

**Давыдик М.А., канд. тех. наук, доц. Бирюк В.А.**

**Разработка составов огнестойких стекол с заданными термомеханическими свойствами с использованием симплекс-решетчатых планов Шеффе**

*Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», г. Минск*

Описана сущность метода симплекс-решетчатого проектирования Шеффе для построения регрессионной зависимости свойств от содержания компонентов. На примере серии составов силикатных стекол, построена диаграмма «состав-свойство» позволяющая установить оптимальные области составов с целью получения противопожарных стекол.

*Ключевые слова:* огнестойкие стекла, шихтовые составы, микротвердость, температурный коэффициент линейного расширения, термостойкость, симплекс-решетчатый план, оптимизация

**M.A.Davydzik, Ph.D. (Tech.) V.A.Biruk**

**Development of compositions of fire-resistant glasses with specified thermomechanical properties using simplex-lattice Scheffe plans**

*The state educational establishment «University of civil protection of the Ministry for emergency situations of the Republic of Belarus», Minsk*

The essence of the Scheffe simplex-lattice design method for constructing of regression independence of properties on the content of components is described. Using the example of a series of compositions of silicate glasses, a "composition-property" diagram that allows to establish optimal areas of compositions in order to obtain fire-resistant glasses is constructed.

*Keywords:* fire-resistant glass, charge compositions, microhardness, temperature coefficient, heat resistance, simplex-lattice plan, optimization.

**Введение**

Темпы роста гражданского строительства неуклонно растут, при этом все чаще фасады зданий, главным образом повышенной этажности, выполняются из светопрозрачных конструкций. Пожары в высотных зданиях влекут распространение огня по всему фасаду здания, что

приводит к большим разрушительным последствиям.

Примерами таких пожаров являются пожары в Дубае в 2016, 2017 и 2020 гг., Лондоне в 2017 г., Ульсане в 2020 г., Далянь в 2021 г.

Стекло, обладая низкой устойчивостью к воздействию высоких температур пожара, разрушаясь, дает возможность выходу пожара на

фасад, что, в свою очередь, может повлечь распространение пожара на вышележащие этажи. Для решения этой проблемы применяют несколько способов: использование для ограждающих фасадных конструкция закаленных и армированных стекол, применение многослойных конструкций и наконец применение остекления, выполненного из специальных огнестойких стекол.

В последние годы в Республике Беларусь и во всем мире активно развивается строительство высотных зданий, в большинстве своем выполненных с частичным или сплошным остеклением фасадов, что ограничивает применение современных технологий пожаротушения и усложняет ведение боевых действий при тушении пожаров.

Вместе с тем в настоящий момент в нашей стране монолитные пожаростойкие (огнестойкие) стекла не выпускаются, однако на рынке представлена продукция мировых производителей («Purorape», компания AGC; «Vogrofloat», компания SCHOTT и другие).

Исследования в данной работе посвящены проблеме разработки составов огнестойких стекол, которая на сегодняшний день решается с переменным успехом. Основные сложности обусловлены необходимостью проведения большого объема экспериментальных исследований с использованием дорогостоящих (дефицитных) сырьевых компонентов.

Важным этапом работы является оптимизация области опытных составов стекол с целью обеспечения требуемого комплекса физико-химических свойств. Кроме этого, использование методов математиче-

ского планирования эксперимента позволит уменьшить объем экспериментальных работ при сохранении высокой достоверности и надежности результатов.

### Основная часть

Разработка шихтового состава для производства противопожарных стекол – трудоемкий и длительный процесс. Стекла заданных эксплуатационных параметров являются результатом оптимального сочетания многих компонентов. Чтобы определить влияние одного компонента на термомеханические свойства, необходимо совершить множество операций. При исследовании влияния нескольких компонентов количество опытов может сильно возрасти. Поэтому основной целью было разработать план эксперимента для изучения совместного влияния, оказываемого оксидом кремния, оксидом бора, оксидом алюминия, на такие свойства стекла, как температурный коэффициент линейного расширения, микротвердость и термостойкость при минимальном количестве опытов.

С целью оптимизации составов опытных стекол в данной работе был применен метод математического планирования эксперимента на диаграммах «состав-свойство» по симплекс-решетчатым планам Шеффе с построением полиномиальной модели третьего порядка (10 точек) [1].

Суть метода состоит в построении регрессионной зависимости свойств смеси от содержания компонентов. На начальном этапе необходимо выбирать параметры и фак-

торы оптимизации, задаться первоначальной структурой зависимости.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (1)$$

Далее составляется план эксперимента, при этом экспериментальные точки симплекс-решетчатого плана Шеффе представляют собой  $\{q, p\}$  решетку на симплексе, где  $q$  – число компонентов смеси,  $p$  – степень полинома. По каждому компоненту имеется  $(p + 1)$  одинаково расположенных уровней  $x_j = \frac{1}{p}, \frac{2}{p}, \dots, 1$  и используются все возможные комбинации с такими значениями концентраций компонентов.

Использование данного метода математического планирования позволяет с помощью небольшого числа опытов и несложных формул установить зависимость свойств стекол от их химического состава [2]. При этом экспериментальные точки представляют собой  $\{3,3\}$  решетку на трехмерном симплексе. Записав координаты точек симплексной решетки, получили матрицу планирования (таблица 1) для построения полинома третьей степени в трехкомпонентной системе.

Основными технологическими параметрами (функциями отклика) огнестойких стекол определены термический коэффициент линейного расширения (F1), микротвердость (F2) и термостойкость (F3). Состав варьируемой части определяют три компонента, мол. %:  $x$  – оксид кремния,  $y$  – оксид бора,  $z$  – оксид алюминия.

Для случая трех факторов исходный полином имеет следующий вид:

Симплекс-решетчатые планы Шеффе целесообразно использовать, когда экспериментально изучаемое свойство определяется одной фазой. В данной работе на такие параметры, как термический коэффициент линейного расширения, микротвердость и термостойкость основное влияние оказывали оксид кремния, оксид бора, оксид алюминия.

При разработке термостойкого стекла для достижения высоких термомеханических характеристик для всех модельных составов исследуемая область системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  включает, мол. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2-5;  $\text{B}_2\text{O}_3$  5-12,5;  $\text{SiO}_2$  70-85 – при постоянном содержании компонентов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Следовательно, можем провести планирование эксперимента в частном сечении системы и оценить влияние компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  на свойства стекол. Область исследования представлена в виде равностороннего концентрационного треугольника. Положение экспериментальных точек составов опытных стекол представлено на рисунке 1.

Синтез стекол опытных составов осуществлялся на базе лаборатории высокотемпературных процессов кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета и включал несколько этапов: расчет шихтового состава, подготовка сырья и составление шихт; варка стекла в камерной газовой печи вы-

сокотемпературного синтеза; выработка и отжиг опытных стекол.

Полученные стекла подвергались исследованию термомеханических свойств: термостойкость (метод термоциклирования); микротвердость (метод по Виккерсу); механи-

ческая прочность (испытание на изгиб).

Матрица планирования эксперимента по плану Шеффе третьего порядка  $\{3,3\}$  приведена в таблице 1.

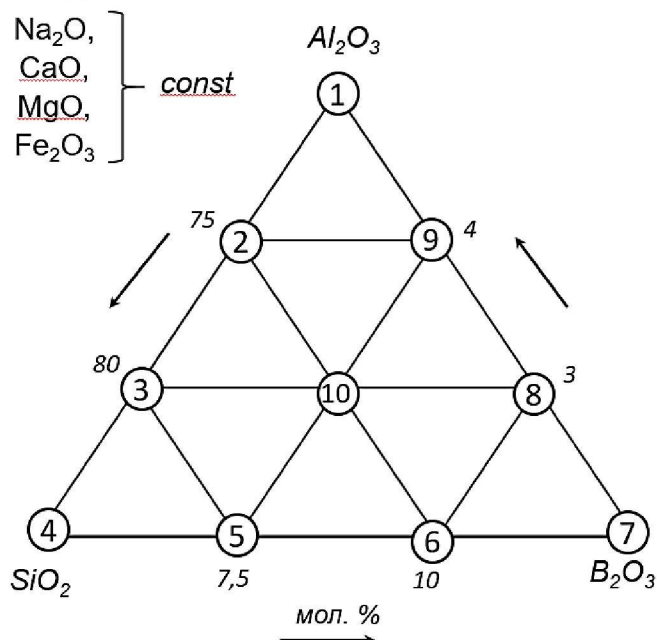


Рисунок 1. – Химические составы опытных стекол

Таблица 1. – Матрица планирования эксперимента по плану третьего порядка  $\{3,3\}$

Номер состава	x	y	z	Функции отклика		
				ТКЛР, $\times 10^{-7}$ К <sup>-1</sup> (F1)	микротвердость, МПа (F2)	термостойкость, °С (F3)
1	0	0	1	38,4	6098	100
2	1/3	0	2/3	48,6	5745	88
3	2/3	0	1/3	49,3	5826	97
4	1	0	0	51,3	5720	85
5	2/3	1/3	0	48,6	5800	90
6	1/3	2/3	0	37,4	6250	130
7	0	1	0	35,2	6525	165
8	0	2/3	1/3	40,0	6312	135
9	0	1/3	2/3	42,3	6301	124
10	1/3	1/3	1/3	41,4	6115	110

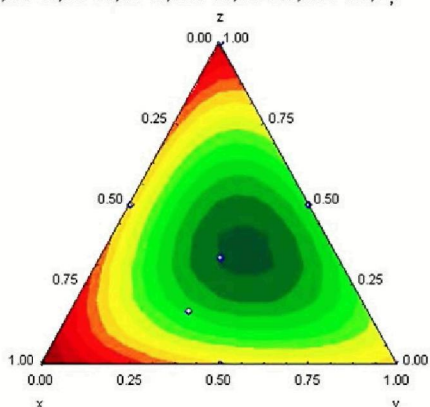
Для определения области оптимальных составов керамической массы использовался автоматизированный метод математического пла-

нирования эксперимента с использованием программы STATISTICA, в которой реализуется графически ориентированный подход к анализу

экспериментальных данных [3].  
 Диаграммы характера изменения

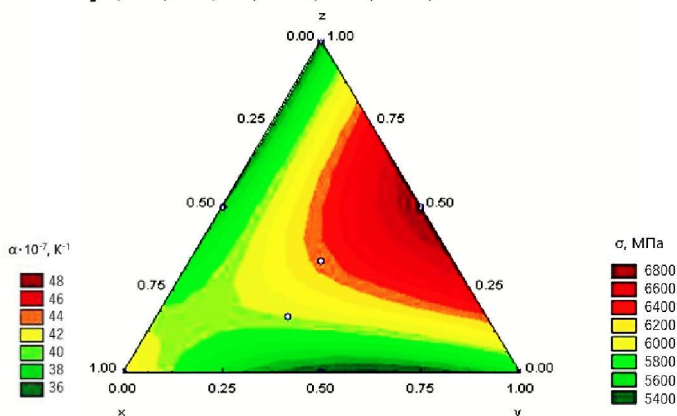
свойств от состава стекол представлены на рисунке 2 а, б, в.

$$F_1 = 24,4X + 18,5Y + 23,0Z - 12,2XY - 26,2YZ - 19,6XZ - 12X^2 - 12Y^2 - 12Z^2$$



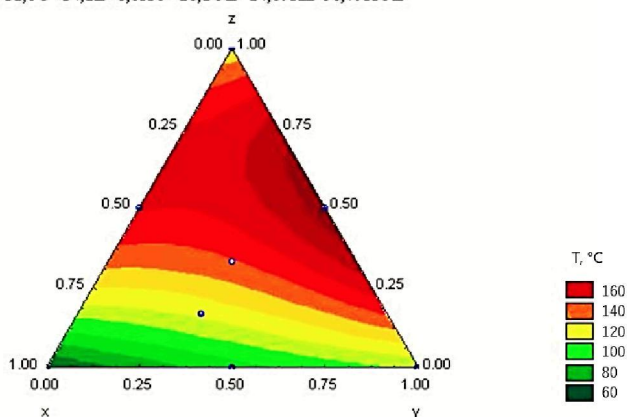
а

$$F_2 = 1,1X + 0,6Y + 0,4Z - 2,2XY + 5,2YZ - 1,0XZ + 7,50XYZ$$



б

$$F_3 = 27,9X + 32,1Y + 34,2Z + 1,6XY + 26,2YZ + 24,19XZ - 58,79XYZ$$



в

а) ТКЛР; б) микротвердость; в) термостойкость

Рисунок 2. – Диаграммы «состав-свойства» опытных стекол

На основании проведенного анализа расположения изолиний основных физико-химических свойств (ТКЛР, микротвердость и термостойкость) выбраны области составов стекол (3 точки) с оптимальными их значениями (составы 8–10). Это ряд составов тройной системы  $V_2O_3$ — $Al_2O_3$ — $SiO_2$  с постоянным содержанием  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и  $Fe_2O_3$ .

Наилучшие показатели свойств, которые косвенно характеризуют способность стекла противостоять температурному воздействию, были установлены у образцов состава

№ 10. Так, максимальные значения микротвердости и термостойкости стекол данного состава составили 6480 МПа и 146 °С соответственно, а минимальный температурный коэффициент линейного расширения  $35,9 \times 10^{-7} K^{-1}$ .

Для определения конкретных значений огнестойкости опытных стекол необходимо из шихты оптимального состава изготовить стандартные образцы листового стекла и провести натурные испытания по СТБ EN 1363-1-2009.

### Заключение

Таким образом, используя современные программные пакеты, на основании предварительно составленного алгоритма и изменения уровня варьирования удалось значительно упростить процедуру нахождения диапазона областей составов, обеспечивающих наилучшие термомеханические свойства стекол по полученным уравнениям регрессии.

Планирование эксперимента с использованием метода симплекса решетчатого планирования Шефе позволяет с достаточно высокой точностью и методической обоснованностью в ограниченный промежуток времени при минимальном объеме экспериментальных работ (10 составов опытных стекол) значительно сократить число опытов, при этом исследовать такие свойства стекла, как термический коэффициент линейного расширения, микротвердость и термостойкость, найти определенные закономерности и выделить области оптимальных шихтовых составов для получения огнестойких стекол.

Реализованные инструменты являются универсальными и могут применяться для проектирования множества составов не только стекол, но и керамики, бетонов, цементных сырьевых смесей, огнезащитных покрытий и т.д.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зедгенидзе, И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И.Г. Зедгенидзе. – М.: Наука, 1976. – 390 с.

2. Ахназарова, С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: учеб. пособие / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с., ил.

3. Боровиков, В.П. Популярное введение в современный анализ данных в системе Statistica [Текст]: учебное пособие для вузов / В.П. Боровиков. – М.: Горячая линия – Телеком, 2012. – 288 с.

### REFERENCES

1. Zedgenidze, I.G. Planirovanie eksperimenta dlya issledovaniya mnogokomponentnyh sistem.–M.: Nauka, 1976.–390 s.

2. Ahnazarova, S. L. Optimizaciya eksperimenta v himii i himicheskoj tekhnologii: Ucheb. Posobie / S. L.Ahnazarova, V.V.Kafarov.– M.: Vysshaya shkola, 1978.– 319 s., il.

3. Borovikov, V.P. Populyarnoe vvedenie v sovremennyj analiz dannyh v sisteme Statistica [Tekst]: uchebnoe posobie dlya vuzov / V.P. Borovikov. – M.: Goryachaya liniya – Telekom, 2012. – 288 s.

