, x_2]$ — проекция Ω на ось X — решение интервального уравнения $e^{-\tilde{\mathbf{P}}x} = \tilde{q}x$.

Из рис. 1 видно, что единственная область Ω , являющаяся общей частью обеих интервальных кривых, расположена между крайней левой (x_1) и крайней правой (x_2) точками. Поэтому проекция Ω_x области Ω на ось X , являющаяся искомым единственным решением уравнения, имеет вид интервала $\tilde{x} = [x_1, x_2]$. Причем левая граница x_1 этого решения есть точка пересечения кривых A_1 и B_2 , т. е. решение обычного детерминированного уравнения $e^{-p_2x} = q_2x$, а правая граница x_2 этого решения есть точка пересечения кривых A_2 и B_1 , т. е. решение обычного уравнения $e^{-p_1x} = q_1x$. Таким образом, для решения заданного интервального уравнения достаточно решить два указанных обычных уравнения.

Пусть, например, надо найти решение конкретного интервального уравнения $e^{-[0,5; 0,7]x} = [2, 3]x$. Тогда для определения левой границы решения x_1 следует решить детерминированное уравнение $e^{-0,7x} = 3x$, а для нахождения правой границы x_2 — детерминированное уравнение $e^{-0,5x} = 2x$. Решая эти уравнения численным методом, находим $x_1 = 0,275$, $x_2 = 0,408$. Отсюда решение заданного конкретного интервального уравнения получается в виде $\tilde{x} = [x_1, x_2] = [0,275; 0,408]$.

Если задано интервальное уравнение, имеющее два или более корней, оно решается путем последовательного вычисления этих корней с использованием алгоритма, примененного выше (см. пример 1).

Мы рассмотрели процедуру множественного подхода к решению интервального уравнения вида (3) в случае, когда последней операцией в левой части уравнения является сложение. Если последняя операция в левой части — умножение, уравнение (3) можно представить в виде

$$\tilde{f}_A(\tilde{\mathbf{P}}, x)\tilde{f}_B(\tilde{\mathbf{P}}, x) = \tilde{0} \quad (6)$$

с теми же функциями $f_A = (\circ)$, $f_B = (\circ)$, что и в формуле (4). Для решения уравнения (6) необходимо решить уравнения

$$\tilde{f}_A(\tilde{\mathbf{P}}, x) = \tilde{0} \text{ и } \tilde{f}_B(\tilde{\mathbf{P}}, x) = \tilde{0}, \quad (7)$$

в левых частях которых последней операцией является сложение. Благодаря этому уравнения (7) можно решить с помощью алгоритма, изложенного выше.

Интервальный подход. Решим интервальное уравнение (3), используя интервальный подход. Он основан на эквивалентных преобразованиях обеих частей интервального уравнения с помощью подходящих законов интервальной математики. В результате таких преобразований левую и правую части интервального уравнения приводят к явному виду интервала, а все интервальное уравнение — к явному интервальному виду

$$[f_1(\mathbf{P}_f, x), f_2(\mathbf{P}_f, x)] = [\varphi_1(\mathbf{P}_\varphi, x), \varphi_2(\mathbf{P}_\varphi, x)], \quad (8)$$

где $f_1, f_2, \varphi_1, \varphi_2$ — детерминированные функции переменной x ; $\mathbf{P}_f, \mathbf{P}_\varphi$ — векторы параметров вида (2). Из уравнения (8), приравняв нижние границы левого и правого интервалов, а также их верхние границы, получаем систему из двух обычных (детерминированных) уравнений, которая эквивалентна исходному интервальному уравнению (8):

$$\begin{cases} f_1(\mathbf{P}_f, x) = \varphi_1(\mathbf{P}_\varphi, x), \\ f_2(\mathbf{P}_f, x) = \varphi_2(\mathbf{P}_\varphi, x). \end{cases} \quad (9)$$

Таким образом, если существует решение x^* системы детерминированных уравнений (9), то оно является точным решением интервального уравнения (3). Если система (9) не имеет решения, но первое и второе ее уравнения имеют решения соответственно x'_1 и x'_2 , которые близки, то можно принять $x^* \approx x'_1$ или $x^* \approx x'_2$, или, что, очевидно, лучше $x^* \approx (x'_1 + x'_2)/2$ или даже $x^* = [x'_1, x'_2]$. В остальных случаях решения системы детерминированных уравнений (9), а значит, и решения интервального уравнения (3) не существует.

В эквивалентных преобразованиях обеих частей интервального уравнения (3) для приведения его к системе (9) используют следующие законы интервальной математики:

$$[a_1, a_2] + [b_1, b_2] = [a_1 + b_1, a_2 + b_2];$$

$$[a_1, a_2] - [b_1, b_2] = [a_1 - b_2, a_2 - b_1];$$

$$k[a_1, a_2] = \begin{cases} [ka_1, ka_2], & k > 0, \\ [ka_2, ka_1], & k < 0; \end{cases}$$

$$[a_1, a_2][b_1, b_2] = \left[\min_{i,j} (a_i b_j), \max_{i,j} (a_i b_j) \right];$$

$$\frac{[a_1, a_2]}{[b_1, b_2]} = [a_1, a_2] \left[\frac{1}{b_2}, \frac{1}{b_1} \right] = \left[\min_{i,j} \frac{a_i}{b_j}, \max_{i,j} \frac{a_i}{b_j} \right]. \quad (10)$$

Детали интервального алгоритма поиска решения интервального уравнения поясним, как и выше, на примере решения уравнения с одним корнем.

Пример 2. Найти решение интервального уравнения $e^{-\tilde{\mathbf{P}}x} = \tilde{q}x$ с интервальными параметрами $\tilde{\mathbf{p}} = [p_1, p_2]$, $\tilde{q} = [q_1, q_2]$. Решение данного уравнения множественным способом, с использованием графического представления интервальных кривых было показано выше (см. пример 1). Теперь применим интервальный метод. При этом необходимость графического представления кривых отпадает и процедура отыскания решения интервального уравнения упрощается. Алгоритм решения следующий.

Шаг 1. Приводим левую и правую части уравнения к явному виду интервала. Учитывая, что корень уравнения $x > 0$, а функция e^x — монотонно возрастающая, с помощью (10) найдем: правая часть $\tilde{q}x = [q_1, q_2]x = [q_1x, q_2x]$; левая часть

$$\begin{aligned} e^{-\tilde{\mathbf{P}}x} &= e^{-[p_1, p_2]x} = e^{-[p_1x, -p_2x]} = \\ &= e^{[-p_2x, -p_1x]} = [e^{-p_2x}, e^{-p_1x}]. \end{aligned}$$

Шаг 2. Представляем все уравнения в явном интервальном виде:

$$[e^{-p_2x}, e^{-p_1x}] = [q_1x, q_2x]. \quad (11)$$

Шаг 3. Переходим от интервального уравнения (11) к системе двух детерминированных уравнений, приравнявая нижние и верхние границы правого и левого интервалов в (11):

$$\begin{cases} e^{-p_2x} = q_1x, \\ e^{-p_1x} = q_2x. \end{cases} \quad (12)$$

Шаг 4. Решаем систему уравнений (12). Находим корни 1-го уравнения x'_1 и 2-го уравнения x'_2 . Если $x'_1 = x'_2$, то существует точное решение системы (12), которое равно $x^* = x'_1 = x'_2$. Оно же является решением заданного интервального уравнения. Если $x'_1 \neq x'_2$, то точное решение системы (12) и, соответственно, интервального уравнения не существует. Однако при $x'_1 \approx x'_2$ имеется приближенное решение x^* системы (12) и интервального уравнения: $x^* \approx x'_1$ или $x^* \approx x'_2$, или $x^* \approx (x'_1 + x'_2)/2$, или $x^* = [x'_1, x'_2]$, где $x'_1 = \min(x'_1, x'_2)$, $x'_2 = \max(x'_1, x'_2)$. При существен-

но различных x'_1 и x'_2 решения системы (12) и интервального уравнения не существует.

Найдем решение того же конкретного интервального уравнения, что и в *примере 1*: $e^{-[0,5; 0,7]x} = [2, 3]x$. В данном случае система (12) приобретает вид

$$\begin{cases} e^{-0,7x} = 2x, \\ e^{-0,5x} = 3x. \end{cases} \quad (13)$$

Решая 1-е и 2-е уравнения (13) численным методом, находим их решения в виде $x'_1 = 0,381$, $x'_2 = 0,289$. Здесь $x'_1 \neq x'_2$, так что точного решения системы (13) заданного интервального уравнения не существует. Однако можно считать, что $x'_1 \approx x'_2$ и потому существует приближенное их решение

$$\begin{aligned} x^* &\approx 0,381 \text{ или } x^* \approx 0,289, \\ \text{или } x^* &\approx (0,381 + 0,289)/2 = 0,335, \\ \text{или } x^* &= [0,289, 0,381]. \end{aligned} \quad (14)$$

Интервальные кривые, представляющие функции левой и правой частей рассмотренного в *примере 2* интервального уравнения, показаны на рис. 2, где A — интервальная кривая $\tilde{y} = e^{-\tilde{P}x}$, где $\tilde{P} = [p_1, p_2]$; B — интервальная кривая $\tilde{y} = \tilde{q}x$, где $\tilde{q} = [q_1, q_2]$; A_1 — детерминированная кривая $y = e^{-p_1x}$; A_2 — детерминированная кривая $y = e^{-p_2x}$; B_1 — детерминированная кривая $y = q_1x$; B_2 — детерминированная кривая $y = q_2x$; Θ — пересечение интервальных кривых A и B ; $x^* = [x_1^*, x_2^*]$ — проекция Θ на ось X — решение интервального уравнения $e^{-\tilde{P}x} = \tilde{q}x$.

Из рис. 2 видно, что единственная область Θ , которую следует считать общей частью обеих интервальных кривых, расположена между крайней правой (x_2^*) и крайней левой (x_1^*) точками. Поэтому проекция области Θ на ось X , являющаяся объединенным решением заданного интервального уравнения, имеет вид интервала $x^* = [x_1^*, x_2^*]$.

Левая x_1^* и правая x_2^* границы этого решения являются соответственно точками пересечения кривых A_2 и B_2 [решением 2-го уравнения (13)] и кривых A_1 и B_1 [решением 1-го уравнения (13)].

Сравнивая рис. 1 и 2, видим, что область Ω , обуславливающая множество решений рассмотренного интервального уравнения при множественном подходе, шире области Θ , определяющей множество решений этого уравнения при интервальном подходе. Это положение остается справедливым и для других интервальных уравнений. Оно может быть записано в виде $\Theta \subset \Omega$.

Решение интервальных уравнений с несколькими корнями и уравнений, в которых последняя операция не сложение, а умножение, с помощью

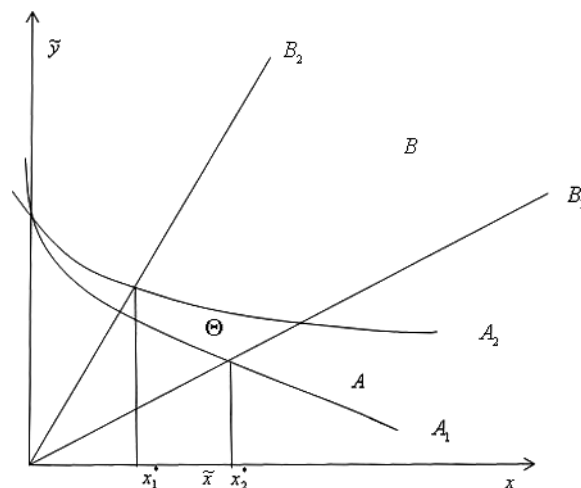


Рис. 2. Кривые, представляющие решение интервального уравнения интервальным методом

интервального подхода осуществляется так же, как при использовании множественного подхода.

Итак, показано (теоретически и на конкретных примерах), что решение возникающих на практике разнообразных интервальных уравнений возможно двумя различными способами, по крайней мере. Первый — множественный способ — рассматривает интервальное уравнение как множество образующих его обычных уравнений, полученных варьированием их параметров в границах интервальных параметров этого уравнения. При этом множество решений интервального уравнения получается как множество решений образующих его обычных уравнений. Второй — чисто интервальный способ — рассматривает интервальное уравнение не как множество обычных уравнений, а как одно уравнение, однако имеющее интервальные параметры, подчиняющиеся законам интервальной математики. Эквивалентное преобразование интервального уравнения по этим законам приводит его к виду детерминированного уравнения, решение которого можно получить известными методами. Предложенный в данной работе чисто интервальный способ решения интервального уравнения существенно отличается от известного ранее множественного способа. Отличие заключается в определении того, что считать решением интервального уравнения — при множественном подходе решением является множество всех точек пересечения интервальных функций в левой и правой частях уравнения, а при интервальном подходе — множество точек, в которых интервальные функции в левой и правой частях уравнения равны или приближенно равны. Другое отличие состоит в используемом математическом аппарате: при множественном подходе это тео-

рия множеств, при интервальном подходе — интервальная математика. Наконец, имеется отличие в возможности нахождения точного решения: при множественном подходе такое решение существует и может быть найдено всегда, при интервальном подходе — не всегда. Кроме того, множество получаемых с помощью интервального подхода решений интервального уравнения всегда уже множества решений, получаемых с помощью множественного подхода. Данная особенность интервального подхода связана с тем, что в нем учитывается только часть точек, геометрически относящихся к пересечению интервальных кривых левой и правой частей уравнения. Эта особенность свидетельствует об адекватности предложенного в статье интервального подхода, проявляющейся в том, что сокращение информации об уравнении (переход от детерминированного к интервальному уравнению) приводит к размыванию его решения (переходу от единственности решения ко множеству решений).

В журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» близкие проблемы интервальности обсуждались и ранее [12, 13].

Таким образом, предложен новый подход к решению интервальных уравнений, основанный на эквивалентном преобразовании уравнения по законам интервальной математики, в результате чего оно приводится к детерминированному виду и может быть решено хорошо известными методами для обычных (детерминированных) уравнений. Этот подход отличается от известного множественного подхода содержанием понятия «решение интервального уравнения» и полной формализацией процесса отыскания корней уравнения. Этот процесс строится на использовании аппарата интервальной математики, благодаря чему полностью исключает различные эвристические приемы, что существенно упрощает процесс решения уравнения. Важно отметить, что точные значения корней интервального уравнения при интервальном подходе могут существовать, а могут и не существовать. В первом случае эти значения можно найти, во втором случае — найти приближенные значения корней уравнения. Предложенный подход к решению интервальных уравнений имеет важное значение, позволяя решать разнообразные задачи, связанные с исследованием неточно известных характеристик систем в технике, экономике, социальной сфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. — М.: Высшая школа, 2005. — 575 с.
2. Заде Л. А. Понятие лингвистической переменной и его применение к принятию приближенных решений. — М.: Мир, 1976. — 165 с.
3. Алефельд Г., Херцбергер Ю. Введение в интервальные вычисления — М.: Мир, 1987. — 360 с.
4. Канторович Л. В. О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений / Сибирский математический журнал. 1962. Т. 3. № 5. С. 3 – 14.
5. Налимов В. В., Чернова Л. А. Теория эксперимента. — М.: Наука, 1971. — 320 с.
6. Вошинин А. П., Сотиров Г. Р. Оптимизация в условиях неопределенности. — М.: МЭИ; — София: Техника, 1989. — 226 с.
7. Gorsky V., Shvetzova-Shilovskaya T., Voschinin A. Risk assessment of Accident involving environmental high-toxicity substances / J. Hazard. Mater. 2000. N 78.
8. Вошинин А. П. Интервальный анализ данных: развитие и перспективы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 1. С. 118 – 126.
9. Левин В. И. Интервальная математика и исследование систем в условиях неопределенности. — Пенза: ПТИ, 1998. — 68 с.
10. Левин В. И. Методология оптимизация в условиях неопределенности методом детерминизации / Информационные технологии. 2014. № 5. С. 14 – 21.
11. Левин В. И. Метод моделирования поведения функций с помощью раздетерминизации / Радиоэлектроника, информатика, управление. 2017. № 1. С. 33 – 41.
12. Орлов А. И. Статистика интервальных данных (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 3. С. 61 – 69.
13. Скибицкий Н. В. Построение прямых и обратных статических характеристик объектов по интервальным данным / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 1. С. 87 – 98.
1. Ventsel' E. S. Probability theory. — Moscow: Vysshaya shkola, 2005. — 575 p. [in Russian].
2. Zade L. A. The Concept of a Linguistic Variable and its Application to Approximate Reasoning. — Moscow: Mir, 1976. — 165 p. [Russian translation].
3. Alefeld G., Herzberger J. Introduction to Interval Computation. — NY.: Acad. Press, 1983. — 352 p.
4. Kantorovich L. V. On some new approaches to computational methods and processing of observations / Sib. Matem. Zh. 1962. Vol. 3. N 5. P 3 – 14 [in Russian].
5. Nalimov V. V., Chernova L. A. The theory of experiment. — Moscow: Nauka, 1971. — 320 p. [in Russian].
6. Voshchinin A. P., Sotirov G. R. Optimization in conditions of uncertainty. — Moscow: MEI; — Sofia: Tekhnika, 1989. — 226 p. [in Russian].
7. Gorsky V., Shvetzova-Shilovskaya T., Voschinin A. Risk assessment of Accident involving environmental high-toxicity substances / J. Hazard. Mater. 2000. N 78.
8. Voshchinin A. P. Interval analysis of data: development and prospects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2002. Vol. 68. N 1. P. 118 – 126 [in Russian].
9. Levin V. I. Interval mathematics and systems research in conditions of uncertainty. — Penza: PTI, 1998. — 68 p. [in Russian].
10. Levin V. I. Methodology optimization in conditions of uncertainty by the method of determination / Inform. Tekhnol. 2014. N 5. P. 14 – 21 [in Russian].
11. Levin V. I. A method for modeling the behavior of functions with the aid of a partition function / Radioelektr. Inform. Upravl. 2017. N 1. P. 33 – 41 [in Russian].
12. Orlov A. I. Statistics of interval data (generalizing article) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 3. P. 61 – 69 [in Russian].
13. Skibitskii N. V. Construction of direct and inverse static characteristics of objects by interval data / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part 1. P. 87 – 98 [in Russian].