ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2021, том 57, № 3, с. 328–336

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 666.293:620.197

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭКСПЕРТНЫХ ОЦЕНОК (МЕТОДА РАНЖИРОВАНИЯ) ПРИ РАЗРАБОТКЕ СТЕКЛОВИДНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2021 г. К. Ю. Фроленков[1, *], Д. В. Цымай[1], С. И. Матюхин[1], Л. Ю. Фроленкова[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева", ул. Комсомольская, 95, Орел, 302026 Россия*

**e-mail: Larafrolenkova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.
После доработки 17.03.2020 г.
Принята к публикации 24.03.2020 г.

Предложена методика расчета критерия прочности K_n, как характеристики, определяющей среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов. Показана возможность применения при разработке жаростойких стекловидных покрытий, предназначенных для защиты от высокотемпературной газовой коррозии поверхности низколегированных сталей, метода экспертных оценок (метода ранжирования). На основании обработки результатов использования этого метода выбрана система, в которой синтезированы стекловидные защитные покрытия. Подтвержден ранее сделанный вывод о наличии корреляции между прочностью структурной вязи силикатных стекол и расплавов, находящихся при температуре службы в пределах интервала стеклования, и защитным действием покрытий из них.

DOI: 10.31857/S0044185621020066

ВВЕДЕНИЕ

Технологические процессы производств во всех отраслях машиностроения и металлургии предусматривают воздействие на детали, заготовки и полуфабрикаты высоких температур в окислительной среде, что ведет к большим потерям металла как за счет высокотемпературной газовой коррозии, так и вследствие образования на поверхности металла дефектного слоя из-за окисления, обезуглероживания, обезлегирования и газонасыщения. Наличие дефектного слоя ухудшает термомеханические свойства металла и требует больших трудовых и энергетических затрат при зачистке поверхности металла после технологических нагревов. Последнее обстоятельство существенно снижает санитарно-гигиеническое состояние участков зачистки поверхности заготовок и полуфабрикатов после термообработки. Один из наиболее эффективных способов защиты поверхности металла от высокотемпературной коррозии при технологических нагревах – применение жаростойких стекловидных покрытий [1–5].

Решение проблемы защиты поверхности металла от высокотемпературной газовой коррозии ограничивается пока, главным образом, эмпирическим поиском состава покрытий. Практически отсутствуют исследования, позволяющие дать обобщающие представления о природе защитного действия жаростойких стекловидных покрытий, связи между их физико-химическими свойствами и составом [3, 4]. В этой связи представляют определенный интерес результаты исследований, приведенные в работе [5], из которых вытекает вывод о наличии тесной корреляции между характеристикой, определяющей среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов и защитным действием покрытий из них.

Целью работы явилось исследование возможности применения метода экспертных оценок (метода ранжирования) при разработке жаростойких стекловидных покрытий, предназначенных для защиты от высокотемпературной газовой коррозии поверхности низколегированных сталей, а также проверка наличия корреляции между прочностью структурной вязи силикатных стекол и расплавов и защитным действием покрытий из них.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Известно, что от величины энергии разрыва химических связей между атомами металла и кислорода зависит ряд физико-химических свойств

как кристаллических, так и стеклообразных силикатов [6]. В этой связи в качестве характеристики, определяющей среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов, принят критерий прочности K_n, впервые предложенный Л.Д. Свирским и М.И. Олейником [7]:

$$K_n = \frac{U_{middle}}{U_{\mathrm{Si-O}}}, \quad (1)$$

где U_{middle} – средняя энергия единичной связи катионов с кислородном в стекле, кДж/моль;

$U_{\mathrm{Si-O}}$ – энергия единичной связи кремния с кислородом в кварцевом стекле, кДж/моль.

Если принять, что для силикатных стекол и расплавов, так же, как и для совершенных ионных растворов, термодинамические свойства, в первом приближении, аддитивно зависят от состава [8–10], значения U_{middle} можно рассчитать по следующей формуле:

$$U_{middle} = \sum_{i=1}^{q} \frac{U_i N_i}{k_i}, \quad (2)$$

где U_i – энергия атомизации i-го оксида вводимого в состав стекла, отнесенная к одному молю атомов металла в оксиде, кДж/моль;

N_i – молярная доля катионов металла, образующего данный оксид в стекле;

k_i – координационное число катионов металла, образующего данный оксид, по отношению к кислороду.

Под энергией атомизации (U_i') понимается суммарная работа разрыва всех связей в одном моле данного оксида с образованием свободных атомов металла и кислорода, или полная убыль потенциальной энергии при образовании моля оксида из свободных атомов металла и кислорода [6].

Выражение (2) может быть справедливым только в том случае, если допустить, что энергия связи катиона с кислородом в оксиде такая же, как и энергия связи катиона с кислородом в стекле при одних и тех же температурных условиях. Это допущение основано на том, что влияние различных катионов на интегральную прочность структуры силикатных стекол и расплавов усредняется.

Энергия атомизации i-го оксида U_i^o при температуре 0 K, отнесенная к одному молю атомов металла, образующего данный оксид в соответствии с [6] рассчитывается по формуле:

$$U_i^o = -\frac{1}{m}\Delta H^o_{[\mathrm{M}_m\mathrm{O}_n]} + L_{[M]} + \frac{n}{2m} D_{\mathrm{O}_2}, \quad (3)$$

где $H^o_{[\mathrm{M}_m\mathrm{O}_n]}$ – изменение энтальпии при образовании моля i-го оксида $\mathrm{M}_m\mathrm{O}_n$ при 0 K, кДж/моль;

$L_{[\mathrm{M}]}$ – энергия сублимации одного моля металла M, образующего данный оксид, кДж/моль;

D_{O_2} – энергия диссоциации одного моля кислорода, кДж/моль;

m – число атомов металла в формуле оксида;

n – число атомов кислорода в формуле оксида.

Значения U_i^o приводятся в справочной литературе [11, 12]. Поскольку силикатные стекла не обладают скрытой теплотой плавления, присущей кристаллическим телам [10], а также учитывая влияние температуры на значения энергии атомизации, можно записать:

$$U_i^T = U_i^o - \frac{1}{m} \times \\ \times \int_0^T C_p dT - \frac{1}{m}\Delta H^o_{m/[\mathrm{M}_m\mathrm{O}_n]} + \frac{5(m+n)}{2m} RT, \quad (4)$$

где U_i^T – энергия атомизации i-го оксида $\mathrm{M}_m\mathrm{O}_n$, отнесенная к одному молю атомов металла при температуре T службы стекловидного покрытия, кДж/моль;

C_p – молярная теплоемкость оксида $\mathrm{M}_m\mathrm{O}_n$, кДж/(моль K);

$\Delta H^o_{m/[\mathrm{M}_m\mathrm{O}_n]}$ – теплота плавления одного моля оксида $\mathrm{M}_m\mathrm{O}_n$, кДж/моль;

$\frac{5(m+n)}{2m} RT$ – учитывает количество теплоты, необходимое для нагревания от 0 K до T, образующегося при атомизации $\frac{1}{m}$ моля оксида $\mathrm{M}_m\mathrm{O}_n$ идеального газа атомов металла и кислорода при постоянном давлении, кДж/моль.

Выбор системы и составов жаростойких стекловидных покрытий

Как следует из данных, приведенных в работе [5], эффективность защитного от высокотемпературной газовой коррозии сталей и сплавов действия стекловидных покрытий, полученных из разных силикатных стекол, определяется, при температурах выше 900°C, энергетическим состоянием тонкой структуры этих стекол, а, следовательно, их химическим составом. В работе [5] был исследован 21 состав различных стекол, содержащих, в общей сложности, 22 компонента. Статистическая обработка такой громоздкой системы затруднительна. Однако, не все компоненты рассматриваемой системы должны одинаково значимо влиять на параметр оптимизации – защитное от высокотемпературной газовой коррозии сталей и сплавов действие стекловидных покрытий. В этой связи необходимо выделить те

Таблица 1. Матрица рангов, полученная при отборе значимых факторов, влияющих на параметр оптимизации

Эксперты	Факторы												
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO	SrO	ZnO	MnO	Li_2O	Na_2O	K_2O
Первый	1	11	2	4	13	9	3	8	10	12	6	5	7
Второй	3	10	1	2	11	9	7	5	12	13	8	4	6
Третий	1	2	3	4	13	6	5	7	10	12	9	8	11
Четвертый	1	8	6	5	13	10	2	11	9	12	4	3	7
Пятый	1	7	2	3	12	8	4	9	13	11	10	6	5
$\sum_{j=1}^{5} a_{ij}$	7	38	14	18	62	42	21	40	54	60	37	26	36
$\Delta_{ij} = \sum a_{ij} - \bar{a}$	– 28	3	–21	–17	27	7	–14	5	19	25	2	–9	1
Δ_{ij}^2	784	9	441	289	729	49	196	25	361	625	4	81	1

компоненты (факторы), которые наиболее значимо влияют на параметр оптимизации.

Для отбора значимых факторов использовали метод экспертных оценок (метод ранжирования) [13–15]. Сущность этого метода заключается в том, что составляется список факторов. Далее этот список передается специалистам, каждый из которых располагает факторы по степени убывания их влияния на параметр оптимизации (в нашем случае – защитное действие стекловидных покрытий). Затем подсчитывают сумму рангов $\sum_{j=1}^{p} a_{ij}$ по каждому из факторов и результаты ранжирования представляют рядом, в котором факторы располагаются в порядке возрастания суммы их рангов. В экспертизе участвовали $j = 5$ экспертов, отобравших для ранжирования $i = 13$ компонентов (факторов). При проведении экспертизы были использованы основные принципы подбора экспертов, логические приемы и процедуры, употребляемые при анализе и обобщении оценок, полученных от группы экспертов [14, 15].

В табл. 1 приведена матрица рангов, полученная при отборе значимых факторов, влияющих на защитное действие стекловидных покрытий. Здесь же дана математическая обработка этой матрицы ($\bar{a}$ – среднее выборки $\sum_{j=1}^{p} a_{ij}$).

При построении матрицы ранжирования учитывали следующие соображения:

1) в матрицу не вводили компоненты, способные вступать в реакции с железом при температурах формирования и службы покрытий, что согласно [3] приводит к снижению их защитной функции;

2) в матрицу не вводили токсичные, дефицитные и дорогие компоненты.

Для оценки меры согласованности мнений экспертов использовали коэффициент конкордации Кендалла [13, 15].

$$W = \frac{12S}{p^2(q^3 - q)}, \tag{5}$$

где $S = \sum_{i=1}^{q} (\sum_{j=1}^{p} a_{ij} - \bar{a})^2 = \sum_{i=1}^{q} \Delta_{ij}^2$;

p – число экспертов;

q – число факторов.

Значение коэффициента конкордации, рассчитанное по формуле (5) составило $W = 0.7899$.

Проверку значимости коэффициента конкордации осуществляли с помощью критерия χ_R^2, рассчитываемого согласно [13, 15] по формуле:

$$\chi_R^2 = p(q-1)W. \tag{6}$$

Случайная величина χ_R^2 подчиняется χ^2 – распределению Пирсона с $f = (q-1)$ числом степеней свободы.

Рассчитанное значение $\chi_R^2 = 47.394$.

Табличное значение χ^2 для $f = 12$ и 1% уровня значимости $\chi^2 = 26.22$ [16].

Так как $\chi_R^2 = 47.394 > \chi^2 = 26.22$ то на уровне значимости 1% имеет место неслучайная согласованность во мнениях экспертов.

На основании экспертных оценок был составлен ряд, в котором рассматриваемые компоненты расположены в порядке возрастания суммы их рангов, а следовательно – уменьшения их влияния на защитное действие стекловидных покрытий (табл. 2).

Из данного ряда видно, что сумма рангов рассматриваемых компонентов постепенно возрастает до Na_2O, затем наблюдается скачок и дальше

Таблица 2. Ряд суммы рангов компонентов

Факторы	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	TiO_2	SrO	MgO	ZnO	MnO	Cr_2O_3
$\sum_{j=1}^{5} a_{ij}$	7	14	18	21	26	36	37	38	40	42	54	60	62

идет опять постепенное возрастание суммы рангов компонентов до MgO. Из этого следует, что наиболее значимо на защитное действие стекловидных покрытий влияют первые пять компонентов. В этой связи для проведения дальнейших исследований была выбрана система SiO_2–Al_2O_3–B_2O_3–CaO–Na_2O.

Выбор интервала варьирования компонентов осуществляли с учетом следующих соображений. Согласно данным, приведенным в работе [5], увеличение среднестатистической прочности структурной вязи силикатных стекол и расплавов, а, следовательно, усиление защитного действия покрытий из них связано с увеличением содержания SiO_2. Однако с ростом содержания этого компонента в стекле повышается температура начала его размягчения. Это приводит к тому, что стекла, содержащие более 75 мол. % SiO_2 при температуре службы покрытия (в нашем случае 1000°С) как правило не оплавляются. Поэтому исследовали составы, содержащие 60 и 70 мол. % SiO_2. Остальные компоненты варьировали в переделах от 0 до 40 мол. %.

Химический состав (в приведенных оксидах) защитных покрытий, полученных на основе выбранной системы, представлен в табл. 3.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Варку стекольной шихты осуществляли в корундовых тиглях емкостью 0.5 л в лабораторной криптоловой печи при температуре 1400–1600°С в течение 30–40 мин. Готовый расплав, во избежание выщелачивания, выливали на металлический лист, затем измельчали в фарфоровой ступке до прохода через сито 10000 отверстий на см^2.

Определение температурного интервала стеклования полученных стекол осуществляли на приборе конструкции Новочеркасского политехнического института [17]. В соответствии с изложенной в [17] методикой интервал стеклования характеризуют величиной деформации Δh мм при нагревании образца в виде цилиндрической трубы высотой 10.0 мм, внешним диаметром 10.0 мм, внутренним диаметром 7.0 мм, спрессованного из порошка исследуемого стекла. Температурой начала стеклования считают температуру, при которой образец под нагрузкой 10 г деформируется на 3.0 мм, а температурой конца стеклования – температуру, при которой образец при тех же условиях деформируется на 8.0 мм.

Для исследований использовали образцы из стали 09Г2С следующего химического состава (мас. %): C ≤ 0.12; Si – 0.5...0.8; Mn – 1.3...1.7; Cr ≤ 0.30; Ni ≤ 0.30; Cu ≤ 0.30; остальное – Fe [18]. Покрытие на металл наносили шликерным способом. Контроль толщины нанесенного слоя покрытия после естественной сушки осуществляли с помощью толщиномера ТПН-1МЦ. Толщина нанесенного слоя покрытия составляла 1.00 ± 0.05 мм.

В качестве критерия защитного действия исследуемых стекловидных покрытий в соответствии с [3, 4, 19] был принят привес Δg металлических образцов, покрытых защитным слоем, при их выдержке в окислительной среде при температуре 1000°С в течение 100 мин. Образцы на специальном подвесе, изготовленном из платиновой проволоки, помещали в электрическую печь сопротивления, разогретую до заданной температуры выдержки, и, так как масса образца мала, температура его поверхности достигала температуры рабочего пространства печи через 1–2 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [5] на основании изучения защитной способности серии силикатных стекол различного состава получено уравнение:

$$\Delta g = 1.33e^{-3.2K_n}, \quad (7)$$

связывающее привес Δg металлических образцов из стали 09Г2С с защитным покрытием, при их выдержке в окислительной среде при температуре 1000°С в течение 100 мин с критерием K_n, определяющим среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов. Было выдвинуто предположение, что уравнение (7) справедливо для большинства силикатных стекол, используемых в качестве защитных покрытий. Для проверки данного предположения определили применимость уравнения (7) для описания защитного действия стекловидных покрытий, полученных в системе SiO_2–Al_2O_3–B_2O_3–CaO–Na_2O (табл. 3).

Результаты расчета величин K_n при температуре 1000°С (координационное состояние катионов Al^{+3} и B^{+3} определяли по Аппену [10]) и Δg_{cal} по

Таблица 3. Химический состав защитных покрытий

Состав	Содержание компонентов, мол. долей (в приведенных оксидах)				
	SiO_2	$AlO_{1.5}$	$BO_{1.5}$	CaO	$NaO_{0.5}$
1	2	3	4	5	6
№ 1_{60}	0.4286	0.0000	0.0000	0.0000	0.5714
№ 2_{60}	0.6000	0.0000	0.0000	0.4000	0.0000
№ 3_{60}	0.4286	0.0000	0.5714	0.0000	0.0000
№ 4_{60}	0.4286	0.5714	0.0000	0.0000	0.0000
№ 5_{60}	0.5000	0.0000	0.0000	0.1667	0.3333
№ 6_{60}	0.4286	0.0000	0.2857	0.0000	0.2857
№ 7_{60}	0.5000	0.0000	0.3333	0.1667	0.0000
№ 8_{60}	0.4292	0.1903	0.1903	0.0000	0.1902
№ 9_{60}	0.4743	0.2103	0.0000	0.1051	0.2103
№ 10_{60}	0.4743	0.2103	0.2103	0.1051	0.0000
№ 11_{60}	0.4615	0.1538	0.1538	0.0770	0.1539
№ 12_{60}	0.4286	0.2857	0.0000	0.0000	0.2857
№ 13_{60}	0.5000	0.3333	0.0000	0.1667	0.0000
№ 14_{60}	0.4286	0.2857	0.2857	0.0000	0.0000
№ 15_{60}	0.4743	0.0000	0.2103	0.1051	0.2103
№ 1_{70}	0.5385	0.0000	0.0000	0.0000	0.4615
№ 2_{70}	0.7000	0.0000	0.0000	0.3000	0.0000
№ 3_{70}	0.5385	0.0000	0.4615	0.0000	0.0000
№ 4_{70}	0.5385	0.4615	0.0000	0.0000	0.0000
№ 5_{70}	0.6087	0.0000	0.0000	0.1304	0.2609
№ 6_{70}	0.5385	0.0000	0.2308	0.0000	0.2307
№ 7_{70}	0.6087	0.0000	0.2609	0.1304	0.0000
№ 8_{70}	0.5385	0.1538	0.1538	0.0000	0.1539
№ 9_{70}	0.5833	0.1667	0.0000	0.0833	0.1667
№ 10_{70}	0.5833	0.1667	0.1667	0.0833	0.0000
№ 11_{70}	0.5714	0.1224	0.1225	0.0612	0.1225
№ 12_{70}	0.5385	0.2307	0.0000	0.0000	0.2308
№ 13_{70}	0.6087	0.2609	0.0000	0.1304	0.0000
№ 14_{70}	0.5385	0.2307	0.2308	0.0000	0.0000
№ 15_{70}	0.5833	0.0000	0.1667	0.0833	0.1667

уравнению (7) для рассматриваемых покрытий приведены в табл. 4. Здесь же представлены экспериментальные результаты определения для этих покрытий величин привеса Δg_{ex} металлических образцов с защитными покрытиями при их выдержке в окислительной среде при температуре 1000°C в течение 100 мин.

В качестве меры тесноты связи между величинами Δg_{cal} и Δg_{ex} был принят коэффициент парной корреляции r [20, 21]. Проверку коэффициента корреляции на значимость относительно нуля осуществляли, в соответствии с [21], используя односторонний критерий (критический коэффициент корреляции) по уровню 5%. Расчетное зна-

Таблица 4. Данные о величинах K_n, Δg_{cal} и Δg_{ex}

Состав	K_n	$\Delta g_{cal} \times 10^3$, кг/м^2	$\Delta g_{ex} \times 10^3$, кг/м^2
1	2	3	4
№ 1_{60}	0.5176	253.85	421.50
№ 2_{60}	0.7131	135.77	419.05
№ 3_{60}	0.9108	72.12	583.07
№ 4_{60}	0.9004	74.56	320.81
№ 5_{60}	0.5990	195.59	205.31
№ 6_{60}	0.7142	135.30	275.31
№ 7_{60}	0.8284	93.87	85.80
№ 8_{60}	0.7756	111.16	103.72
№ 9_{60}	0.7095	137.33	157.33
№ 10_{60}	0.8547	86.31	73.00
№ 11_{60}	0.7641	115.32	108.47
№ 12_{60}	0.7090	137.57	123.65
№ 13_{60}	0.8224	95.71	191.33
№ 14_{60}	0.9056	73.33	189.84
№ 15_{60}	0.7134	135.66	182.86
№ 1_{70}	0.6103	188.64	195.93
№ 2_{70}	0.7848	107.93	233.95
№ 3_{70}	0.9280	68.27	124.21
№ 4_{70}	0.9196	70.12	147.03
№ 5_{70}	0.6862	147.98	151.47
№ 6_{70}	0.7692	113.48	120.03
№ 7_{70}	0.8657	83.31	128.15
№ 8_{70}	0.8193	96.66	98.7
№ 9_{70}	0.7705	113.00	109.99
№ 10_{70}	0.8852	78.29	145.78
№ 11_{70}	0.8123	98.86	88.53
№ 12_{70}	0.7650	115.01	120.88
№ 13_{70}	0.8610	84.58	250.70
№ 14_{70}	0.9238	69.19	165.51
№ 15_{70}	0.7735	111.91	110.38

чение коэффициента парной корреляции $r = 0.216$. Табличное значение критического коэффициента корреляции для числа степеней свободы $f = (N - 2) = 30 - 2 = 28$ (где N – объем выборки) и уровня значимости 5% $r_{crit} = 0.306$. Так как $r = 0.216 < r_{crit} = 0.306$, то с уверенностью 95% можно утверждать, что корреляция между Δg_{cal} и Δg_{ex} отсутствует.

Причиной отсутствия корреляции между Δg_{cal} и Δg_{ex} является то, что согласно [4, 5, 9] температурно-временные свойства стеклообразующих расплавов описываются энергетическими характеристиками их тонкой структуры, как правило, лишь в пределах интервала стеклования. Следовательно, стекловидное покрытие будет наиболее эффективно выполнять защитную функцию

Таблица 5. Данные о величине деформации Δh образцов из исследуемых составов при t = 1000°С и об их интервале стеклования

Состав	Δh, мм	Температура, °С, при которой образец деформируется на	
		3 мм (t_3)	8 мм (t_8)
1	2	3	4
№ 1_{60}	≫8.0	809	836
№ 2_{60}	0.3	≫1100	≫1100
№ 3_{60}	4.6	940	>1100
№ 4_{60}	0.5	≫1100	≫1100
№ 5_{60}	3.4	920	1096
№ 6_{60}	≫8.0	727	808
№ 7_{60}	3.0	1000	>1100
№ 8_{60}	4.8	924	1060
№ 9_{60}	3.4	995	>1100
№ 10_{60}	2.7	1040	>1100
№ 11_{60}	6.9	850	1080
№ 12_{60}	3.9	960	>1100
№ 13_{60}	0.9	>1100	>1100
№ 14_{60}	2.4	1060	>1100
№ 15_{60}	>8.0	770	920
№ 1_{70}	5.2	960	1054
№ 2_{70}	0.3	≫1100	≫1100
№ 3_{70}	3.6	980	>1100
№ 4_{70}	0.4	≫1100	≫1100
№ 5_{70}	3.0	1000	1100
№ 6_{70}	8.0	910	1000
№ 7_{70}	2.6	1060	>1100
№ 8_{70}	3.6	986	1100
№ 9_{70}	3.0	1000	>1100
№ 10_{70}	2.5	1063	>1100
№ 11_{70}	6.1	920	1100
№ 12_{70}	3.0	1000	>1100
№ 13_{70}	0.8	>1100	>1100
№ 14_{70}	2.1	1080	>1100
№ 15_{70}	8.0	893	1000

в том случае, когда температура его службы находится в пределах температурного интервала стеклования, то есть когда $3.0 \le \Delta h \le 8.0$ мм. Результаты определения Δh исследуемых стекол представлены в табл. 5. Как видно, ряд составов при температуре службы покрытия (1000°С) находился вне температурного интервала стеклования. В этой связи для дальнейшего анализа выбраны только те составы, которые при температуре службы находятся в пределах температур-

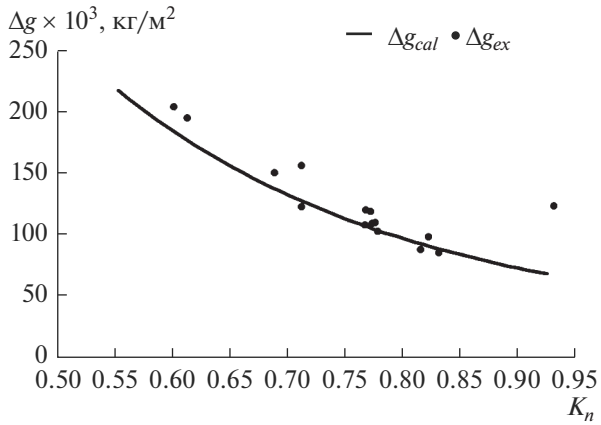

Рис. 1. Зависимость между Δg и K_n при 1000°С.

ного интервала стеклования. Это составы № 3_{60}, 5_{60}, 7_{60}, 8_{60}, 9_{60}, 11_{60}, 12_{60}, 1_{70}, 3_{70}, 5_{70}, 6_{70}, 8_{70}, 9_{70}, 11_{70}, 12_{70}, 15_{70}. График зависимости $\Delta g = f(K_n)$ для указанных составов представлен на рис. 1. Рассчитанное значение коэффициента парной корреляции между величинами Δg_{cal} и Δg_{ex} для указанных составов $r = 0.880$. Табличное значение критического коэффициента корреляции для числа степеней свободы $f = (N - 2) = 15 - 2 = 13$ и уровня значимости 5% $r_{crit} = 0.441$. Так как $r = 0.880 > r_{crit} = 0.441$, то с уверенностью 95% можно утверждать, что между величинами Δg_{cal} и Δg_{ex} присутствует тесная корреляция, следовательно уравнение (7) значимо по уровню 0.05. Это подтверждает сделанный в работе [5] вывод о наличии корреляции между характеристикой K_n, определяющей среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов и защитным действием Δg покрытий из них, при условии, что температура службы стекловидных покрытий попадает в пределы интервала их стеклования.

Аномальное поведение состава № 3_{60} и в меньшей степени № 3_{70} содержащих большое количество B_2O_3 обусловлено тем, что такие стекла согласно [5, 10, 22] обладают двухфазной природой, то есть состоят из силикатного каркаса и низкотемпературного боросиликата. Последний, являясь легкоплавкой составной частью, разупрочняет структуру этих стекол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика расчета критерия прочности K_n как характеристики, определяющей среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов. На основании результатов обработки экспертных оценок влияния различных компонентов на защитное действие Δg стекловидных покрытий выбрана система, в которой синтезированы указанные покрытия. Подтвержден ранее сделанный вывод о наличии корреляции между прочностью структурной вязи силикатных стекол и расплавов, находящихся при температуре службы в пределах интервала стеклования, и защитным действием покрытий из них.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попов Н.Н.* Применение стекол при создании защитных покрытий // Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л.: Наука, 1969. С. 219–231.
2. *Акименко А.Д., Кузелев М.Я., Скворцов А.А.* // Кузнечно-штамповочное производство. 1964. № 4. С. 37–38.
3. *Фроленков К.Ю.* // Известия ВУЗов. Машиностроение. 1997. № 7–9. С. 128–136.
4. *Frolenkov K.Yu., Frolenkova L.Yu., Shadrin I.F.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. № 1. P. 103–109.
5. *Фроленков К.Ю., Цымай Д.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 547–554.
6. *Аппен А.А., Глушкова В.Б., Каялова С.С.* // Неорганические материалы. 1965. Т. I. № 4. С. 576–582.
7. *Свирский Л.Д., Олейник М.И.* // Коррозионностойкие защитные покрытия в химическом машиностроении. Тезисы докладов. М.: Цинтихимнефтемаш, 1980. С. 36–37.
8. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1972. 350 с.
9. *Мазурин О.В., Леко В.К.* // Физика и химия стекла. 1983. Т. 9. № 2. С. 157–168.
10. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 352 с.
11. *Гуревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд. В 4-х т. Т. 3. Элементы B, Al, Ga, In, Tl,

Be, Mg, Ca, Sr, Ba и их соединения. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств // АН СССР, Ин-т высоких температур, Гос. ин-т прикладной химии; Редкол. Галушко В.П. (отв. ред) и др. 3-е изд., перераб. и расширен. М.: Наука, 1981. 471 с.

12. *Иориш В.С., Юнгман В.С.* // URL:http://www.chem.msu.ru / cgi-bin/trv.pl.
13. *Налимов В.В., Чернова Н.А.* Статические методы планирования экстремальных экспериментов. М: Наука, 1965. 340 с.
14. *Бешелев С.Д., Гуревич Ф.Г.* Математико-статические методы экспериментальных оценок. М.: Статистика, 1974. 160 с.
15. *Прохоров Ю.К., Фролов В.В.* Управленческие решения: Учебное пособие. СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. 138 с.
16. *Батунер Л.М., Позин М.Е.* Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971. 824 с.
17. Инструкция определения плавкости эмалей. Новочеркасск: НПИ, 1977. 56 с.
18. Справочник металлиста. Т. 2 / Под ред. Малова А.Н. и др. М.: Машиностроение, 1976. 717 с.
19. *Фроленков К.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 4. С. 415–421.
20. *Ферстер Э., Ренц Б.* Методы корреляционного и регрессионного анализа. Руководство для экономистов. М.: Финансы и статистика, 1983. 304 с.
21. *Львовский Е.Н.* Статистические методы построения эмпирических формул: Учеб. пособие для втузов. М.: Высш. шк., 1988. 239 с.
22. *Фроленков К.Ю., Матюхин С.И., Фроленкова Л.Ю.* // Стекло и керамика. 2018. № 9. С. 48–50.