

*Канд. техн. наук В. В. Мартиненко,
канд. техн. наук В. В. Варганов,
Н. М. Кончинко, О. О. Бондаренко
(ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
м. Харків, Україна)*

Дослідження стабільності метрологічних характеристик стандартних зразків складу динасу ДСЗУ 083.1-96 та шамоту ДСЗУ 083.2-96 і прогнозування терміну їх придатності

Вступ

Згідно з Програмою створення державних стандартних зразків України (ДСЗУ) на 1994—1997 рр., що була затверджена Держстандартом України 09.03.94 р., ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» розробив в 1995 році стандартний зразок складу динасу (виготовлено 35 кг) та стандартний зразок складу шамоту (виготовлено 35 кг), які були затверджені як державні і внесені до Держреєстру України 24.01.96 р. відповідно за номерами ДСЗУ 083.1-96 та ДСЗУ 083.2-96. Матеріал стандартного зразку складу динасу було одержано шляхом випалу за 1350—1430 °С, а стандартного зразку складу шамоту — за 1300—1450 °С. Внаслідок цього динас і шамот являють собою стабільні матеріали, які не мають летючих та водних сполук, хімічно стійкі до дії луг та кислот, крім фтористоводневої. Зберігання у закритій тарі допомагає забезпечити стабільність хімічного складу стандартних зразків. Цими зразками упродовж майже 20 років користуються вогнетривкі підприємства та ряд організацій України, у тому числі і ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», при контролі точності результатів вимірювань, градуюванні, атестації і повірці засобів вимірювань і атестації методик виконання вимірювань. На протязі дії свідоцтв на ці стандартні зразки (перше свідоцтво діяло по 2006 рік, друге — по 2015 рік) було реалізовано близько 6 кг зразку динасу та 12 кг зразку шамоту. На теперішній час інститут має 29 кг стандартного зразку динасу та 23 кг стандартного зразку шамоту, що може гарантовано забезпечити потреби України мінімум на 10 наступних років.

Згідно з ГОСТ 8.315—97 по закінченні терміну дії сертифікату (свідоцтва) про затвердження типу стандартного зразка (СЗ) розробник, що зацікавлений в продовженні його випуску, подає заявку — обґрунтування на подовження терміну дії сертифікату. Цю заявку спочатку розглядає головний орган державної служби стандартних зразків України — Національний науковий центр «Інститут метрології» і в разі позитивного висновку за результатами розглядання матеріалів головний орган подає в національний орган з метрології — Держспоживстандарт України проект рішення про подовження сертифікату.

Дану роботу присвячено дослідженню метрологічних характеристик стандартних зразків складу динасу та шамоту і обґрунтуванню прогнозованого терміну їх придатності для обґрунтування подовження терміну дії їх сертифікатів.

Вибір вихідних умов і методики проведення дослідження та прогнозування стабільності матеріалу стандартних зразків складу динасу та шамоту

Дослідження з прогнозування терміну придатності СЗ складу динасу проводили за оцінкою стабільності атестованих значень масових часток SiO_2 і Fe_2O_3 за результатами спеціально здійсненого періодичного контролю атестованих характеристик СЗ з наступним обробленням результатів, отриманих (способом експонентного згладжування) протягом 2010—2015 років у двох лабораторіях, що визначають склад динасу і брали участь в атестаційному аналізі цього СЗ:

— ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО»;

— ПАТ «Красноармійський динасовий завод».

При виборі компонентів, за якими здійснено дослідження стабільності матеріалу СЗ динасу, виходили з того, що оксид кремнію (IV) є основним компонентом, а оксид заліза (III) — найменший за вмістом домішковий компонент, на якому може найбільше позначитися нестабільність атестованої характеристики. Крім того, практично у всій нормативній документації на кварцити та динасові вогнетриви закладений обов'язковий контроль вмісту оксидів кремнію (IV) та заліза (III) і по визначенню цих компонентів у нашому інституті і на інших підприємствах є найбільше архівних даних.

Вважаємо, що якщо в стандартному зразку динасу будуть стабільними атестовані значення масових часток SiO_2 і Fe_2O_3 , то

будуть стабільними і дві інші характеристики — масові частки CaO і Al₂O₃.

Дослідження з прогнозування терміну придатності СЗ складу шамоту провадили за оцінкою стабільності атестованих значень масових часток Al₂O₃ і Fe₂O₃ за результатами спеціально здійсненого періодичного контролю атестованих характеристик СЗ з наступним обробленням результатів, отриманих (способом експонентного згладжування) протягом 2010—2015 років у трьох лабораторіях, що визначають склад шамоту і брали участь у атестаційному аналізі цього СЗ:

— ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО»;

— ПАТ «ВЕЛИКОАНАДОЛЬСЬКИЙ ВОГНЕТРИВКИЙ КОМБІНАТ»;

— ПАТ «Часівоярський вогнетривкий комбінат».

При виборі компонентів, за якими здійснено дослідження стабільності матеріалу СЗ шамоту, виходили з того, що практично у всій нормативній документації на шамотні вогнетриви закладений обов'язковий контроль вмісту оксидів алюмінію та заліза і по визначенню цих компонентів у нашому інституті і на інших підприємствах є найбільше архівних даних. Вважаємо, що якщо в стандартному зразку шамоту будуть стабільними атестовані значення масових часток Al₂O₃ і Fe₂O₃, то будуть стабільними й інші характеристики — масові частки CaO, MgO, SiO₂, TiO₂.

Для підтвердження подальшої фактичної стабільності метрологічних характеристик стандартних зразків складу динасу та шамоту і прогнозування подальшого терміну їх придатності були проведені дослідження за методикою, яка була розроблена з урахуванням рекомендацій МИ 2838-2003 [1].

Експериментальна частина

Методика передбачає експонентне згладжування результатів вимірювань, виконаних при дослідженні стабільності матеріалу СЗ протягом періоду часу, що має становити не менше половини передбачуваного терміну придатності екземпляру СЗ. Упродовж усього цього періоду результати треба отримувати виключно через рівні проміжки часу.

При плануванні досліджень стабільності матеріалу СЗ динасу методом експонентного згладжування виходили з того, що матеріал СЗ стабільний, і було взято результати відтворення значень атестованих характеристик SiO₂ і Fe₂O₃ ДСЗУ 083.1-96

за останні п'ять років (60 місяців) перед закінченням терміну придатності СЗ за свідоцтвом.

Для оцінки характеристики похибки нестабільності за період дослідження $\tau = 5$ років (60 місяців) було одержано 121 результат вимірювання (N) значень атестованої характеристики X_n через рівні проміжки часу:

$$\frac{\tau}{N-1} = \frac{60 \text{ міс.}}{121-1} = 0,5 \text{ міс.}$$

Похибка нестабільності в n -й момент часу оцінювалася різницею:

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

де X_n — поточний результат вимірювання значення атестованого компоненту в n -й момент часу; X_{0n} — атестоване значення компоненту (за свідоцтвом про атестацію СЗ складу динасу).

У зв'язку з тим, що для дослідження стабільності СЗ застосовувалися стандартизовані методики виконання вимірювань: ДСТУ 3305.3-96 (ГОСТ 2642.3—97) «Матеріали і вироби вогнетривкі. Методи визначення оксиду кремнію» і ДСТУ 3305.5-96 (ГОСТ 2642.5—97) «Матеріали і вироби вогнетривкі. Методи визначення оксиду заліза», X_{0n} приймається сталим для всіх n і оцінюється як результат вимірювань атестованої характеристики, що одержана за застосованою методикою в початковий момент дослідження.

Для прогнозування терміну придатності упродовж 60 місяців було зроблено 120 вимірювань різниці d_n за формулою (1) через рівні проміжки часу, що склали 0,5 місяця.

Число вимірювань n_{\min} визначали в залежності від співвідношення

$$\frac{\sigma(\Delta)}{\Delta_A},$$

де: Δ_A — похибка атестованого значення СЗ (Свідоцтво про атестацію СЗ складу динасу), $\sigma(\Delta)$ — середнє квадратичне відхилення (СКВ), що визначається за формулою:

$$d_2 = 2,3\sigma(\Delta) \text{ (за [2])}. \quad (2)$$

Прогнозування терміну придатності екземпляру СЗ складу динасу розглянемо на прикладі прогнозування терміну придатності СЗ за вмістом оксиду кремнію (IV).

$\Delta_A = 0,1$ (за Свідоцтвом про атестацію СЗ складу динасу).

$d_2 = 0,6$ (береться із ДСТУ 3305.3-96 (ГОСТ 2642.3—97)).

Із формули (2) визначається $\sigma(\Delta)$:

$$\sigma(\Delta) = \frac{d_2}{2,3} = \frac{0,6}{2,3} = 0,26; \quad \frac{\sigma(\Delta)}{\Delta_A} = \frac{0,26}{0,1} = 2,6.$$

Число вимірювань n_{\min} дорівнює не менше 68. Знаючи співвідношення $\frac{\sigma(\Delta)}{\Delta_A}$, визначили α , яке дорівнює 0,1.

$$X_{0n} = 93,9.$$

При обробленні результатів враховувалися результати відтворення значень масової частки оксиду кремнію (IV) хіміко-аналітичним підрозділом ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» та хіміко-аналітичним підрозділом ПАТ «Красноармійський динасовий завод».

На основі отриманих даних розраховували відповідне значення згладженого значення результатів вимірювання U_n за формулою (3).

$$U_n = \alpha d_n + (1 - \alpha)U_{n-1}. \quad (3)$$

Для прогнозування значень похибки нестабільності $U(t)$ використовували при монотонній її зміні формулу:

$$U(t) = a + bt \frac{\tau}{N-1}. \quad (4)$$

Коефіцієнти a і b в формулі (4) визначали за експериментальними результатами U_n методом найменших квадратів за формулами:

$$\sum_{n=0}^{N-1} nU_n = 389,62;$$

$$b = \frac{6 \left(\sum_{n=0}^{N-1} nU_n - \bar{U}(N-1)N \right)}{N(N-1)(2N-1)} = -0,0005377; \quad (5)$$

$$a = \bar{U} - \frac{N-1}{2} \cdot b = 0,080692; \quad (6)$$

$$\text{де } \bar{U} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=0}^{N-1} U_n = \frac{5,86}{121} = 0,04843.$$

Термін придатності екземпляра СЗ (T) визначається з нерівності:

$$\left| a + b \cdot \frac{\tau}{N-1} \cdot T \right| \leq \Delta_T; \quad (7)$$

$$\Delta_T = \frac{2}{3} \cdot \Delta_A = \frac{2}{3} \cdot 0,1 = 0,07; \quad \frac{\tau}{N-1} = \frac{60 \text{ міс.}}{121-1} = 0,5 \text{ міс.}$$

Розраховане з результатів досліджень стабільності по оксиду кремнію (IV) значення очікуваного терміну придатності СЗ динасу складає:

$$T = \frac{(0,07 + 0,080692)(121-1)}{0,0005377 \cdot 60} = 560,51 \text{ міс.} = 46,7 \text{ року.}$$

Оброблення результатів при прогнозуванні терміну придатності екземпляру СЗ складу динасу по оксиду заліза (III) проводили аналогічно до визначення терміну придатності СЗ за вмістом оксиду кремнію (IV). За нашими розрахунками термін придатності екземпляра СЗ по оксиду заліза (III) склав

$$T = \frac{(0,007 + 0,01385)(121-1)}{0,000104 \cdot 60} = 400,96 \text{ міс.} = 33,41 \text{ року.}$$

За остаточний результат прогнозованого терміну придатності СЗ складу динасу приймається найменше значення по найменш стабільному компоненту, а саме ~ 30 років (з дати випуску партії).

Експериментальні дослідження та прогнозування стабільності СЗ складу шамоту ми проводили так само, як і експериментальні дослідження та прогнозування стабільності СЗ складу динасу — методом експоненційного згладжування.

Для оцінки характеристики похибки нестабільності за період дослідження $\tau = 5$ років (60 місяців) було одержано 121 результат вимірювання (N) значень атестованої характеристики X_n через рівні проміжки часу у ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» і ПАТ «ВЕЛИКОАНАДОЛЬСЬКИЙ ВОГНЕТРИВКІЙ КОМБІНАТ», ПАТ «Часівоярський вогнетривкий комбінат».

У зв'язку з тим, що для дослідження стабільності СЗ застосовувалися стандартизовані методики виконання вимірювань: ДСТУ 3305.4-96 (ГОСТ 2642.4—97) «Матеріали і вироби вогнетривкі. Методи визначення оксиду алюмінію» і ДСТУ 3305.5-96 (ГОСТ 2642.5—97) «Матеріали і вироби вогнетривкі. Методи визначення оксиду заліза», X_{0n} приймається сталим для всіх n і оцінюється як результат вимірювань атестованої характеристики, що одержана за застосованою методикою в початковий момент дослідження.

Методика прогнозування терміну придатності стабільності СЗ складу шамоту абсолютно аналогічна методиці прогнозування терміну придатності стабільності СЗ складу динасу, тому приводимо тільки отримані нами значення стабільності СЗ шамоту.

Розраховане з результатів досліджень стабільності по оксиду алюмінію значення очікуваного терміну придатності СЗ шамоту складає:

$$T = \frac{(0,053 + 0,070104)(121 - 1)}{0,0004949 \cdot 60} = 497,49 \text{ міс.} = 41,46 \text{ року.}$$

Розраховане з результатів досліджень стабільності за оксидом заліза (III) значення очікуваного терміну придатності СЗ шамоту складає:

$$T = \frac{(0,02 + 0,003387)(121 - 1)}{0,0001278 \cdot 60} = 365,99 \text{ міс.} = 30,50 \text{ року.}$$

За остаточний результат прогнозованого терміну придатності СЗ складу шамоту приймається найменше значення по найменш стабільному компоненту, а саме ~ 30 років (з дати випуску парії).

Висновки

У зв'язку з закінченням у листопаді 2015 року терміну дії свідоцтв на державні стандартні зразки складу динасу ДСЗУ 083.1-96 та шамоту ДСЗУ 083.2-96 проведено експериментальні дослідження з визначення стабільності метрологічних характеристик матеріалу цих стандартних зразків.

Зібрано і узагальнено результати, які одержані в хіміко-аналітичних підрозділах ПАТ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», ПАТ «Красноармійський динасовий завод»; ПАТ «ВЕЛИКОАНАДОЛЬСЬКИЙ ВОГНЕТРИВКІЙ КОМБІНАТ», ПАТ «Часівоярський вогнетривкий комбінат» упродовж останніх 5 років.

Виконано розрахунки похибки нестабільності метрологічних характеристик стандартних зразків методом експонентного згладжування.

У результаті проведення досліджень з'ясовано, що термін придатності державних стандартних зразків складу динасу та шамоту може бути встановлений 30 років (з дати випуску партії), тобто подовжений не менш, ніж на 10 років після закінчення попереднього терміну придатності матеріалу цих СЗ.

Бібліографічний список

1. Рекомендация. ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие требования к программам и методикам аттестации. ФГУП «УНИИМ»: МИ 2838-2003. — Екатеринбург : ФГУП «УНИИМ», 2003. — 14 с.

2. Нормы погрешности количественного химического анализа материалов черной металлургии: СОУ-Н МПП 77.080-012:2004. — К. : Минпромполитики Украины, 2004. — 42 с.

Рецензент канд. техн. наук Костирко І. Ю.