

*Л. В. Беляева, Т. П. Литвиненко, А. С. Коршенко
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Исследование стабильности метрологических характеристик стандартных образцов открытой пористости при продлении их срока действия

На протяжении многих лет для контроля качества выпускаемой продукции в огнеупорном производстве применяются стандартные образцы открытой пористости. Они нашли широкое применение для градуировки и аттестации оборудования, контроля правильности результатов измерений, измерения свойств веществ и материалов методами сравнения.

Для обеспечения единства измерений физических, физико-химических свойств огнеупорных изделий и материалов в 1994—1995 гг. нашим институтом был разработан и изготовлен стандартный образец (СО), обладающий одним из основных показателей свойств огнеупоров — пористостью. Разработка СО осуществлялась в соответствии с ГОСТ 8.315 [1]. В качестве материала для создания СО был выбран Al_2O_3 . Это высокоогнеупорный окисел с температурой плавления $2050^\circ C$, обладающий высокой химической стойкостью к действию как кислот, так и основных шлаков, металла, стекла. Спеченный глинозем (корунд) обладает более высокими физико-механическими, химическими и другими свойствами, не гигроскопичен и удаление несвязанной воды после проведения испытаний не вызывает трудностей. Гидратные же оболочки, образовавшиеся в мельчайших порах, удаляются при высушивании образцов при $500^\circ C$. Микроструктура обожженных корундовых изделий обладает стабильностью, что является необходимым условием для обеспечения постоянства воспроизводимости значений пористости СО при использовании их длительное время. Все вышеизложенное предопределило выбор материала для изготовления СО. Образцы изготавливались в виде цилиндров четырех типов: тип 101 — объемом $20\text{--}35\text{ см}^3$, пористостью $1\text{--}5\%$; тип 102 — объемом $70\text{--}100\text{ см}^3$, пористостью $1\text{--}5\%$; тип 201 — объемом $20\text{--}35\text{ см}^3$, пористостью $15\text{--}25\%$; тип 202 — объемом $70\text{--}100\text{ см}^3$, пористостью $15\text{--}25\%$.

Разработанные СО открытой пористости были утверждены как государственные и внесены в Госреестр Украины 21.06.1995 г. соответственно с номерами ДСЗУ 173.1-95 (ГСО 2518-83) МСО 0513:2002, ДСЗУ 173.2-95 (ГСО 2519-83) МСО 0514:2002, ДСЗУ 173.3-95 (ГСО 2520-83) МСО 0515:2002, ДСЗУ 173.4-95 (ГСО 2521-83) МСО 0516:2002. Решением 9-го заседания Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9-96) СО открытой пористости приняты в качестве межгосударственных СО.

В настоящее время применение межгосударственных СО открытой пористости остается востребованным. Они используются для контроля правильности результатов измерений, выполняемых по ГОСТ 2409—95 [2] на 20 предприятиях Украины и 4 предприятиях России.

В связи с истечением срока действия сертификатов утверждения СО в 2012 году институтом была проведена работа, целью которой являются исследования метрологических характеристик стандартных образцов (свойств) пористости после их шестнадцатилетнего использования и прогнозирование дальнейшего срока годности СО [3]. Для подтверждения фактической стабильности метрологических характеристик СО пористости и прогнозирования дальнейшего их срока действия проведены исследования по методике оценивания характеристики стабильности с учетом рекомендаций МИ 1952-88 [4]. Характеристика стабильности СО выражается в виде срока годности экземпляра СО, в течение которого его метрологические характеристики не выйдут за установленные пределы.

При исследовании для расчетов были взяты результаты воспроизведения значений аттестованных характеристик пористости (%) четырех СО пористости нашего института за 16 лет пользования (табл. 1).

Согласно вышеуказанной методике проведена обработка результатов при прогнозировании срока годности каждого типа экземпляра СО. В статье приведены расчеты стабильности СО пористости типа корунд 102-11 и определение его срока годности. Для оценки характеристики ошибки нестабильности за период $\tau = 16$ лет было получено 9 результатов определения (N) значений аттестованных характеристик пористости, (%) X_n через равные промежутки времени — 2 года.

Погрешность нестабильности d_n в n -й момент времени оценивалась разностью:

Результаты исследований СО пористости

Тип, № ДСЗУ	Значение аттестованных характеристик пористости, %, по годам								
	1995	1997	1999	2001	2003	2005	2007	2009	2011
101-23	3,10	3,19	3,14	3,31	3,23	3,23	3,25	3,25	3,28
	3,19	3,28	3,19	3,20	3,23	3,23	3,24	3,23	3,26
	3,28	3,16	3,15	3,19	3,23	3,23	3,23	3,24	3,28
	3,28	3,23	3,15	3,20	3,23	3,23	3,28	3,25	3,28
	3,16	3,24	3,15	3,20	3,23	3,23	3,23	3,25	3,26
Сред.	3,20	3,22	3,16	3,22	3,23	3,23	3,25	3,24	3,27
102-11	2,99	3,01	2,99	3,21	3,11	3,29	3,45	3,44	3,09
	2,98	3,10	2,94	3,23	3,12	3,03	3,28	3,18	3,14
	2,99	3,12	2,96	3,23	3,12	3,12	3,18	3,16	3,18
	3,01	3,03	2,98	3,20	3,12	3,09	3,20	3,20	3,10
	3,10	3,07	2,98	3,23	3,11	3,26	3,26	3,20	3,09
Сред. X_n	3,01	3,07	2,97	3,22	3,12	3,16	3,27	3,24	3,12
201-33	21,46	21,46	21,40	21,60	21,39	21,39	21,45	21,43	21,40
	21,38	21,38	21,39	21,50	21,39	21,39	21,37	21,41	21,41
	21,38	21,38	21,40	21,43	21,38	21,44	21,40	21,41	21,40
	21,39	21,39	21,54	21,43	21,39	21,44	21,39	21,42	21,40
	21,33	21,33	21,56	21,42	21,39	21,41	21,40	21,42	21,42
Сред.	21,39	21,39	21,46	21,48	21,39	21,41	21,40	21,42	21,41
202-25	17,51	17,53	17,51	17,52	17,52	17,52	17,54	17,53	17,51
	17,51	17,54	17,51	17,50	17,51	17,54	17,53	17,52	17,50
	17,53	17,52	17,53	17,53	17,51	17,53	17,50	17,54	17,52
	17,52	17,52	17,54	17,53	17,52	17,54	17,54	17,52	17,51
	17,51	17,51	17,53	17,52	17,52	17,52	17,50	17,52	17,51
Сред.	17,52	17,52	17,52	17,52	17,52	17,53	17,52	17,53	17,51

$$d_n = X_n - X_{0n}, \quad (1)$$

где X_n — текущий результат измерения значения аттестуемого образца в n -й момент времени; X_{0n} — первоначальное аттестованное значение образца (по паспорту), $X_{0n} = 3,01$.

В связи с тем, что для исследования стабильности СО применялась стандартизированная методика выполнения измерений: ГОСТ 2409—95 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения» [2], X_{0n} принимается постоянным для всех n и оценивается как результат измерений аттестуемой характеристики, полученной по применяемой методике в начальный момент исследования.

Для прогнозирования срока годности было сделано 9 расчетов разности d_n по формуле (1) через равные промежутки

времени, которые составили 2 года. С целью снижения влияния величины случайной составляющей погрешности результатов измерений проводили экспоненциальное сглаживание полученных значений d_n по формуле:

$$U_n = \alpha d_n + (1 - \alpha)U_{n-1}. \quad (2)$$

Начальные значения d_0 и U_0 принимают равными 0.

Коэффициент α выбираем в зависимости от отношения $\sigma(\Delta)/\Delta_A$, где Δ_A — погрешность аттестованного значения СО (паспорт на СО тип корунд 102-11), $\Delta_A = 0,25$; $\sigma(\Delta)$ — среднее квадратичное отклонение случайной составляющей погрешности результата, которое рассчитывалось по результатам определений X_{0n} в соответствии с ДСТУ ГОСТ 8.207:2008 [5] и составило $\sigma(\Delta) = 0,17$, при котором выполняется согласно Методике [4] соотношение $\sigma(\Delta) \leq 2\Delta_A$. Тогда $\sigma(\Delta)/\Delta_A = 0,17/0,25 = 0,68$. Зная соотношение $\sigma(\Delta)/\Delta_A$, из табл. 1 Методики [4] определили значение коэффициента α для экспоненциального сглаживания, равное 0,3. По формуле (2) рассчитываем U_n и заносим в табл. 2. Далее сравнивали последнее значение U_{n-1} с допустимым значением погрешности нестабильности Δ_T . Значение $|U_{n-1}|$ не должно превышать Δ_T , то есть для U_{n-1} должно выполняться неравенство:

$$|U_{n-1}| \leq \Delta_T, \quad (3)$$

где $\Delta_T = \frac{2}{3}\Delta_A$ при равномерном законе распределения погрешности. В нашем случае при $\Delta_T = 0,17$ и $U_{n-1} = 0,154$ выполняется неравенство (3).

Таблица 2

Обработка расчетов по стабильности СО пористости типа корунд 102-11

№ определения		X_n	Значения разности d_n	αd_n	$(1 - \alpha)U_{n-1}$	U_n
n	год					
0	1995	3,01	0,000	0,000	0,00	0,000
1	1997	3,07	0,060	0,018	0,00	0,018
2	1999	2,97	-0,040	-0,012	0,013	0,001
3	2001	3,22	0,210	0,063	0,000	0,063
4	2003	3,12	0,110	0,033	0,044	0,077
5	2005	3,16	0,150	0,045	0,054	0,099
6	2007	3,27	0,260	0,078	0,069	0,147
7	2009	3,24	0,230	0,069	0,103	0,172
8	2011	3,12	0,110	0,033	0,121	0,154

Для прогнозирования значений погрешности нестабильности $U(T)$ использовали при монотонном ее изменении формулу:

$$U(T) = a + bT \frac{\tau}{N-1}, \quad (4)$$

где T — прогнозируемый срок годности СО.

Коэффициенты a и b в формуле (3) определяли по рассчитанным U_n методом наименьших квадратов по следующим формулам:

$$b = \frac{6 \left(\sum_{n=0}^{N-1} nU_n - \bar{U}(N-1)N \right)}{N(N-1)(2N-1)} = \frac{6 \cdot (4,326 - 0,081(9-1) \cdot 9)}{9 \cdot (9-1)(9-1)} = -0,007455, \quad (5)$$

$$a = \bar{U} - \frac{N-1}{2} \cdot b = 0,081 - \frac{9-1}{2} \cdot (-0,007455) = 0,1111, \quad (6)$$

где $\sum_{n=0}^{N-1} nU_n = 4,326$ (по результатам, которые внесены в 7-й столбец).

\bar{U} — среднее значение сглаженных значений U_n , определяется по формуле:

$$\bar{U} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=0}^{N-1} U_n = \frac{0,731}{9} = 0,081. \quad (7)$$

Учитывая, что прогнозируемое значение погрешности $U(T)$ не должно превышать допустимое значение погрешности Δ_T , срок годности экземпляра СО T (лет) определяли из неравенства:

$$\left| a + b \cdot \frac{\tau}{N-1} \cdot T \right| \leq \Delta_T$$

$$\Delta_T = \frac{2}{3} \cdot \Delta_A = \frac{2}{3} \cdot 0,25 = 0,17, \quad (8)$$

$$\frac{\tau}{N-1} T = \left| \frac{(\Delta_T + a)(N-1)}{b\tau} \right| = \left| \frac{(0,17 + 0,1111)(9-1)}{0,007455 \cdot 16} \right| = 18,9. \quad (9)$$

Срок годности образца типа 102-11 еще составит 18,9 лет.

Аналогичный расчет был выполнен по исследованию и прогнозированию срока стабильности СО свойства пористости для остальных образцов:

— тип 101-23 — объемом 20—35 см³, пористостью 1—5 % — 66,4 лет;

— тип 201-33 — объемом 20—35 см³, пористостью 15—25 % — 27,7 лет,

— тип 202-25 — объемом 70—100 см³, пористостью 15—25) % — 50,8 лет.

Таким образом, проведены исследования значений метрологических характеристик стандартных образцов свойств открытой пористости, обработаны и обобщены результаты, которые получены в нашем институте на протяжении 16 лет. Выполнены расчеты погрешности нестабильности метрологических характеристик стандартных образцов пористости и определен срок годности четырех стандартных образцов.

Полученные результаты прогнозирования срока годности СО подтверждены Главным центром государственной службы стандартных образцов Украины. На основании положительных результатов метрологической экспертизы документации, приказом Министерства экономического развития и торговли Украины от 29.08. 2012 № 949 (протокол НТК по метрологии Минэкономразвития Украины от 16.05.2012 № 2-2012) были выданы «Сертификаты затверждения типу державного стандартного зразка України (ДСЗУ)» на 4 типа СО, срок действия которых установлен до 31.08.2017 года.

Библиографический список

1. ГСОЕИ Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения: ГОСТ 8.315—97. — К. : Госстандарт Украины, 1999. — 19 с. — (Межгосударственный стандарт).

2. МС ОГНЕУПОРЫ. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения: ГОСТ 2409—95. — М. : Госстандарт России, 1996. — 8 с. — (Межгосударственный стандарт).

3. Рекомендации. ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей: МИ 2083-90. — М. : Госстандарт России, 1990. — 12 с.

4. Рекомендация ГСИ. Стабильность стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика оценки: МИ-1952-88. — М. : ВНИИМСО, 1988. — 15 с.

5. ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями, методы обработки результатов наблюдений: ДСТУ ГОСТ 8.207:2008. — К. : Госпотребстандарт Украины, 2008. — 9 с. — (Межгосударственный стандарт).

Рецензент к. т. н. Варганов В. В.