

## РАЗМЕРНЫЕ ФАКТОРЫ В АНАЛИЗЕ КАЧЕСТВА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

*В. В. Мокрушин, А. Ю. Постников, А. А. Потехин, П. Г. Бережко, И. А. Царева, О. Ю. Юнчина*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на характер протекания процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а также на структуру и свойства продуктов синтеза, является однородность исходной шихты. В настоящей работе предложены подходы к оценке однородности порошковых механических смесей для СВС с помощью методов лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) и рентгеновского спектрального микроанализа (РСМ анализа), позволяющих получать и анализировать спектры с высоким уровнем локальности.

Процесс перемешивания порошковых материалов для любого практического применения сводится к взаимному механическому перемещению и перераспределению друг относительно друга частиц нескольких компонентов, отличающихся определёнными физико-химическими свойствами, и имеет целью получить смесь с относительно равномерным распределением частиц, а, следовательно, и более близкими свойствами в любой из частей получаемой смеси. При этом хорошо перемешанной считается та порошковая композиция, в которой все частицы смеси распределены по объёму статистически равномерно [1].

Известно [2], что для оценки качества перемешивания многокомпонентных порошковых композиций применяется коэффициент вариации  $V_C$  (неоднородности), используемый в математической статистике для определения величины рассеяния значений опытных данных и представляющий из себя отношение среднего квадратичного отклонения  $\sigma_n$  (СКО) содержания определяемого ключевого компонента к его массовому рецептурному содержанию в образце  $C_0$ :

$$V_C = \frac{100 \cdot \sigma_n}{C_0}. \quad (1)$$

В качестве ключевого, как правило, выбирают компонент с наименьшим содержанием по массе, или тот, который определяет специальный эффект [2]. Очевидно, что значения коэффициента вариации в процессе перемешивания порошковой смеси уменьшаются, и это указывает на то, что степень однородности многокомпонентной композиции увеличивается [3]. Однако, достижения идеальной однородности при смешении порошковых материалов невозможно в принципе, хотя бы по определению гетерогенных систем, к которым относятся порошковые композиции и их смеси. Более того, все веще-

ства окружающей материи – не однородны. Важен масштаб рассмотрения, на котором неоднородность проявляется. Для веществ и материалов, которые принято считать гомогенными, неоднородность проявляется на масштабах сопоставимых с размером молекул, для гетерогенных систем – на масштабах близких к размерам супрамолекулярных кластеров или частиц фаз, в них входящих. При этом зависимость всех свойств веществ и материалов, включая химический состав, от масштаба рассмотрения (размера выборки) при величинах меньших определённого минимального значения [4] является неотъемлемым свойством вещества.

При разработке подхода, необходимого для определения показателей однородности, по которым в дальнейшем можно было бы судить об однородности механических смесей порошковых компонентов, необходимо учитывать ряд особенностей. По формуле (1) можно оценить как макронеоднородность  $V_{\text{мак}}$  порошковых смесей, которая обусловлена отклонением содержания ключевого компонента по всему объёму экземпляра (партии) порошковой композиции, так и микронеоднородность  $V_{\text{мик}}$ , характеризующую неоднородность распределения ключевого компонента в пределах аналитического объёма. Под экземпляром материала (смеси) понимают объём хранения порошковой смеси (контейнер, мешок, банка), а также загрузку, заводскую или технологическую партию. Под аналитическим объёмом, как правило, понимают объём вещества, необходимый для проведения одного измерения в используемом для анализа методе или методике [5]. Под этим термином также иногда подразумевают минимальное возможное количество материала, которое соответствует чувствительности метода анализа. Известно также, что при уменьшении количества материала в пробе наблюдается возрастание погрешности измерения [6].

Кроме того, важны такие понятия как образец материала (смеси) и наименьшая представительная проба. Под образцом материала (смеси) понимают часть экземпляра, отбираемой для анализа, из которой изготавливают аналитические объёмы (пробы). В [7] дано определение термину наименьшая представительная проба, под которым имеется в виду наименьшее количество вещества (материала), сохраняющее все метрологические характеристики, приписанные стандартному образцу данного вещества (материала). Наименьшая представительная проба

может быть ограничена по массе, объему, длине, площади поверхности [7].

Предлагаемый в данной работе подход к определению однородности порошковых механических смесей с применением РСМ и ЛИЭС анализа заключается в анализе зависимости содержания какого-либо компонента в смеси от масштаба области возбуждения спектра. Такой анализ позволяет установить масштабные факторы однородности через численные значения определяемого из теории фракталов понятия «радиус корреляции» [3]. Данный фактор характеризует поведение свойств гетерогенных систем при изменении масштаба рассмотрения и соответствует переходу от однородного поведения к фрактальному (см. рис. 1). По физическому смыслу размер наименьшей представительной пробы близок, если не тождественен, радиусу корреляции неоднородных (фрактальных) систем.

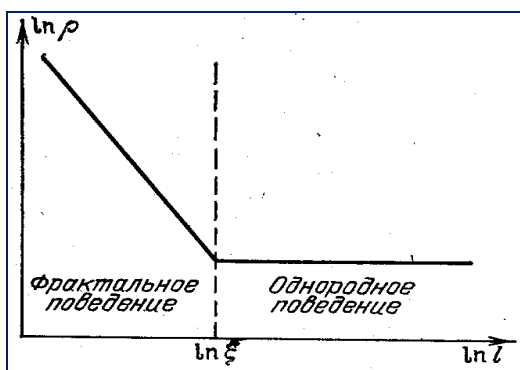


Рис. 1 Зависимость плотности гетерогенной системы от масштаба рассмотрения.  $\xi$  — длина корреляции [2]

Использование методов РСМА и ЛИЭС анализа с высоким уровнем локализации возбуждения аналитического сигнала предполагает необходимость приведения в соответствие понятий о размерах аналитической пробы и области возбуждения аналитического сигнала, с одной стороны, и размерах минимальной представительной пробы и радиусе корреляции с другой. Так как первые относятся к чувствительности и степени локализации аналитического метода, а вторые к метрологическим характеристикам анализируемого материала. Терминологическая неопределенность в отношении указанных размерных параметров может привести к недостоверным результатам определения статистических показателей однородности. При завышенных количествах материала в аналитическом объеме (пробе) информация, например, о качестве перемешивания, о которой судят по показателям однородности, не является правомерной в силу того, что достаточно точное соответствие рецептуре смеси большой выборки ничего не говорит о распределении компонентов в ней. При заниженных количествах материала в аналитическом объеме или высокой степени локальности возбуждения аналитического сигнала, значения показателей однородности

окажутся неправдоподобно высокими, в сильной степени зависящими от размера пробы.

Эксперименты по изучению гомогенизации СВС-смеси порошковых материалов проводили на системе Ti+Al с атомным отношением титана к алюминию 1:1. Смешение порошков осуществляли в ручном режиме, где грубое пятиминутное перемешивание компонентов осуществляли стеклянной палочкой в химическом стакане и смешение в режиме «пьяной бочки», где компоненты смеси перемешивали в металлическом сосуде, вращающемся произвольно в течение 10 и 20 минут. После перемешивания смесь подпрессовывали в таблетки и изучали распределение составляющих порошковую смесь материалов.

На рис. 2 и 3 представлено изменение значений коэффициентов вариации, определенных по результатам ЛИЭС анализа, характеризующих микро- и макронеоднородность приготовленных порошковых смесей в зависимости от диаметра лазерного пучка, сфокусированного на поверхности образца. Необходимо отметить, что каждое значение коэффициента вариации рассчитано по 50 параллельным определениям для микронеоднородного состояния и по 30 параллельным определениям для макронеоднородного состояния.

С увеличением диаметра лазерного пучка изменение коэффициента вариации  $V_{\text{мик}}$ , характеризующего неоднородность приготовленных СВС-композиций в микрообъеме, равном  $0,10\text{--}0,35 \text{ мм}^3$ , происходит неодинаково. Так смеси, перемешивание которых осуществлялось 10 и 20 минут в смесителе типа «пьяная бочка», с точки зрения гомогенности на микроуровне, близки, различия на всех диаметрах лазерного пучка не превышает 2,5 %.

Однако, если сравнить формы кривых, представленных на рис. 2 для смесей с 10 и 20 минутным перемешиванием, становится очевидным, что смесь с 20 минутным перемешиванием гомогенизирована несколько лучше: значения ее коэффициентов вариации уменьшаются монотонно, в отличие от волнообразного характера кривых для смесей 10 и 5 минутным перемешиванием. Коэффициенты вариации смеси с временем перемешивания 5 мин имеют заметные отличия по сравнению с остальными смесями. Наличие перегиба при 400 мкм лазерного пучка указывает, что на микроуровне локализации смесь с пятиминутным перемешиванием ведет себя неодинаково и при некоторых значениях области возбуждения атомно-эмиссионного спектра (300 и 400 мкм) микрофрагменты смеси оказываются более однородными, чем выборки составов с более длительным перемешиванием. На всех остальных диаметрах лазерного пучка показатели микронеоднородности находятся в более высокой области, при этом максимальное отличие  $V_{\text{мик}}$  от остальных смесей, проявляется для  $D = 200 \text{ мкм}$ .

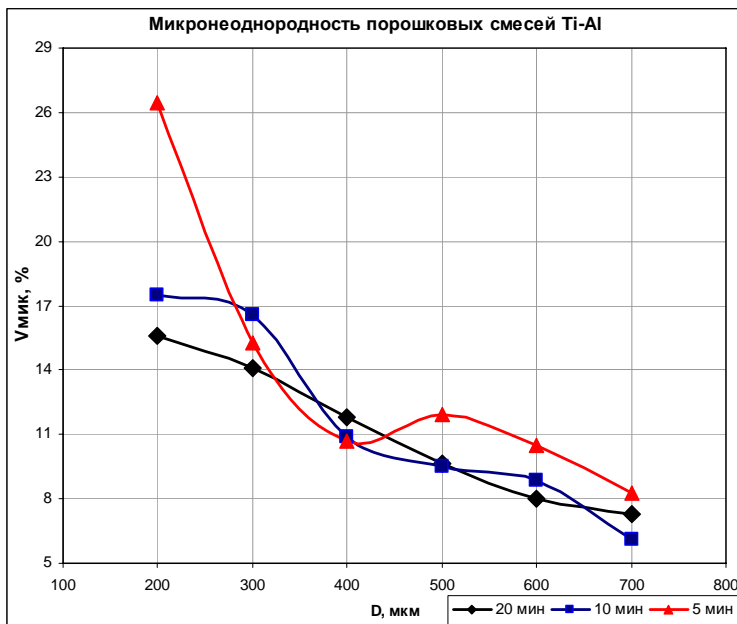


Рис. 2 Изменение коэффициента вариации микронеоднородности порошковой смеси Ti+Al с увеличением диаметра лазерного пучка

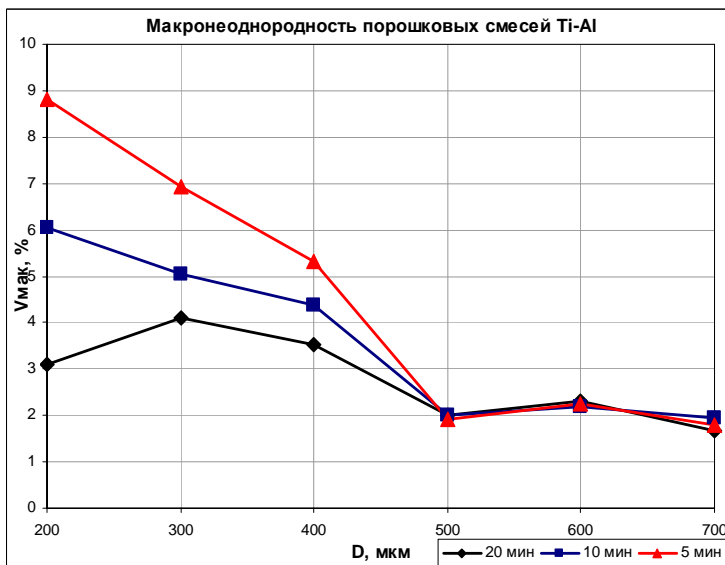


Рис. 3. Изменение коэффициента вариации макронеоднородности порошковой смеси Ti+Al с увеличением диаметра лазерного пучка

Инверсия значений  $V_{\text{мик}}$  (перехлест кривых) в диапазоне диаметра лазерного пучка, возбуждающего атомно-эмиссионный спектр, от 300 до 700 мкм не является признаком случайного разброса значений интенсивностей линий спектра, а вызывается случайным ансамблем частиц в микрообласти, которая переводится в газовую фазу, и из которой регистрируется аналитический сигнал.

Подтверждением этому служат результаты анализа характеристических рентгеновских энергодисперсионных спектров, полученных при различных

размерах области сканирования, задаваемой координатами центра первичного электронного пучка. Анализ проводился по трем координатным зонам для каждой из исследуемых смесей. Наиболее характерные зависимости содержания химических элементов на поверхности аналитической пробы от размеров области сканирования HFW<sup>1</sup>, представлены на рис. 4 и 5.

<sup>1</sup> HFW – Horizontal Field Width – дословно ширина горизонтального поля (зрения) электронного микроскопа с интегрированной функцией PCMA.

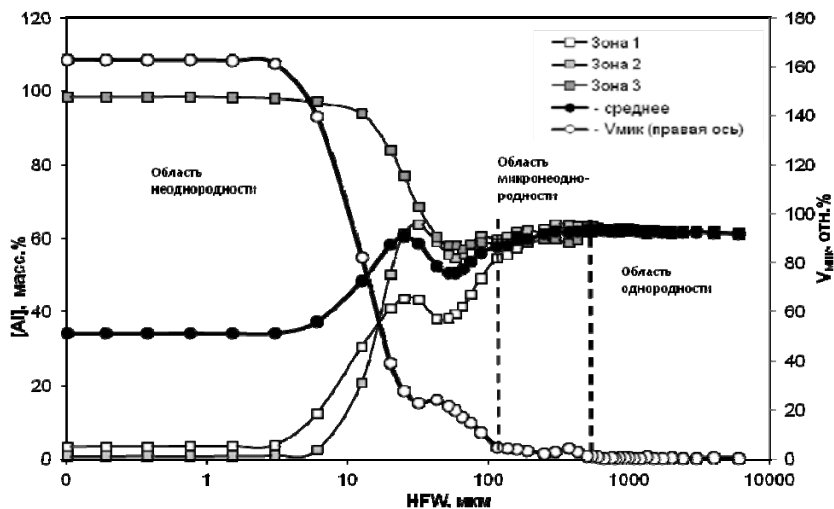


Рис. 4 Зависимость содержания алюминия на поверхности пробы смеси Ti+Al после 5 мин перемешивания от размера области сканирования (HFW)

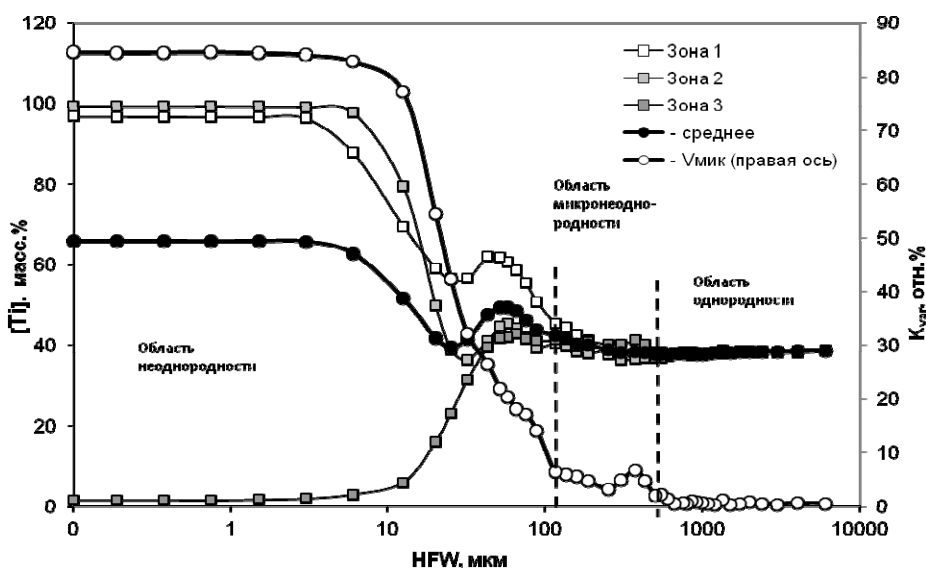


Рис. 5 Зависимость содержания титана на поверхности пробы смеси Ti+Al после 5 мин перемешивания от размера области сканирования (HFW)

Показатели микрооднородности составов Ti+Al с разным временем перемешивания по данным РСМ анализа

Состав	$R_{k1}$ , мкм		$R_{k2}$ , мкм		$V_{мик1}$ , %		$V_{мик2}$ , %		Содержание в области однородности, масс. %	
	Al	Ti	Al	Ti	Al	Ti	Al	Ti	Al	Ti
Ti+Al, 5 мин	431,4	431,4	84,7	84,7	0,51	0,84	3,53	5,32	61,92	38,08
Ti+Al, 10 мин	352,6	360,6	84,7	89,2	1,03	1,11	3,12	3,04	51,82	48,18
Ti+Al, 20 мин	580,8	586,3	79,1	79,1	0,82	1,34	3,27	4,87	62,18	37,82

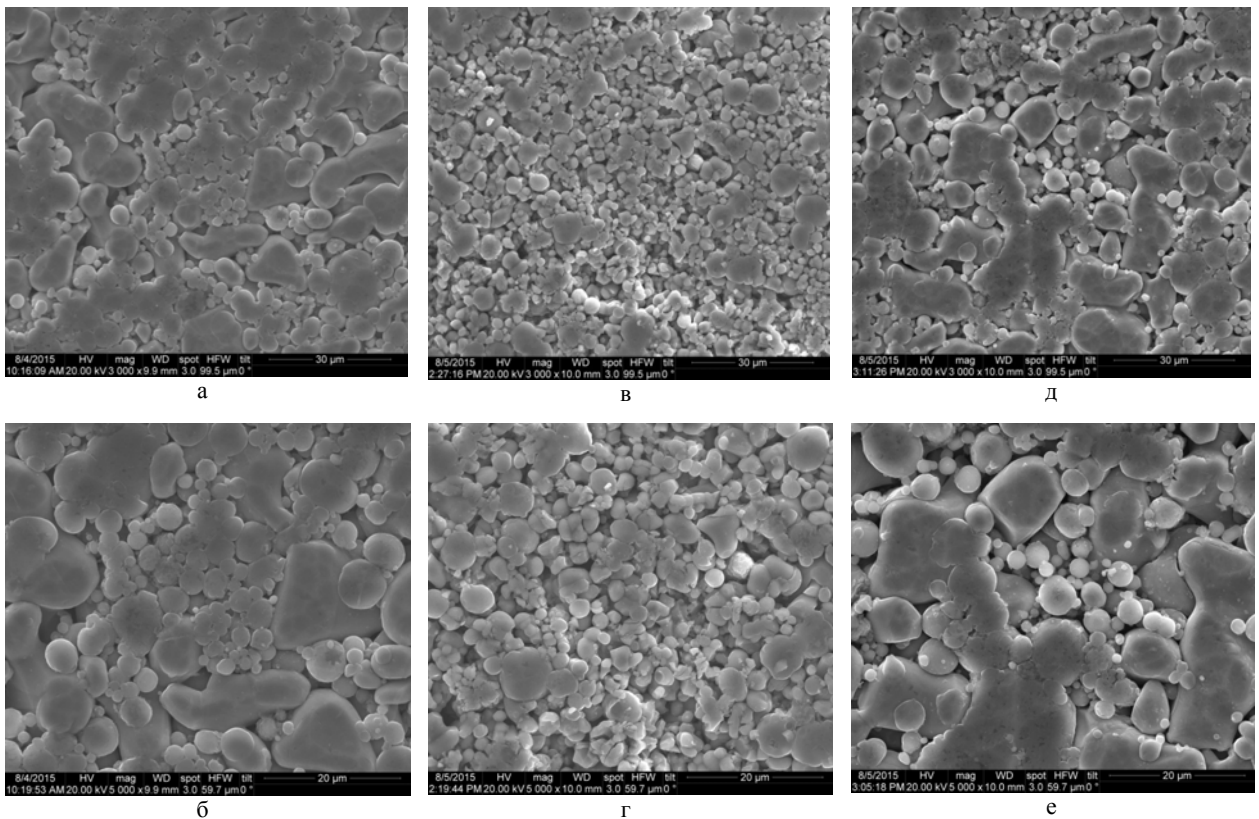


Рис. 6 Электронно-микроскопические изображения фрагментов поверхности аналитических проб смесей Ti+Al с разным временем перемешивания: а – 5 мин., при увеличении 3000×, б – 5 мин., при увеличении 5000×; в – 10 мин., при увеличении 3000×, г – 10 мин., при увеличении 5000×; д – 20 мин., при увеличении 3000×, е – 20 мин., при увеличении 5000×

В таблице приведены показатели однородности составов, установленные по поверхности единичных для каждого состава аналитических проб. В этом отношении их следует расценивать как показатели микронеоднородности с точки зрения существующих определений [7, 9].

Следует отметить, что содержание элементов в рамках данного метода определяется только по поверхности и подповерхностным слоям и по физическому смыслу не должно совпадать с рецептурой смеси из-за перекрытия (наложения) компонентов.

По данным табл. видно, что по случайному фрагменту частиц, оказавшихся на поверхности аналитических проб, микронеоднородность составов возрастает в ряду 10 мин → 5 мин → 20 мин перемешивания. Т.е. для данных конкретных ансамблей частиц, оказавшихся на поверхности распределение частиц наиболее однородно для 10 минутного перемешивания. Этот факт хорошо иллюстрируется электронно-микроскопическими (ЭМ) изображениями фрагментов поверхности частиц исследованных аналитических проб (см. рис. 6), а также объясняет инверсию значений  $V_{\text{мик}}$ , например, для диаметра лазерного пучка ЛИЭС анализа равного 400 мкм (см. рис. 2). Анализ нескольких ЭМ изображений разных фрагментов поверхности аналитических проб составов, полученных при различных увеличениях, показывает, что наблюдаемые отличия характерны для

всей поверхности проб смесей с площадью 1,13 см<sup>2</sup>. Поверхность пробы смеси с 10 минутным перемешиванием обогащена мелкой фракцией титана (см. также таблицу) и содержит меньше алюминия по сравнению со смесями при 5 и 20 минутным перемешиванием, что привело к заметно меньшему наклёпу при прессовании образцов с одинаковым количеством смеси и давлением прессования (см. рис. 6). Различие в структуре поверхностного слоя образцов вызывает и превалирование его влияния на микронеоднородность по сравнению с влиянием времени перемешивания.

Изменение показателей макронеоднородности  $V_{\text{мак}}$ , зависимость которых представлена на рис. 3, более логично отражают повышение качества перемешивания СВС-композиций в макрообъеме, составляющим 3–4 см<sup>3</sup>.

Так, с увеличением времени перемешивания коэффициенты вариации  $V_{\text{мак}}$  для всех смесей стремятся к 2 %, достигая этого значения при диаметре лазерного пучка 500 мкм. В диапазоне 200–500 мкм наблюдается очевидная разница между степенью однородности смесей в макрообъеме. Двадцатиминутное перемешивание приводит к трехкратному уменьшению значения  $V_{\text{мак}}$  при значении  $D$  равном 200 мкм. Тем не менее, важным обстоятельством является то, что кривые зависимости  $V_{\text{мак}}$  сливаются

при использовании диаметра лазерного пучка более 500 мкм.

Сопоставление данных, представленных на рис. 3, полученных методом ЛИЭС анализа с результатами РСМ анализа, приведенными на рис. 4 и 5, указывает на то, что в области однородного поведения смесей на выборках, превышающих объем  $0,5 \times 0,5 \times 0,5 = 0,125 \text{ мм}^3$ , возможна потеря информации о различиях степени однородности составов, перемешанных в указанных выше условиях.

Для выявления особенностей горения полученных СВС-смесей с разной степенью гомогенизации были проведены эксперименты по сжиганию спрессованных образцов с последующим рентгенофазовый анализом всех полученных продуктов. По результатам которого показано, что при СВ-синтезе более однородных систем с 10 и 20 минутами смешения, образуется только один продукт – моноалюминид титана, тогда как в смеси, с недостаточно длительным перемешиванием, имело место образование алюминидов иной стехиометрии.

Проведённые исследования легли в основу изобретения по заявке на патент № 2017102287 с приоритетом от 24.01.2017.

В заключении следует отметить, что проработка более глубоких подходов к оценке качества перемешивания порошковых композиций, независимо от их функционально назначения, имеет важное значение для материаловедения и метрологии. Так, в монографии [9] по развитию концепции СВС прямо указывается, что неоднородность порошковых материалов и продуктов СВ-синтеза – проблема большая, многогранная и слабо разработанная. Если на начальном этапе развития СВС-процессов обеспечению однородности порошковых смесей и продуктов СВ-синтеза придавалось большое значение, то в последнее время возникли задачи с прямо противоположной целью – не бороться с неоднородностью, а наоборот, использовать ее, получая неоднородные продукты с заданной структурной неоднородностью. К таким продуктам относят функционально-градиентные материалы (ФГМ), в которых состав распределен в объеме по заданному закону. Как оказалось, у ФГМ физические характеристики и эксплуатационные свойства могут быть заметно лучше, чем у однородных структур такого же усреднённого химического состава [9].

### **Выводы:**

1. Качество перемешивания и качество смесей не являются синонимами. Качество перемешивания определяется однородностью распределения компонентов (химической однородностью), а качество смесей – их характеристиками в соответствии с функциональным назначением и определяется изготовителями и/или потребителями

2. Масштабные факторы, имеющие физический смысл радиуса корреляции применительно к химическому составу гетерогенных порошковых систем, сами по себе являются показателями однородности. Чем меньше их значения при одинаковом «рецептурном» химическом составе, тем более однородной является система и выше качество перемешивания

3. Использование спектральных методов анализа с высоким уровнем локальности возбуждения аналитического сигнала предполагает необходимость приведения в соответствие размеров аналитической пробы и области возбуждения аналитического сигнала, с одной стороны и размеров минимальной представительной пробы или радиуса корреляции, с другой, т.к. первые относятся к чувствительности и степени локальности аналитического метода, а вторые – к метрологическим характеристикам, физико-химическим свойствам и структуре анализируемого материала.

4. При анализе однородности важно определять показатели микро- и макронеоднородности как для масштабной области однородного, так и микронеоднородного поведения аналитического сигнала.

### **Литература**

1. Плинер Ю. Л., Цеханский М. И., Болотов В. И. Оценка однородности смеси порошкообразных материалов. Труды ВНИИСО, выпуск VI. Издательство «Металлургия», 1970. С. 45–50.
2. Новиков А. М., Коробков А. М. Качество смешения пиротехнических составов. Краткий энциклопедический словарь «Энергетические конденсированные системы». – М: Янус-К, 2000. С. 516.
3. Епишин К. Л., Питюлин А. Н. Влияние процессов смешения на закономерности горения шихтовых составов. – Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 1. С. 29–33.
4. Соколов И. М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания. Успехи физических наук. 1986. Т. 150. Вып. 2. С. 233–237.
5. ГОСТ 8.531-2002. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценки однородности.
6. Основы аналитической химии. В двух книгах под ред. Ю. А.Золотова. Книга 1 Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высшая школа. 2004. С. 40.
7. ГОСТ 8.315-97. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
8. Аналитическая лазерная спектроскопия. Пер. с англ. М.: Мир, 1982, с. 131.
9. Мержанов А. Г. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. Черноголовка: Территория, 2003.