

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА СТЕКЛОВИДНЫХ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ

Ф.Н. Карачевцев, ассистент, В.А. Кутвицкий, профессор,

**О.В. Сорокина, доцент*

кафедра Стандартизации и сертификации

**кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В.Ломоносова*

Вданной работе проведена статистическая оптимизация процесса синтеза висмутатноборатных образцов сравнения (ОС). Установлены оптимальные параметры процесса синтеза образцов сравнения.

Ключевые слова: факторный анализ, регрессионный анализ, статистическая оптимизация, образцы сравнения

Введение

Описанные в литературе [1] факторные эксперименты могут быть эффективно применены, не только при оптимизации проведения химического анализа, но и при установлении зависимостей характеристик продукции (содержание примесей, однородности материала, механическая прочность) и технологического процесса (выход целевого продукта, конверсия сырья) от значения параметров и условий проведения технологического процесса. Эффективность метода анализа или технологического процесса часто определяется взаимодействием многих переменных. Последние должны быть отрегулированы таким образом, чтобы был достигнут наилучший возможный результат анализа, например максимальный сигнал или минимальная случайная ошибка, либо наилучшая характеристика продукции, например минимальное содержание примесей. Цель статистического метода оптимизации — отыскать эти оптимальные условия в необозримом море возможностей взаимодействия множества факторов.

Экспериментально-расчётная часть

Получение образцов сравнения (ОС) для инструментальных методов анализа невозможно без обеспечения высокого уровня однородности и механической прочности. Требуемые свойства образцов не могут быть достигнуты без установления факторов технологического процесса, определяющих качество материала.

В целях получения образцов для инструментальных методов анализа выбран метод стеклования. В качестве стеклообразующей матрицы использована смесь оксидов висмута и бора, соотношение которых в исходной смеси составляло 70% и 30%, соответственно. В указанной матрице

способны к люминесценции трехзарядные ионы РЗЭ. Для проведения оптимизации была выбрана система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$. В качестве люминофора был выбран диспрозий потому, что он имеет наиболее интенсивные линии люминесценции из РЗЭ в видимом диапазоне.

Процесс синтеза включает в себя этапы смешения, выдержки при температуре плавки, закалки и после закалочного отжига. На основании анализа процесса синтеза висмутатноборатных стекол путем построения дерева характеристик и диаграммы Исикавы, в качестве параметров, определяющих оптические и механические свойства образцов, были выбраны температура и время выдержки (время плавки), температура и время после закалочного отжига, температура закалки.

В работах [2, 3] показано, что оптимальными параметрами после закалочного отжига, обеспечивающими максимальную механическую прочность, является: температура отжига — 673 К, время отжига — 12 часов. Однако в данной работе оптимизировалось только время и температура после закалочного отжига, а время выдержки при температуре плавки не изменялось. Также в используемой в работе [3] технологии получения образцов отсутствовала стадия предварительного отжига, а температура плавки составляла 1173 К. Максимизируемым параметром являлась микротвёрдость стекла.

Целью настоящей работы является минимизация средней квадратической погрешности обусловленной неоднородностью ОС (S_H — характеристика однородности ОС) получаемого по усовершенствованной технологии синтеза образца сравнения.

Для этого проводили многократные измерения интенсивности люминесценции Dy_2O_3

при 485 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) на отобранных случайным образом нескольких, ограниченных по площади, участках образца. Расчет характеристики однородности ОС проводили по ГОСТ 8.531-2002 «Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности».

Температура плавки была выбрана максимально возможной для используемой муфельной печи (СНОЛ-1,6.2,5.1/10) - 1273К. В связи с использованием на стадии закалки

фарфоровых чашек температура закалки была выбрана 353 К, что обеспечивало отсутствие взаимодействия расплава с материалом чашки.

Оптимальные времена выдержки расплава и послезакалочного отжига, а также влияние содержания тугоплавкого компонента установили методами статистической оптимизации. Вначале проведены однофакторные эксперименты, установлены зависимости характеристики однородности ОС от оптимизируемых параметров.

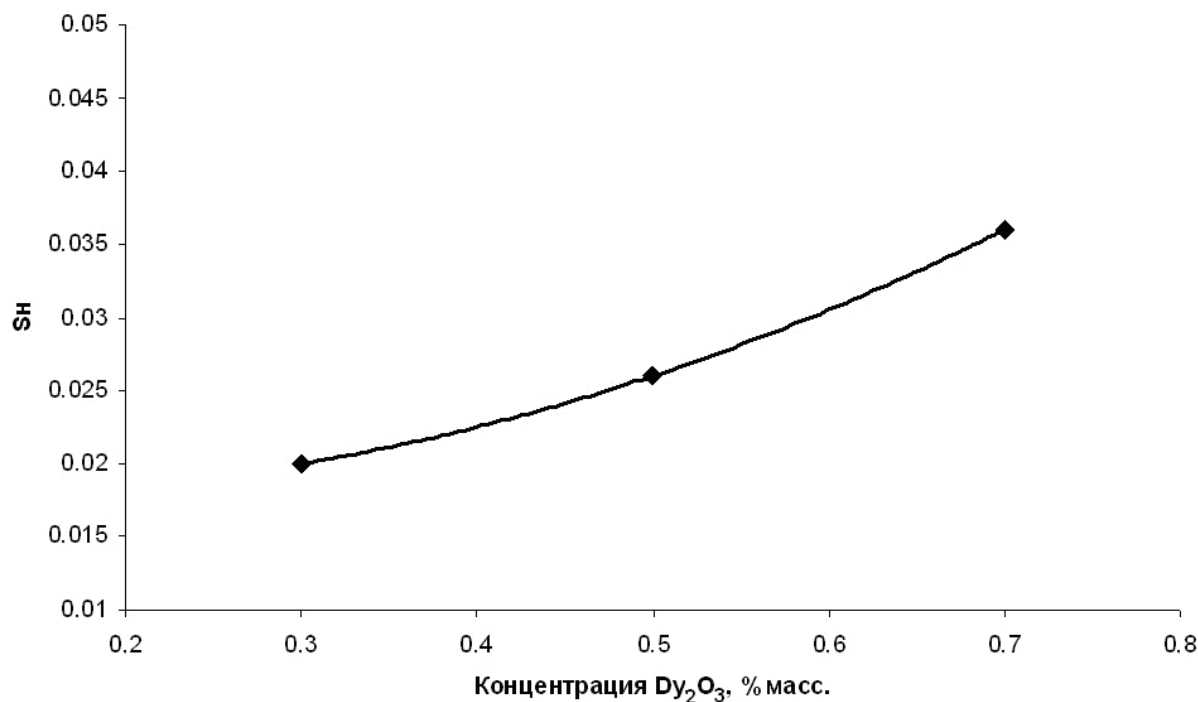


Рис. 1. Зависимость характеристики однородности ОС от концентрации.

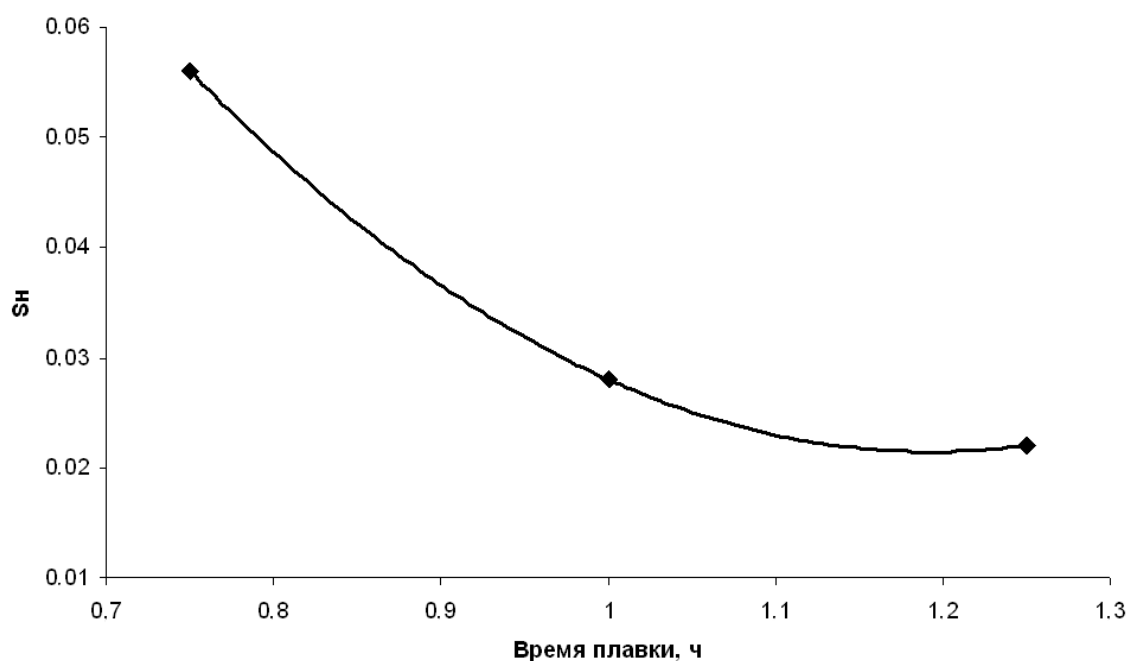


Рис. 2. Зависимость характеристики однородности ОС от времени плавки.

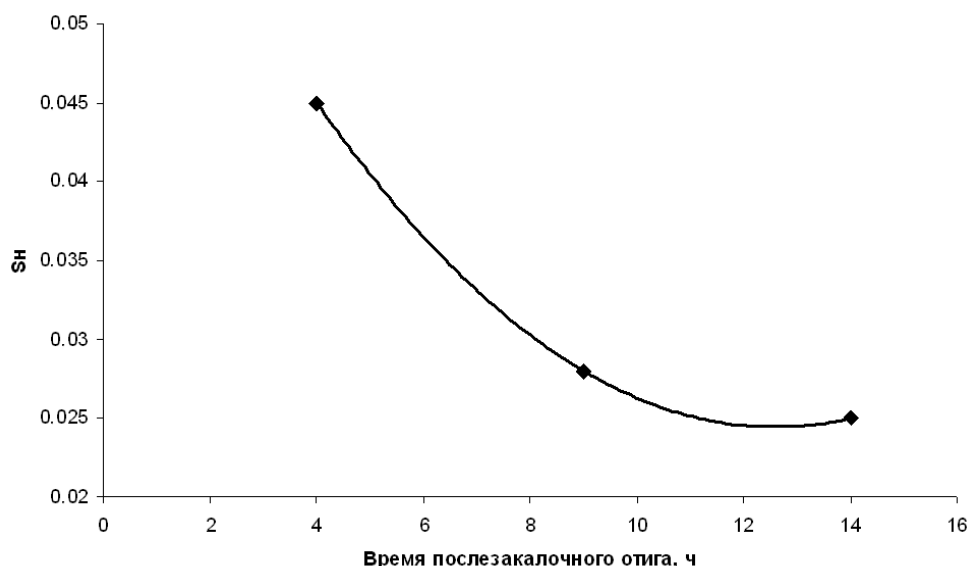


Рис. 3. Зависимость характеристики однородности ОС от времени послезакалочного отжига.

Из полученных зависимостей видно, что характеристика однородности практически прямолинейно зависит от концентрации иона РЗЭ и падает при варьировании времен плавки и послезакалочного отжига.

Для установления значимости влияния факторов на характеристику однородности был составлен и реализован полный

факторный эксперимент первого порядка, в котором время плавки варьировалось 0.75 до 1.25 часа с шагом 0.25 часа, время отжига от 4 до 14 часов с шагом 5 часов, а концентрация Dy_2O_3 оставалась постоянной 0.5% масс.

В результате проведенного эксперимента получили следующие результаты y' и y'' (в виде характеристики однородности).

Таблица 1. Результаты эксперимента.

	$\tau_{отж1}$		$\tau_{отж2}$		$\tau_{отж3}$	
$\tau_{пл1}$	0.073	0.077	0.056	0.059	0.053	0.057
$\tau_{пл2}$	0.045	0.048	0.028	0.031	0.025	0.028
$\tau_{пл3}$	0.039	0.041	0.022	0.025	0.019	0.022

Для упрощения дальнейших вычислений из каждого значения вычитали среднее $\tau_{пл2}$ $\tau_{отж2}$ и умножали на 1000, табл.

Таблица 2. Преобразованные данные.

	$\tau_{отж1}$		$\tau_{отж2}$		$\tau_{отж3}$	
$\tau_{пл1}$	+44	+48	+27	+30	+24	+28
$\tau_{пл2}$	+16	+19	-1	+2	-4	-1
$\tau_{пл3}$	+10	+12	-7	-4	-10	-7

Из этих значений получили таблицы сумм и разностей:

Таблица 3. Суммы $Y = y' + y''$.

	$\tau_{отж1}$	$\tau_{отж2}$	$\tau_{отж3}$	Сумма	Среднее
$\tau_{пл1}$	92	57	52	201	33.50
$\tau_{пл2}$	35	0	-5	30	5.00
$\tau_{пл3}$	22	-11	-17	-6	-1.00
Сумма	149	46	30	225	
Среднее	24.83	7.67	5.00		

Таблица 4. Разности $y' - y''$.

	$\tau_{отж1}$	$\tau_{отж2}$	$\tau_{отж3}$
$\tau_{пл1}$	4	3	4
$\tau_{пл2}$	3	3	3
$\tau_{пл3}$	2	3	3

Влияние времени плавки (Главный эффект времени плавки) определяли по:

$$QS_1 = \frac{\sum (\bar{Y}_p)^2}{2q} - \frac{\bar{Y}^2}{2pq},$$

где q и p количество столбцов и, соответственно, строк в таблице сумм, $\bar{Y}_p$ - среднее по строкам, $\bar{Y}$ - общая сумма.

$$QS_1 = \frac{(210^2 + 30^2 + 6^2)}{6} - \frac{225^2}{18} = 4002,$$

степень свободы $f_1 = p - 1 = 2$

Влияние времени послезакалочного

$$QS_3 = \frac{\sum (Y)^2}{2} - \frac{\bar{Y}^2}{2pq} = \frac{(92^2 + 57^2 + 52^2 + 35^2 + 0^2 + 5^2 + 22^2 + 11^2 + 17^2)}{2} - \frac{225^2}{18} = 3673$$

$$QS_4 = QS_3 - QS_2 - QS_1 = 3673 - 4002 + 405 = 76, f_4 = (p-1)(q-1) = 4$$

Ошибку опыта определяли из данных таблицы разностей

$$QS_5 = \frac{\sum (Y)^2}{2} = \frac{(4^2 + 3^2 + 4^2 + 3^2 + 3^2 + 3^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2)}{2} = 45, f_5 = pq = 6$$

Общее рассеяние рассчитывали исходя из таблицы преобразованных данных:

$$QS = \sum (Y_{pq})^2 - \frac{\bar{Y}^2}{2pq} = (44^2 + 48^2 + 27^2 + \dots + 4^2 + 10^2 + 7^2) - \frac{225^2}{18} = 3718,$$

$$f = 2pq - 1 = 17.$$

Таблица 5. Сводная таблица.

	QS	f	s^2
Главный эффект времени отжига	4002	2	2001
Главный эффект времени плавки	- 405	2	- 202.5
Взаимодействие Плавка x Отжиг	76	4	19
Ошибка опыта	45	6	7.5
Итого	3718	14	

где $s^2 = \frac{QS}{f}$.

Взаимодействие «Плавка x Отжиг» не превышает случайного рассеяния [$F = 19/7.5 = 2.53 < F(\bar{P} = 0.95; f_1 = 4; f_2 = 6) = 4.53$].

Поэтому сумму квадратов и степени свободы этого взаимодействия можно присоединить к ошибке опыта. Тогда получили новую ошибку опыта.

Таблица 6 Новая ошибка опыта.

	QS	f	s^2
Взаимодействие Плавка x Отжиг	76	4	
Ошибка опыта	45	6	
Новая ошибка опыта	121	10	12.1

Проверим нуль-гипотезу о значимости главных эффектов:

Главный эффект времени отжига

отжига (Главный эффект времени отжига) определяли формуле:

$$QS_2 = \frac{\sum (\bar{Y}_q)^2}{2p} - \frac{\bar{Y}^2}{2pq},$$

где $\bar{Y}_q$ - среднее по столбцам,

$$QS_2 = \frac{(149^2 + 46^2 + 30^2)}{6} - \frac{225^2}{18} = - 405,$$

степень свободы $f_2 = q - 1 = 2$

Для установления взаимодействия плавка x отжиг сначала определяли сумму квадратов для рассеяния «между параллельными определениями» и вычитали из неё QS_1 и QS_2

$$F = \frac{2001/2}{165.4} = 12.1, F(\bar{P} = 0.95; f_1 = 2; f_2 = 10) = 4.10.$$

$$\text{Главный эффект времени плавки}$$

$$F = \frac{- 202.5/2}{16.7} = - 12.1, F(\bar{P} = 0.95; f_1 = 2; f_2 = 10) = 4.10.$$

Наличие обоих главных эффектов не отвергается. Значения эффектов отдельных факторов получали из таблицы 2 по уравнению:

$$W = \frac{(Y^+ - Y^-)}{n}, \text{ где } n - \text{число опытов.}$$

В нашем случае необходимо добавить множитель 10^{-3}

$$W_{\text{Отж}(4 \rightarrow 9)} = \frac{(46 - 149)}{6} \cdot 10^{-3} = -0.0172.$$

$$W_{\text{Отж}(4 \rightarrow 14)} = \frac{(30 - 149)}{6} \cdot 10^{-3} = -0.0198.$$

$$W_{\text{Пл}(0.75 \rightarrow 1)} = \frac{(30 - 201)}{6} \cdot 10^{-3} = -0.0285.$$

$$W_{\text{Пл}(0.75 \rightarrow 1, 25)} = \frac{(-6 - 201)}{6} \cdot 10^{-3} = -0.0345.$$

Оба фактора вызывают уменьшение характеристики однородности. Опишем характеристику однородности как функцию от этих эффектов с помощью многочлена:

$$S_H = S_H^0 + \sum \frac{W_u}{x_u^+} x_u, \text{ где } S_H^0 - \text{значение}$$

характеристики однородности используемой

при минимальных значениях факторов (в нашем случае 10^{-3} среднего $\tau_{пл1}$ $\tau_{отж1}$), W_u - значение эффекта, x_u^+ - значение фактора на верхнем уровне, x_u - переменное значение фактора.

Используя в качестве приближения квадратичный подход для отдельных эффектов получили уравнения связи:

$$S_H^{Отж} = 0.0003 \tau_{Отж}^2 - 0.0072 \tau_{Отж} + 0.0243.$$

$$S_H^{Пл} = 0.18 \tau_{Пл}^2 - 0.429 \tau_{Пл} + 0.2205$$

$$S_H = S_H^0 + S_H^{Отж} + S_H^{Пл} = 0.0003 \tau_{Отж}^2 - 0.0072 \tau_{Отж} + 0.18 \tau_{Пл}^2 - 0.429 \tau_{Пл} + 0.3218.$$

Полученное регрессионное уравнение описывает характеристику однородности времени плавки в интервале от 0.75 до 1.25 часа и времени послезакалочного отжига от 4 до 14 часов. Математический анализ этого уравнения с использованием сервиса «Поиск решения» пакета MsOf Excel 2003 показал, что при времени плавки 1.19 часа и времени отжига 12 часов значение характеристики однородности достигает минимального значения 0.023.

Значимость влияния содержания РЗЭ на характеристику однородности установлена реализацией полного факторного эксперимента первого порядка, в котором время

плавки варьировалось от 0.75 до 1.25 часа с шагом 0.25 часа, концентрация Dy_2O_3 от 0.3% до 0.7% масс. с шагом 0.2% масс, а время отжига оставалось постоянным - 9 часов, аналогично рассмотренному выше расчету. В этом случае оптимальные условия составили: концентрация Dy_2O_3 - 0.3% масс., время плавки 1.2 часа.

Использование полного факторного эксперимента первого порядка, безусловно, трудоёмкий прием установления оптимума, число опытов растёт в геометрической прогрессии от числа исследуемых факторов. В качестве альтернативного метода можно выбрать дробные факторные планы Плаккетта-Бермана, примеры, реализации которых приведены в [1]. Затраты на эксперимент в этом случае возрастают только линейно вместе с числом факторов.

Методом статистической оптимизации установлены условия синтеза стекловидных образцов сравнения, минимизирующие характеристику однородности. В качестве статистически значимых факторов выбраны: время плавки и времена послезакалочного отжига. Концентрация РЗЭ, хоть и является значимым фактором, не оптимизировалась, как характеристический параметр образцов сравнения.

Для начала статистической оптимизации были взяты следующие условия:

Таблица 7. Начальные условия первого этапа.

	Фактор x_u	
	Время послезакалочного отжига, ч	Время плавки, ч
	x_A	x_B
Основной уровень x_u^0	9	1
Шаг варьирования p_u	5	0.25
Верхний уровень x_u^+	14	1.25
Нижний уровень x_u^-	4	0.75

Натуральные переменные были закодированы в соответствии с равенством:

$$X_u^+ = \frac{x_u^+ - x_u^0}{p_u} = +1 \quad X_u^- = \frac{x_u^- - x_u^0}{p_u} = -1.$$

По дробному плану с $n_j = 2$ параллельными определениями получились следующие результаты:

Таблица 8. Результаты эксперимента первого этапа.

№ опыта	Натуральные переменные		Кодированные переменные		Результаты			
	x_A	x_B	X_A	X_B	y'_k	y''_k	$\bar{y}_k$	$ y'_k - y''_k $
$k = 1$	4	0.75	-1	-1	0.073	0.077	0.075	0.004
2	9	0.75	+1	-1	0.053	0.057	0.055	0.004
3	4	1.25	-1	+1	0.039	0.041	0.040	0.002
4	9	1.25	+1	+1	0.019	0.022	0.0205	0.003

По разности $|y'_k - y''_k|$ можно предполагать, что ошибки опыта однородны. Поверхность отклика оптимизируем линейным полиномом вида

$$y = b_0 + b_A x_A + b_B x_B, \text{ при этом } b_0 = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \bar{y}_k,$$

$$b_u = \sum_{k=1}^m X_{ku} \bar{y}_k / m$$

$$b_0 = \frac{1}{4}(0.075 + 0.055 + 0.040 + 0.0205) = 0.0476$$

$$b_A = \frac{1}{4}[(-1 \cdot 0.075) + (+1 \cdot 0.055) + (-1 \cdot 0.040) + (+1 \cdot 0.0205)] = -0.0099$$

$$b_B = -0.0174$$

Для проверки значимости из $|y'_k - y''_k|$ получают общую дисперсию:

$$s_y^2 = \sum (y'_k - y''_k)^2 / 2m = 45 \cdot 10^{-6} / 8 = 5.625 \cdot 10^{-6}$$

и получаем отсюда дисперсию коэффициентов регрессии

$$s_b^2 = s_y^2 / m = 5.625 \cdot 10^{-6} / 4 = 1.406 \cdot 10^{-6}$$

$$s_b = 1.19 \cdot 10^{-3}, \text{ с } f = 4 \text{ степенями свободы.}$$

Коэффициенты регрессии статистически значимы, когда

$|b_0|, |b_u| t(P; f) s_b = b^*$, ($|b_0|, |b_u| < b^*$ означает, что соответствующий фактор в исследуемой области не оказывает существенного влияния на отклик).

$$t(P = 0.95; f = 4) = 2.78$$

$$b^* = 2.78 \cdot 1.19 \cdot 10^{-3} = 0.0033$$

Т.к. $|b_u| > b^*$, все коэффициенты регрессии значимо отличаются от нуля, для первого этапа запишем уравнение регрессии

$$y = 0.0476 - 0.0099 X_A - 0.0174 X_B$$

Уравнение регрессии надо проверить на адекватность области исследования. Для этого вычисляли

$$\bar{\bar{y}} = \frac{1}{m} \sum \bar{y}_k = 0.0476$$

Y_k - значения, вычисленные по уравнению регрессии,

$$Y_1 = 0.0476 - (0.0099 \cdot -1) - (0.0174 \cdot -1) = 0.0749,$$

$$Y_2 = 0.0551, Y_3 = 0.0401, Y_4 = 0.0203.$$

и образуем меру адекватности B по формуле: (модель регрессии можно считать адекватной при $B > 0.90$)

$$B = \frac{\sum (\bar{y}_k - \bar{\bar{y}})^2}{\sum (Y_k - \bar{\bar{y}})^2} = \frac{0.00159}{0.00163} = 0.992$$

Значит, уравнение регрессии адекватно описывает поверхности отклика в области исследования. Оба коэффициента регрессии имеют отрицательный знак, т.е. двигаясь дальше в направлении координат $x_u^0 \rightarrow x_u^+$ будем приближаться к искомому оптимуму.

Наконец, надо выявить влияние на отклик отдельных факторов: $W_u = b_u p_u$, (p_u в часах) $|W_A| = 0.0495 > |W_B| = 0.0044$, время после-закалочного отжига (X_A) является доминирующим фактором. На следующем этапе эксперимента для доминирующего фактора X_A основной уровень x_A^{*0} увеличили на шаг варьирования.

Таблица 9. Начальные условия второго этапа.

	Фактор x_u	
	Время послезакалочного отжига, ч	Время плавки, ч
	x_A	x_B
Основной уровень x_u^0	14	1
Шаг варьирования p_u	5	0.25
Верхний уровень x_u^+	19	1.25
Нижний уровень x_u^-	9	0.75

Результаты измерений приводят к полиному:

$$y = 0.0522 - 0.0086 X_A + 0.0146 X_B$$

$$B = 0.995$$

Изменение знака одного из коэффициентов регрессии свидетельствует о переходе через оптимум. Слишком острый

пик оптимума можно локализовать одним только изменением знака, так что при известных условиях остальные этапы просто не нужны.

Коэффициент фактора X_B поменял знак на противоположный, что указывает на превышение оптимума для этого фактора.

Такое линейное приближение повторяется до тех пор, пока коэффициенты регрессии не поменяют знаки.

На третьем этапе эксперимента для фактора X_B основной уровень x_B^{*0} увеличили на шаг варьирования.

Таблица 10. Начальные условия третьего этапа.

	Фактор x_u	
	Время послезакалочного отжига, ч	Время плавки, ч
	x_A	x_B
Основной уровень x_u^0	14	1.25
Шаг варьирования p_u	5	0.25
Верхний уровень x_u^+	19	1.5
Нижний уровень x_u^-	9	1

Результаты измерений приводят к полиному:

$$y = 0.0436 + 0.006X_A + 0.0052X_B \\ B=0.991$$

Изменение знаков b_A и b_B указывает на превышение оптимумов.

Таким образом, по трем этапам оптимизации удалось вполне удовлетворительно локализовать оптимум. В качестве наилучших условий синтеза стекол выбраны: Время плавки 1 час, Время отжига 9 часов.

Правильность полученных результатов была подтверждена результатами проведения оптимизации по микротвердости. Измерение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 с использованием алмазной пирамидки Виккерса. Для проведения оптимизации была выбрана та же система и те же образцы, что и при оптимизации с помощью люминесценции. Установленные положения оптимума по результатам определения микротвердости, находятся в хорошем соответствии с тем, что имело место при использовании в качестве отклика интенсивность люминесценции.

Выводы

Была проведена оптимизация синтеза висмутатнооборотных образцов сравнения, схема которого приведена на рис. 4. Вначале проводился высокотемпературный синтез оксидного соединения РЗЭ с оксидом висмута. На следующей стадии полученное соединение перетирали в нужной пропорции с оксидами висмута и бора, переносили в корундовый тигель. Затем смесь плавил и выдерживали в течение 1 часа при 1273К с перемешиванием через каждые 20 минут. Стекловидный образец получали путем закалки в нагретую до 358К фарфоровую

чашку. На стадии послезакалочного отжига ОС помещали на 9 часов в муфельную печь нагретую 673К.

Оптимизированная технология синтеза позволила получать стекловидные образцы, характеристика однородности которых соответствовала требованиям ГОСТ 8.531-2002

Микротвердость полученных образцов составляет 445-490 ед.тв. Виккерса.

Устойчивость к воздействию окружающей среды была оценена по Р 50.2.031-2003 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности»

Было показано что аттестационные характеристики образца изменялись в пределах погрешности стандартного образца при стандартных условиях хранения в течение 3 лет.

Таким образом, определено, что оптимальные условия процесса синтеза стекловидных образцов сравнения, являются: время выдержки 1 час при 1273 К, время отжига 9 часов при 673 К.

Полученные таким образом образцы сравнения использовались при проведении люминесцентного и рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ и переходных элементов в составе сложных оксидов. Показано что величина относительной погрешности при проведении измерений не превышает 0.03, а предел обнаружения во всех случаях составляет не более $1 \cdot 10^{-3}\%$ по массе.

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами оптимизации, проведенными по измерению микротвёрдости.

Предложенный в данной работе пример статистической оптимизации процесса

использован в качестве учебного материала на кафедре Стандартизации и сертификации в курсах «Квалиметрия и управление

качеством» и «Контроль качества и подтверждение соответствия химической продукции».

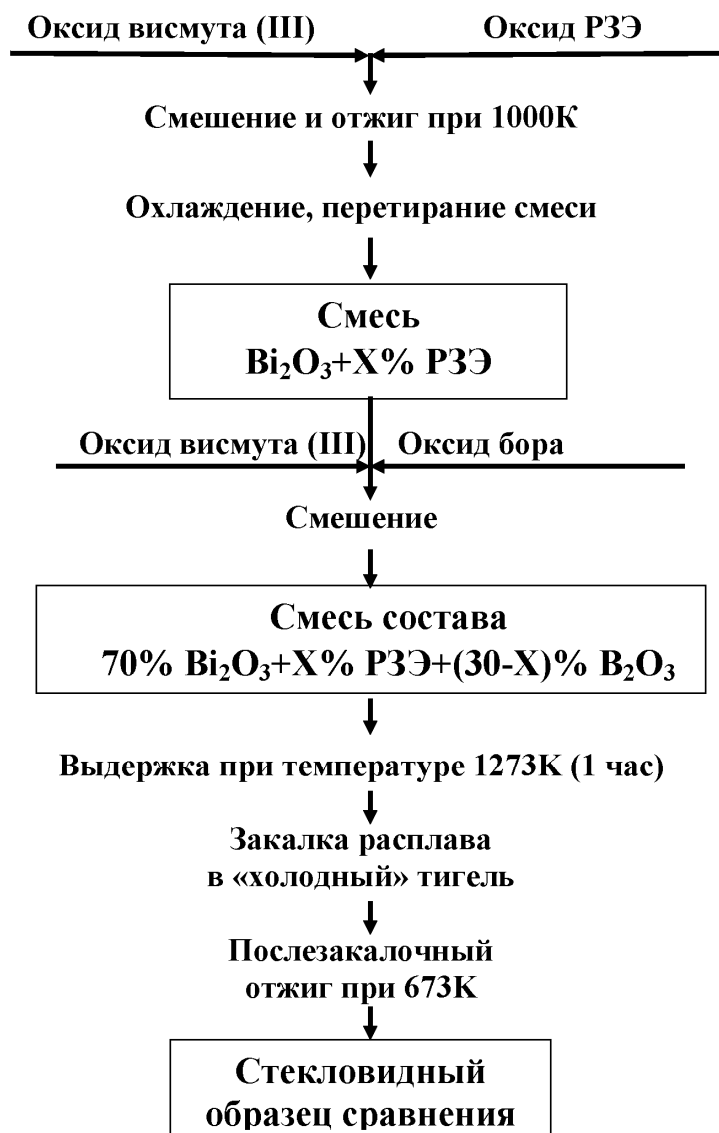


Рис.4 Схема получения стекловидных образцов сравнения на основе смеси оксидов висмута(III) и бора(III).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М. : Мир, 1994. – 268 с.
2. Synthesis and Ftir Investigations of Bismuth Bearing Glasses Used for Composition Analysis of Superconductors / A. I. Belogorokhov, V. V. Borisova, V. A. Kjutvitsky, W. A. Manasreh // Journal of Molecular Structure. – 1995. – Vol. 349. – P. 455–460.
3. Пат. 2077711 РФ, МПК⁸ G 01 N 1/28. Способ приготовления образцов для рентгенофлуоресцентного определения платины в соединениях со структурой эвлитина / В. А. Кутвицкий, В. В. Борисова, Л. М. Чернышова, В. Манасрех. – № 93036706/25 ; заявлено 15.07.1993 ; опубл. 20.04.1997.