

УДК 543.08

## **Масштабные факторы в анализе однородности порошковых дисперсных систем и смесей на их основе**

**В. В. Мокрушин, И. А. Царева,  
О. Ю. Забродина, А. А. Потехин,  
П. Г. Бережко, А. Ю. Постников,  
Д. В. Чулков**

*Одной из важнейших задач в сфере изготовления и использования порошковых материалов и их смесей является контроль однородности с помощью которого можно судить, например, о качестве перемешивания или об оптимальности выбора его режимов. При этом ключевое значение имеют масштабные факторы, относящиеся как к методу анализа (размер аналитического объема, размер области возбуждения аналитического сигнала), так и к объекту анализа (размер минимальной представительной пробы). Неопределенность соотношения между указанными параметрами приводит к недоверчивым результатам в оценке однородности. Кроме того, порошковые дисперсные системы и их смеси относятся к заведомо неоднородным, фрактальным системам, все свойства которых зависят от масштаба рассмотрения. Масштабным фактором, который характеризует переход от однородного к неоднородному поведению свойств системы, является радиус (длина)*

*корреляции. В анализе однородности химического состава это минимальный размер области возбуждения аналитического сигнала, выше которого химический состав не зависит от количества вещества, а ниже – проявляется зависимость химического состава не только от размера, но и от координат области его возбуждения. Определение понятий и измерение величин масштабных факторов однородности не только устраняют неопределенность влияния количества вещества на результат анализа, но и позволяют установить тонкие различия в микро-неоднородности порошковых дисперсных систем, во многом определяющие их свойства и поведение.*

Процесс перемешивания порошковых материалов для любого практического применения получаемой механической смеси сводится к взаимному механическому перемещению и перераспределению друг относительно друга частиц двух или нескольких различных твердых фаз и имеет целью получение композиционного материала с относительно равномерным распределением частиц, а, следовательно, и более близкими свойствами в любой из частей получаемой смеси [1]. Достижение идеальной равномерности распределения компонентов при смешении порошковых материалов невозможно не только в технологическом смысле, но и в принципе, так как по определению и физическому состоянию порошковые материалы и их смеси в полной мере относятся

к понятию «дисперсные системы» [2], которые, в свою очередь, являются системами гетерогенными. К гетерогенным системам, как неоднородным по определению, термины «гомогенность» и «гомогенизация» [1] для обозначения качества перемешивания и процесса его улучшения не пригодны, во всяком случае, без использования кавычек. Под устоявшимся термином «однородность» следует понимать статистическую равномерность распределения фаз в объеме гетерогенных систем. Контроль равномерности распределения компонентов (фаз), входящих в их состав, является очень важной задачей в материаловедении, так как с его помощью можно судить о качестве перемешивания, оптимальности выбора его режимов. Хорошо перемешанной должна считаться та порошковая композиция, в которой все частицы смеси распределены по объему статистически равномерно [1]. При этом следует отличать понятия «качество перемешивания» и «качество смеси». Качество перемешивания определяется только химической однородностью или равномерностью распределения компонентов. Понятие качества смесей всегда трактуется в более широком смысле их изготовителями или потребителями по каким-либо эксплуатационным, технологическим и иным свойствам в соответствии с функциональным назначением.

Для порошковых смесей целесообразен ввод понятия достаточной однородности, т. е. такой степени перемешивания, которая удовлетворяет требованиям, вытекающим из условий дальнейшего использования приготовленной смеси [1]. В контексте статьи мы будем говорить только о химической однородности, которая однозначно характеризует качество перемешивания порошковых механических смесей [1] и определяется статистической равномерностью распределения компонентов. Например, в работе [3] для оценки качества смешения многокомпонентных порошковых композиций применяется коэффициент вариации  $K_{var}$ , используемый в математической статистике для определения величины рассеяния (дисперсии) измерений и представляющий собой отношение среднего квадратичного отклонения (СКО)  $\sigma_n$  содержания определяемого ключевого компонента к его рецептурному или среднестатистическому содержанию в образце

$$C_0: K_{var} = \frac{100 \times \sigma_n}{C_0}, \%$$

В качестве ключевого, как правило, имеют в виду компонент с наименьшим содержанием по массе или который определяет специальное функциональное свойство смеси [3].

В описании ГОСТ 8.531-2002 «Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценки однородности» в качестве характеристики однородности используется СКО содержания аттестуемого компонента, определяемого по нескольким пробам, взятым от всей массы исследуемого экземпляра дисперсного материала. При этом различают понятия макро- и микронеоднородности. Макронеоднородность – составляющая погрешности (разброса), обусловленная неоднородностью для частей образца материала, сумма масс которых равна массе экземпляра материала. Микронеоднородность – составляющая погрешности, обусловленная неоднородностью для частей материала, сумма масс которых равна массе аналитического объема. Под аналитическим объемом, как правило, понимают объем вещества, достаточный для проведения одного или нескольких измерений в используемом для анализа методе или методике (см. ГОСТ 8.531-2002). В этих определениях содержится упоминание о двух масштабных факторах однородности. Первый, начиная от самого крупного масштаба, – это экземпляр смеси, к которому в общепринятом смысле относится единичный объем изготовления (технологическая загрузка, партия) или хранения (тара). Второй – это аналитический объем. В данном случае не имеется в виду объем как конкретный размерный физический параметр, а подразумевается выборка от материала – образец или проба.

Очевидно, что значения статистических показателей равномерности распределения компонентов порошковых смесей в процессе перемешивания уменьшаются до определенных пределов,

и это указывает на то, что химическая однородность увеличивается, а качество перемешивания улучшается [4]. Идеальное качество перемешивания для гетерогенных систем – смысловой нонсенс, и актуальным является вопрос о максимально достижимой однородности. Все вещества окружающей материи неоднородны. Важен масштаб рассмотрения, на котором их 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 структур (кластеров), частиц или других образований, подходящих под определение фазы. При этом строгий подход к определению (измерению) и использованию размера наименьшей представительной пробы в аналитической химии отсутствовал, хотя было известно, что уменьшение количества материала в аналитической пробе приводит к возрастанию погрешности измерений [6].

Гетерогенная система, в которой рассматриваются явления связности или процессы переноса по перколяционным кластерам, характеризуется размерным фактором, носящим название радиус-корреляции [5]. По И. М. Соколову [5], это характерный размер кластера, пространственный масштаб неоднородной системы. Это такой характерный размер неоднородной системы, который разделяет пространственный масштаб ее рассмотрения на область однородного поведения, в которой свойства системы не зависят от размера выборки вещества, например, взятого для анализа, и область неоднородного или фрактального поведения, в которой свойства рассматриваемой системы (плотность, химический состав) зависят не только от размера, но и от местоположения (координат) рассмотрения (рис. 1).

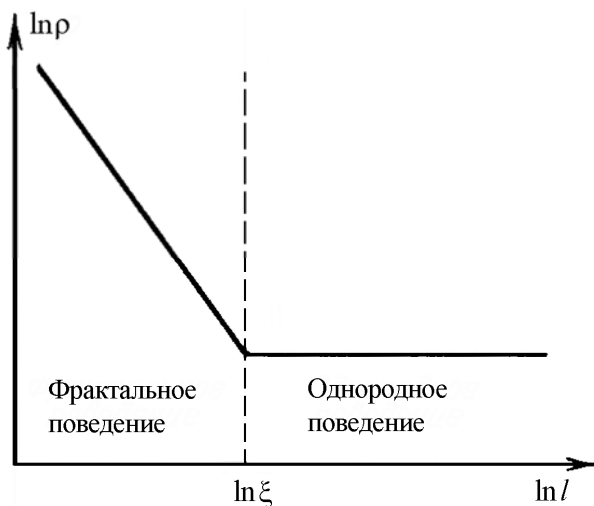


Рис. 1. Зависимость плотности гетерогенной системы от масштаба рассмотрения,  $\xi$  – длина корреляции [5]

вещества (материала), сохраняющее все метрологические характеристики, приписанные данному веществу (материалу). Наименьшая представительная проба может быть ограничена по массе, объему, длине, площади поверхности. Сопоставление определений и физического смысла терминов «радиус корреляции» и «размер наименьшей представительной пробы» позволяет утверждать, что, как минимум, в анализе однородности эти понятия оказываются тождественными. Возможно, вследствие того, что указанные понятия относятся к разным научным областям, на

Определение понятия «радиус корреляции» и его иллюстрация делают очевидной необходимость учета и сопоставления размера выборки вещества, отбираемого на исследование с величиной радиуса корреляции. Судить об однородности системы по выборке, размер которой меньше радиуса корреляции, бессмысленно, пусть даже современные аналитические методы и позволяют анализировать состав чрезвычайно малых количеств вещества с достаточно высокой точностью. Таким образом, к уже имеющимся двум масштабным факторам определения однородности гетерогенной системы добавляется еще один – радиус корреляции.

Важным размерным фактором в анализе однородности является размер наименьшей представительной пробы. В ГОСТ 8.315-97 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения», под ним понимается «наименьшее количество

факте их тождественности внимание не акцентировалось. При этом строгий подход к определению (измерению) и использованию размера наименьшей представительной пробы в аналитической химии отсутствовал, хотя было известно, что уменьшение количества материала в аналитической пробе приводит к возрастанию погрешности измерений [6].

Современные методы анализа, например такие как рентгеновский спектральный микроанализ (РСМ анализ) и лазерно-искровой эмиссионный спектральный анализ (ЛИЭС анализ), обладают высокой степенью локальности. Локальность метода – это линейный размер микрообъема, из которого с заданной вероятностью регистрируется аналитический сигнал [7]. Статистически достоверные характеристические рентгеновские спектры в РСМ анализе получаются с поверхности  $\sim 1,0 \text{ мкм}^2$  при диаметре электронного зонда 100–300 нм [7]. Минимальный диаметр пучка лазера, возбуждающего атомно-эмиссионный спектр,  $\sim 10 \text{ мкм}$ . При этом количество вещества, достаточное для получения представительных спектров, составляет  $10^{-15}$  и  $10^{-8}$  г соответственно для РСМ [7] и ЛИЭС [8] анализа. Так мы подошли к последнему, но не менее важному масштабному фактору в анализе однородности дисперсных систем – размеру области возбуждения аналитического сигнала (спектра).

Приведем для наглядности и последующего анализа список основных масштабных факторов<sup>1</sup> в определении показателей однородности не только в порядке упоминания в тексте, но и по мере уменьшения масштаба:

- 1)  $V_m$  – объем (масса  $M_m$ ) экземпляра дисперсного материала (смеси);
- 2)  $V_a$  – аналитический объем (масса аналитического объема  $M_a$ , линейный размер/радиус аналитического объема  $R_a$ );
- 3)  $R_{\min}$  – размер (линейный размер/радиус, масса  $M_{\min}$  или объем  $V_{\min}$ ) минимальной представительной пробы;
- 4)  $\xi$  – длина/радиус корреляции (очевидно, что можно иметь в виду массу  $M_\xi$  и объем  $V_\xi$  корреляции);
- 5)  $R_{a.s.}$  – размер/радиус (масса  $M_{a.s.}$ , объем  $V_{a.s.}$ ) области возбуждения аналитического сигнала.

Часть масштабных факторов относится к свойствам и структуре анализируемого материала, а часть – к методическим особенностям, чувствительности и степени локальности аналитических методов. Только этот аспект является достаточным основанием для необходимости учета и сопоставления масштабных факторов при анализе однородности. Кроме того, факторы, имеющие физический смысл размера наименьшей представительной пробы или радиуса корреляции применительно к химическому составу порошковых дисперсных систем, сами по себе являются информативными показателями однородности. Чем меньше их значения при одинаковом химическом составе, тем более однородной является система. Возможная терминологическая неопределенность и отсутствие информации о положении границ и протяженности областей однородного и фрактального поведения свойств материалов могут привести к недостоверным или невозможным результатам их рассмотрения на малых масштабах. Любые измерения, предполагающие отбор и использование для анализа микрообъемов вещества, будут сопровождаться отсутствием сходимости результатов, если их характерный размер меньше радиуса корреляции, т. е. когда количество материала в выборке оказывается меньше размера минимальной представительной про-

<sup>1</sup> Здесь уместно напомнить, что размерные факторы могут выражаться через единицы длины, объема и массы, между которыми возможен пересчет через плотность и геометрические характеристики.

бы. 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 соответствие рецептуре или высокие показатели однородности большой выборки смеси, взятой на анализ, ничего не говорят о распределении компонентов в ней. Так какой же объем соответствует размеру наименьшей представительной пробы и можно ли его измерить? Ответ на этот вопрос может быть получен при описании следующих примеров.

На рис. 2 и 3 представлены графики изменения значений коэффициентов вариации относительных интенсивностей линий атомно-эмиссионных спектров проб эквимолярной смеси порошков титана и алюминия [9] с разным временем перемешивания в зависимости от диаметра ( $D$ ) лазерного пучка ЛИЭС анализатора. Энергия пучка оставалась постоянной, что приводило к изменению ее плотности, но количество вещества, испаряемого с поверхности и переводимого в плазму, оставалось приблизительно пропорциональным диаметру.

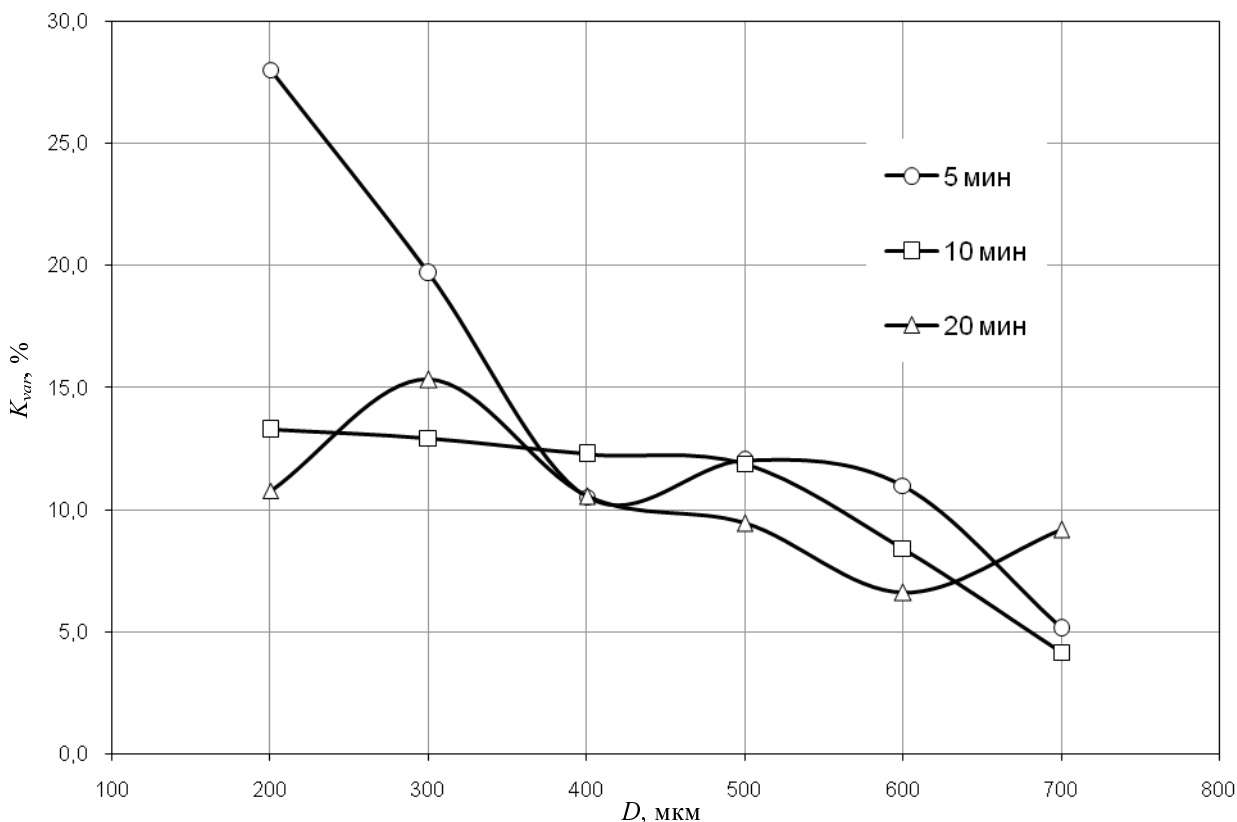


Рис. 2. Изменение показателя микронеоднородности порошковой смеси Ti+Al с увеличением диаметра лазерного пучка

На рис. 2 эти зависимости приведены для единичных аналитических проб и соответствуют понятию микронеоднородности, а на рис. 3 – усредненные данные для проб, отобранных из различных мест объема хранения экземпляров (опытных партий) смесей с разным временем перемешивания, которые относятся к понятию макронеоднородности.

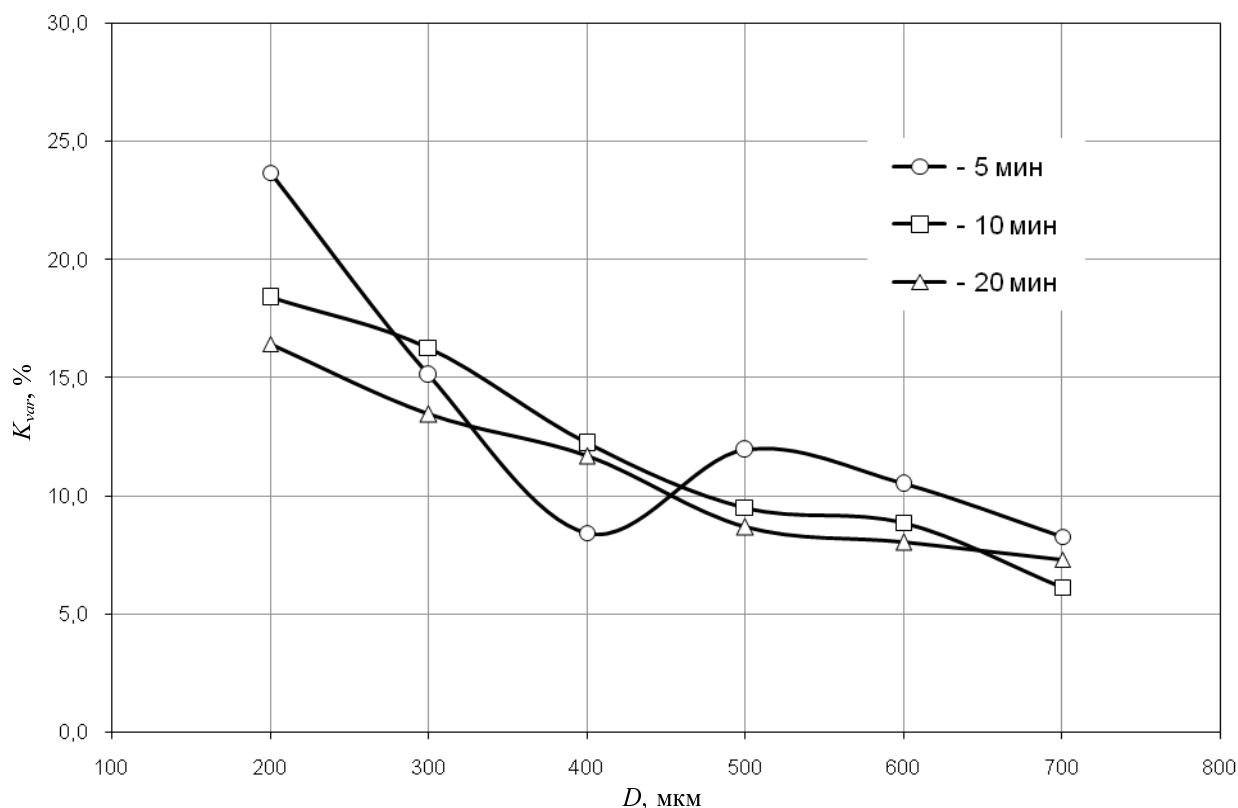


Рис. 3. Изменение показателя макронеоднородности порошковой смеси Ti+Al с увеличением диаметра лазерного пучка

При сравнении данных рис. 2 и 3 следует отметить, что значимое различие в показателях микронеоднородности и макронеоднородности, которое коррелирует с влиянием времени перемешивания, наблюдается только для  $D < 300$  мкм. При всех других значениях диаметра пучка в диапазоне от 300 до 700 мкм показатели однородности для смесей с разным временем перемешивания практически не различаются и возможность различать их однородность данным методом практически утрачивается. Между тем в этом диапазоне изменения  $D$  вырождается зависимость аналитического сигнала и его разброса, вызванного неоднородностью материала, от размера области возбуждения в данном случае атомно-эмиссионного спектра. Это означает, что минимальной представительной пробой для данных смесей следует считать выборку вещества с размером  $D$  не менее 400 мкм, естественно при выбранных для анализа условиях подготовки аналитической пробы (прессованная таблетка со степенью уплотнения 0,84 отн. ед.). Нетрудно оценить массу вещества, соответствующую понятию наименьшей представительной пробы, при условии, что его объем, переводимый в плазму лазерным пучком, представляет собой полушарие:  $m \approx 1/2 \cdot \pi / 6 \cdot 0,04^3 \cdot 3,85 \cdot 0,84 \approx 5 \cdot 10^{-5}$  г (здесь  $3,85$  г/см<sup>3</sup> – это значение кристаллической плотности эквимольной смеси Ti+Al). Любые методы анализа или исследования, для которых размер пробы или локальности соответствует массе данной смеси, менее 0,05 мг, вряд ли позволят получить достоверную информацию о ее свойствах.

Использование метода РСМ анализа с более высокой локальностью области возбуждения рентгеновского характеристического спектра позволяет внести некоторую ясность в анализ одно-

родности на различных масштабах. Например, можно объяснить «перехлест» кривых на рис. 2, полученных методом ЛИЭС анализа при  $D \geq 300$  мкм. На рис. 4 и 5 представлены зависимости содержания Al и Ti на поверхности образца смеси, полученной перемешиванием в течение 5 мин. Эти данные получены для единичного аналитического объема, и статистические показатели, установленные в его пределах, должны считаться показателями микронеоднородности (см. ГОСТ 8.531-2002). Видно, что по этим графикам отмечается два масштабных перехода с разной степенью зависимости от размера области возбуждения спектра (HFW<sup>2</sup>), а не один, как можно было ожидать в соответствии с данными работы [5] (см. рис. 1). Границы при ~100 и ~500 мкм на рис. 4 и 5 отмечены пунктирными линиями. Между ними расположена область с относительно слабой зависимостью содержания химических элементов от размера области возбуждения спектра. По аналогии с [5], данную масштабную область следует считать областью микронеоднородного поведения аналитического сигнала, так как слева от нее расположена область неоднородного (фрактального) поведения, а справа, соответственно, – область однородного поведения.

Масштабные переходы от области однородного к области микронеоднородного и далее к области неоднородного поведения аналитического сигнала разделяются масштабными границами и характеризуются двумя значениями радиусов корреляции  $\xi_1$  и  $\xi_2$ . Как уже отмечалось, эти параметры также являются показателями однородности и их меньшие значения характеризуют более высокую химическую однородность. Кроме того, может представлять определенный интерес протяженность масштабной области микронеоднородного поведения аналитического сигнала  $\Delta\xi_{1,2} = (\xi_1 - \xi_2)$ , выраженная в микрометрах или относительных единицах, например, определяемых отношением  $\xi_{1/2} = \xi_1/\xi_2$ .

В табл. 1 приведены показатели однородности составов, установленные по поверхности единичных для каждого состава аналитических проб методом РСМ анализа. По данным таблицы видно, что по случайному фрагменту частиц, оказавшихся на поверхности аналитических проб, микронеоднородность составов нарастает в ряду 10 мин → 5 мин → 20 мин перемешивания.

Таблица 1

Показатели микронеоднородности, установленные для единичных аналитических объемов смесей Ti+Al с разным временем перемешивания по данным РСМ анализа

Смесь	Радиус корреляции				Коэффициент вариации				Содержание на поверхности* при HFW $\geq \xi_1$ , % по массе		$\xi_{1/2}$ , отн. ед.	
	$\xi_1$ , мкм		$\xi_2$ , мкм		$K_{var1}$ , %		$K_{var2}$ , %					
	Al	Ti	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	5,1	5,1
Ti + Al, 10 мин	352,6	360,6	84,7	89,2	1,03	1,11	3,12	3,04	51,82	48,18	4,2	4,0
Ti + Al, 20 мин	580,8	586,3	79,1	79,1	0,82	1,34	3,27	4,87	62,18	37,82	7,3	7,4

Примечание: \* Содержание элементов определяется только по поверхности и подповерхностным слоям и не должно совпадать с рецептурой смеси из-за перекрытия (наложения) компонентов.

<sup>2</sup> HFW – Horizontal Field Width – ширина горизонтального поля (зрения) электронного микроскопа с интегрированной функцией РСМ анализа.

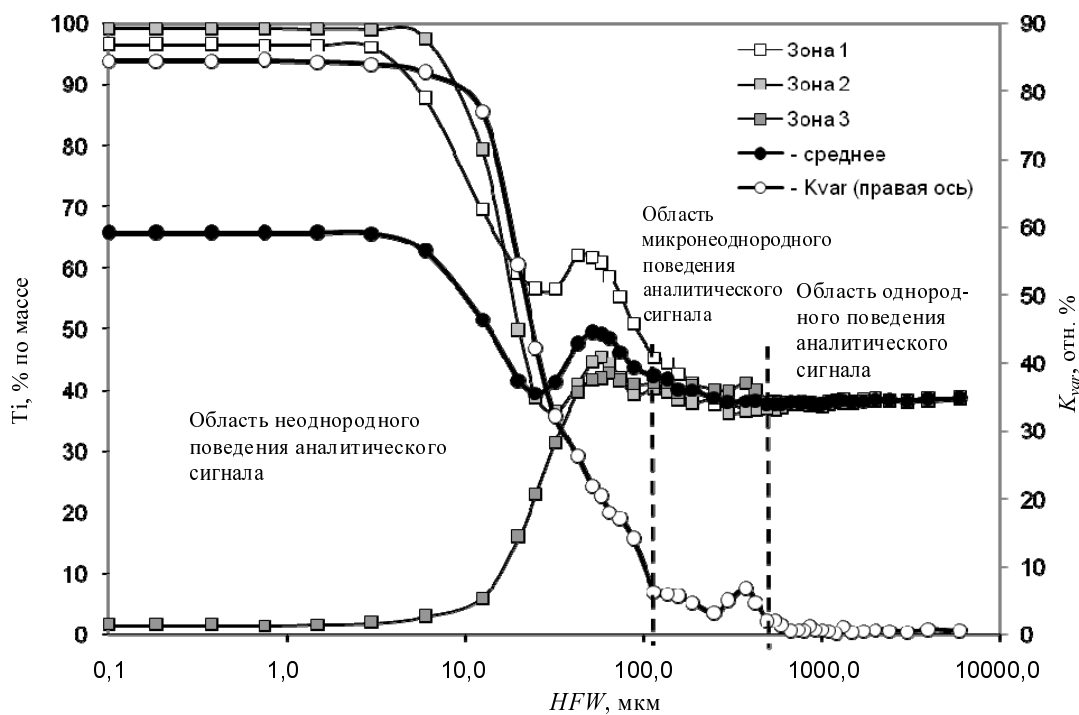


Рис. 4. Зависимость содержания титана на поверхности пробы смеси Ti+Al после 5 мин перемешивания от размера области сканирования (HFW)

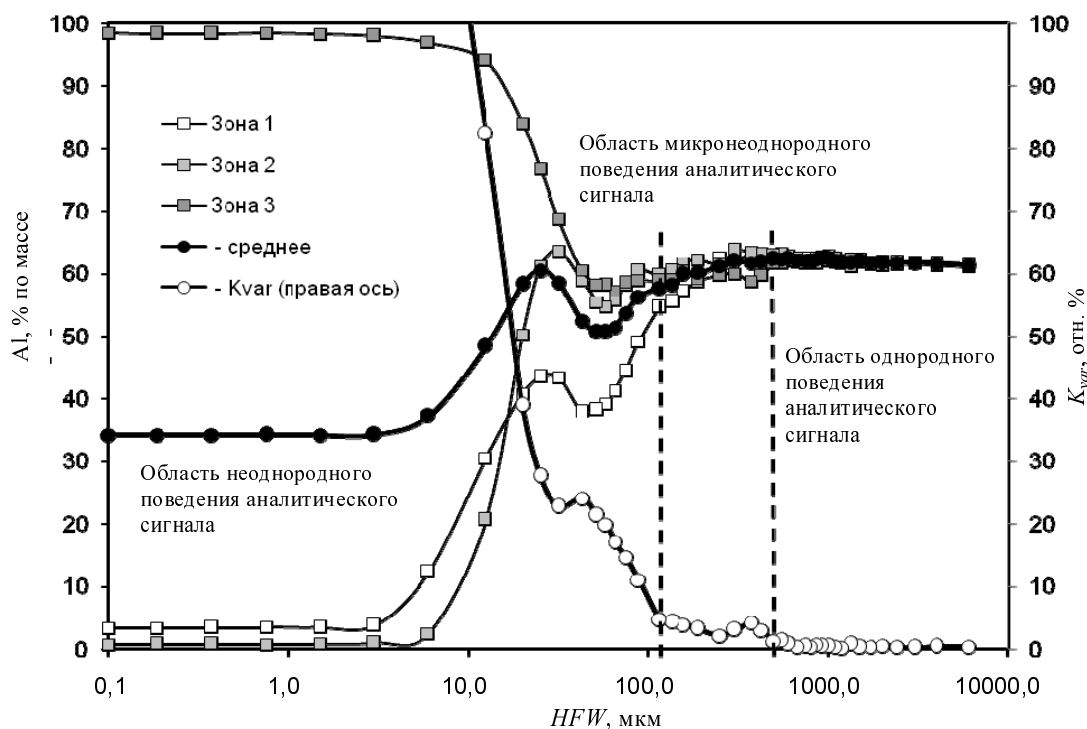


Рис. 5. Зависимость содержания алюминия на поверхности пробы смеси Ti+Al после 5 мин перемешивания от размера области сканирования (HFW)



Таким образом, для данных конкретных ансамблей частиц, оказавшихся на поверхности, распределение частиц наиболее однородно для десятиминутного перемешивания. Этот факт хорошо иллюстрируется электронно-микроскопическими (ЭМ) изображениями фрагментов поверхности частиц исследованных аналитических проб (рис. 6 и 7), а также объясняет инверсию значений  $K_{var}$  (перехлест кривых на рис. 2).

Наблюдаемое отличие в случайном наборе (ансамбле) частиц оказалось характерно для всей поверхности проб смесей на площади предметного столика  $1,13 \text{ см}^2$ . Так, например, поверхность пробы смеси с десятиминутным перемешиванием обогащена мелкой фракцией титана (см. также табл. 1) и содержит меньше алюминия по сравнению со смесями при 5- и 20-минутном перемешивании, что привело к заметно меньшему наклепу (см. рис. 5 и 6) при изготовлении аналитических проб методом прессования. Очевидно, что случайное образование различных сочетаний тех или иных частиц на поверхности единичных аналитических проб смеси может приводить к превалированию стохастичности над ожидаемым повышением упорядоченности, вызванным увеличением длительности перемешивания. Локальные флуктуации в распределении частиц вызывают невоспроизводимый (случайный) ход кривых показателей микронеоднородности в зависимости от диаметра лазерного пучка для единичных проб смесей с различным временем перемешивания (см. рис. 2). При этом, как видно из рис. 3, случайный характер изменения показателей макронеоднородности, установленных по данным ЛИЭС анализа для всех проб смесей в пределах их экземпляров, также сохраняется. Ожидаемое повышение макрооднородности смесей, которая должна закономерно возрастать с увеличением времени перемешивания в ряду 5 мин  $\rightarrow$  10 мин  $\rightarrow$  20 мин, наблюдается только для  $D = 200 \text{ мкм}$ .

Оценим некоторые свойства смесей, которые характеризуют их качество по функциональному назначению, как композиций для СВС, и проследим взаимосвязь между качеством перемешивания и качеством продукта синтеза. СВС-композиция Ti+Al в эквимолярном соотношении компонентов должна приводить к образованию интерметаллического соединения – моноалюминид титана TiAl. Вполне резонно ожидать, что более высокое качество перемешивания должно приводить и к более качественному продукту синтеза. На рис. 8 представлены рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза для смесей с 5- и 10–20<sup>3</sup>-минутным перемешиванием. Видно, что при проведении синтеза из более макрооднородной шихты (с 10 и 20 мин перемешивания) образуется только один продукт – моноалюминид титана, тогда как в смеси с недостаточно длительным перемешиванием образовывались также алюминиды иной стехиометрии.

Еще одним примером проявления макронеоднородности смеси является различие в калорийности пиротехнических составов, аналогичных [10], на основе перхлората калия и титана с большой «перегрузкой» по горючему веществу. Значимым оказалось различие в содержании окислителя в образцах, отобранных из разных мест объема хранения одного и того же экземпляра смеси. На рис. 9 приведены зависимости содержания хлора, характеризующего содержание перхлората калия, от размера области сканирования в РСМ анализе. Видно, что указанные зависимости несколько различаются для образцов из разных мест хранения. Значения среднеквадратичного

---

<sup>3</sup> Дифрактограммы продуктов синтеза из шихты, полученной после 10 и 20 мин перемешивания, практически не отличаются.

отклонения значительно выше для образца 2. Из этого следует, что образец 2 менее однороден, чем образец 1, что также подтверждается сопоставлением усредненных кривых содержания хлора в зависимости от HFW (рис. 10). При этом оказалось, что образец состава с меньшей удельной калорийностью содержит меньше окислителя по сравнению с образцом, отобранном из другого места объема хранения партии смеси и обладающим большим удельным тепловыделением. Меньшее содержание окислителя привело к снижению полноты сгорания горючего и, соответственно, к меньшему тепловыделению.

Следует отметить, что в качестве примеров были приведены сведения о влиянии макронеоднородности на брутто свойства смесей, хотя в нашей практике уже встречались случаи, когда показатели микронеоднородности сказывались на динамических характеристиках, связанных с межчастичными взаимодействиями, проявляющимися на микронных и субмикронных масштабах. В частности, к таким характеристикам относится скорость распространения фронта горения и, следовательно, время горения СВС композиций. Например, для СВС композиций на основе порошков циркония и оксидов металлов IV–VI групп отмечаются более длительное время горения и значительно больший разброс его значений для образцов тех смесей, у которых наблюдаются более высокие значения  $\xi_1$  и, соответственно, более протяженные области микронеоднородного поведения. При этом прочие показатели микро- и макронеоднородности были близки между собой.

Описанные выше представления о необходимости учета и сопоставления масштабных факторов при использовании методов, обладающих высокой локальностью, для анализа однородности порошковых дисперсных систем легли в основу группы изобретений по патенту «Способ определения показателей однородности дисперсного материала спектральным методом и способ определения масштабных границ однородности дисперсного материала спектральным методом», приоритет № 2017102287 от 24.01.2017 г., важным отличительным признаком которого является подход к точному (с точностью до шага изменения HFW) определению положения масштабных границ однородности. Данный подход реализуется на основе определения понятий об однородном и неоднородном (фрактальном) поведении свойств гетерогенных систем, а именно, об отсутствии или наличии их зависимости от масштаба рассмотрения, а также об ее интенсивности. Правомерность такого подхода иллюстрируется графиком изменения производной функции зависимости содержания химического элемента, относящегося к какому-либо компоненту смеси, от размера области возбуждения спектра (рис. 11).

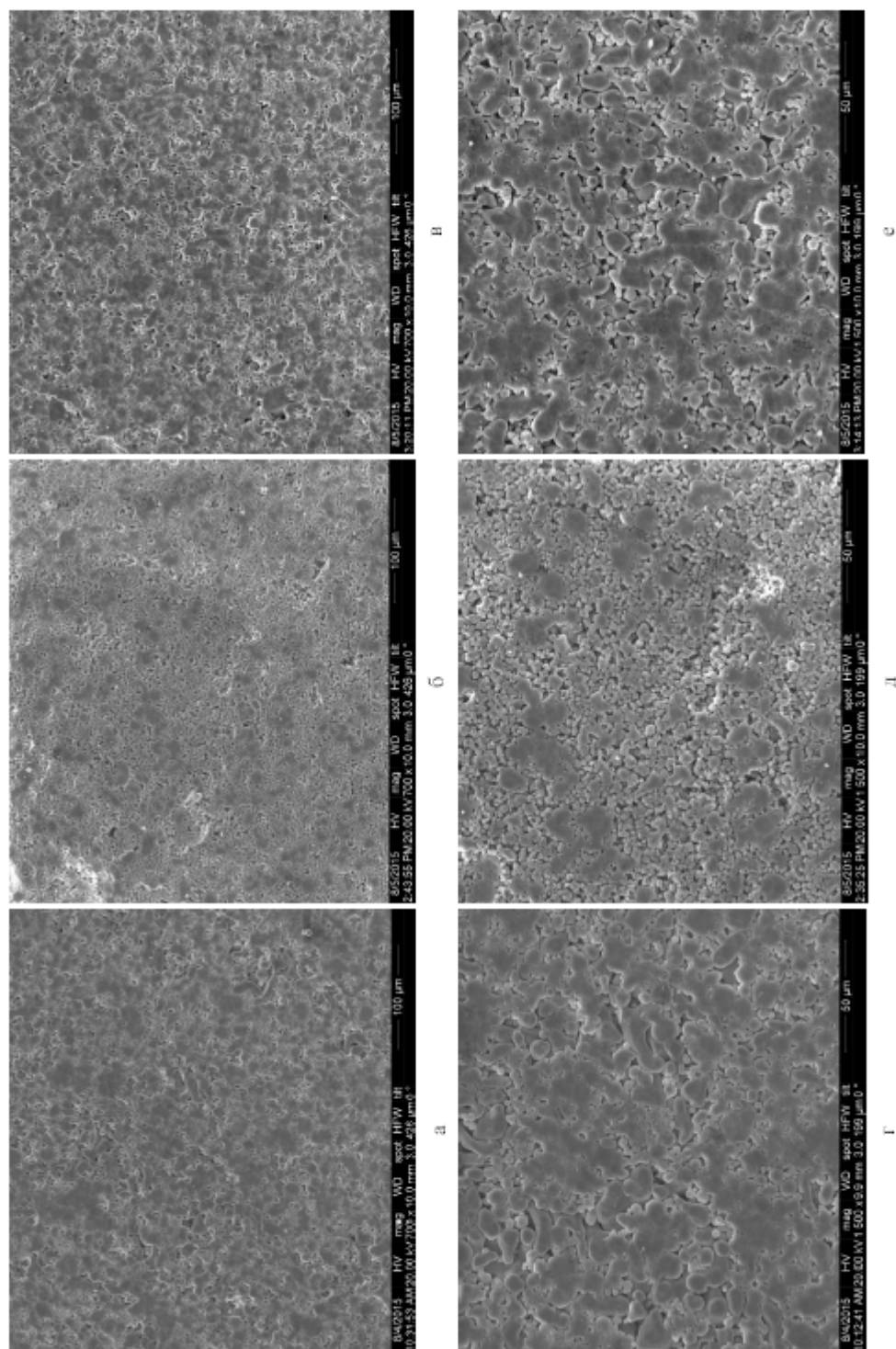


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения фрагментов поверхности аналитических проб сплавов Ti+Al с разным временем перемешивания: 5 мин (а, г); 10 мин (б, д); 20 мин (в, е) при увеличении 700× сверху и 1500× внизу

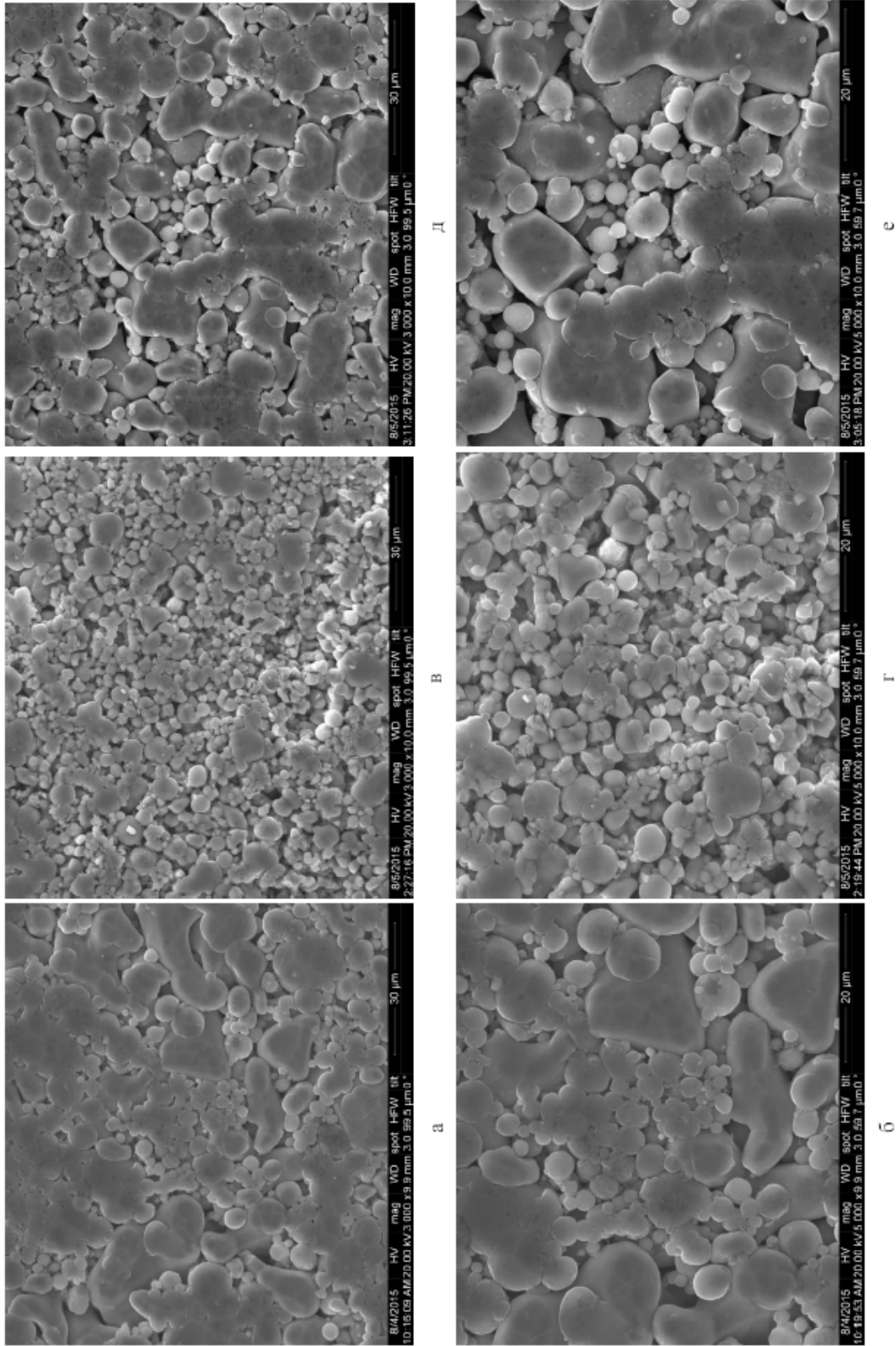
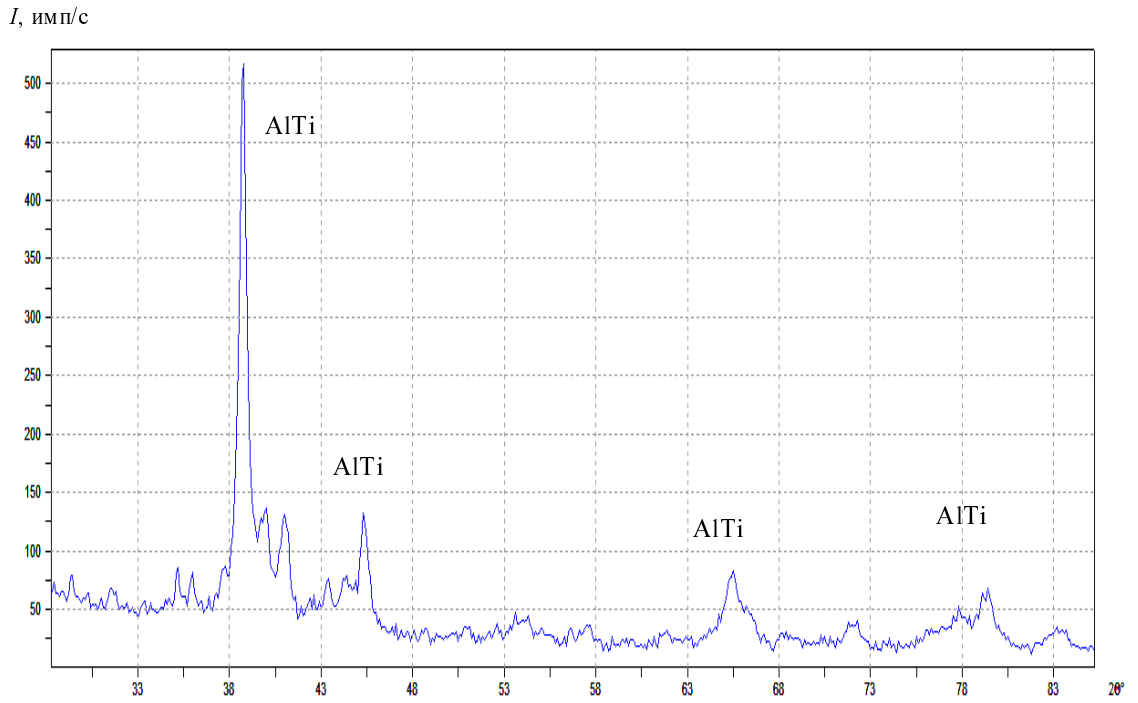
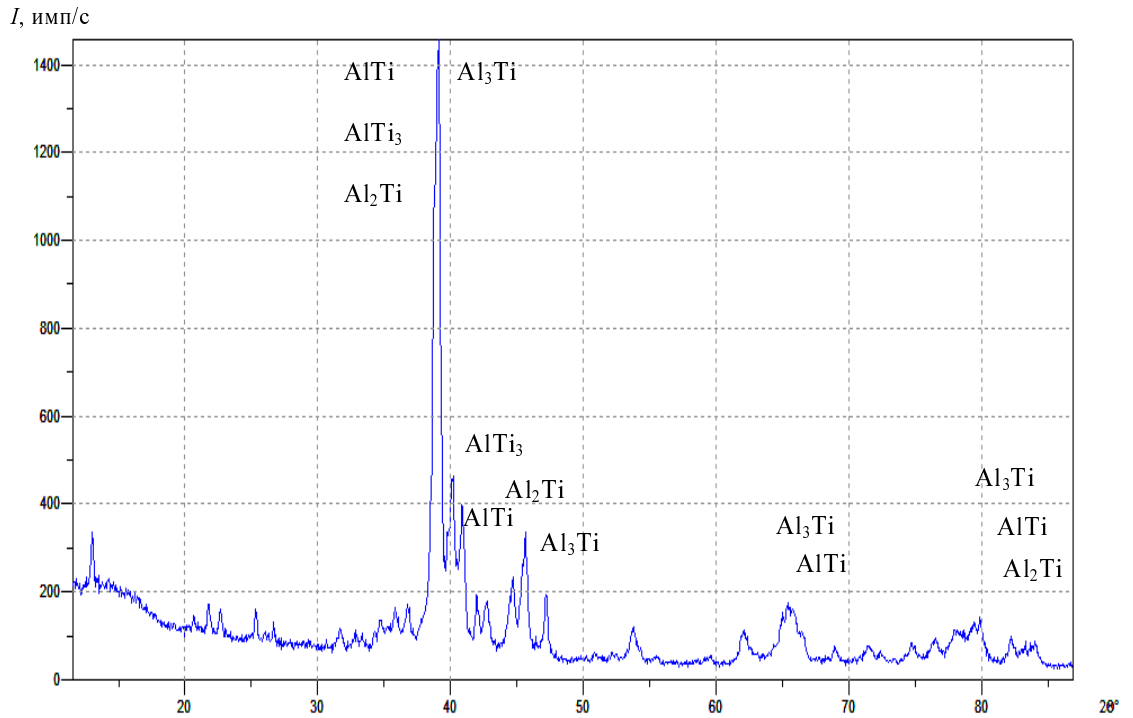


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения фрагментов поверхности аналитических проб смесей Ti+Al с разным временем перемешивания: 5 мин (а, б); 10 мин (в, г); 20 мин (д, е) при увеличении 3000× сверху и 5000× внизу



а



б

Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы продуктов СВС синтеза из смесей с 20 (а) и 5 (б) минутами перемешивания

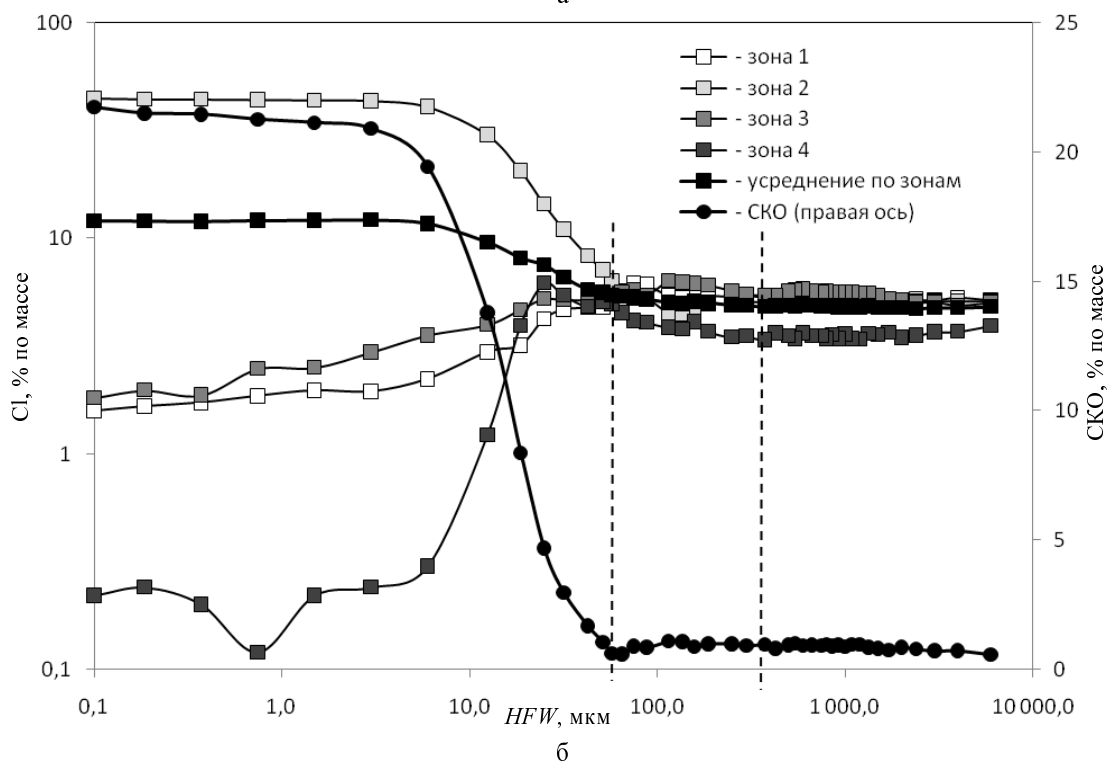
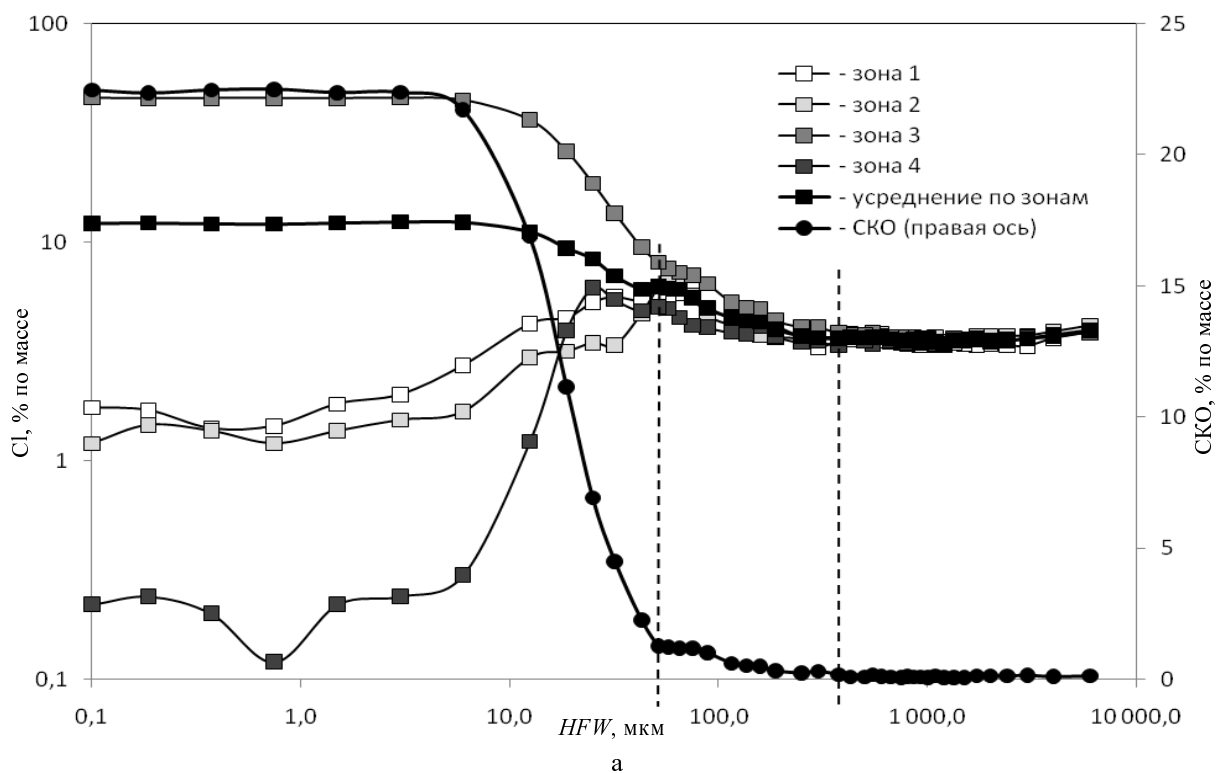


Рис. 9. Содержание хлора в различных координатных зонах образцов 1 (а) и 2 (б), отобранных из разных мест объема хранения одного экземпляра смеси в зависимости от размера области сканирования

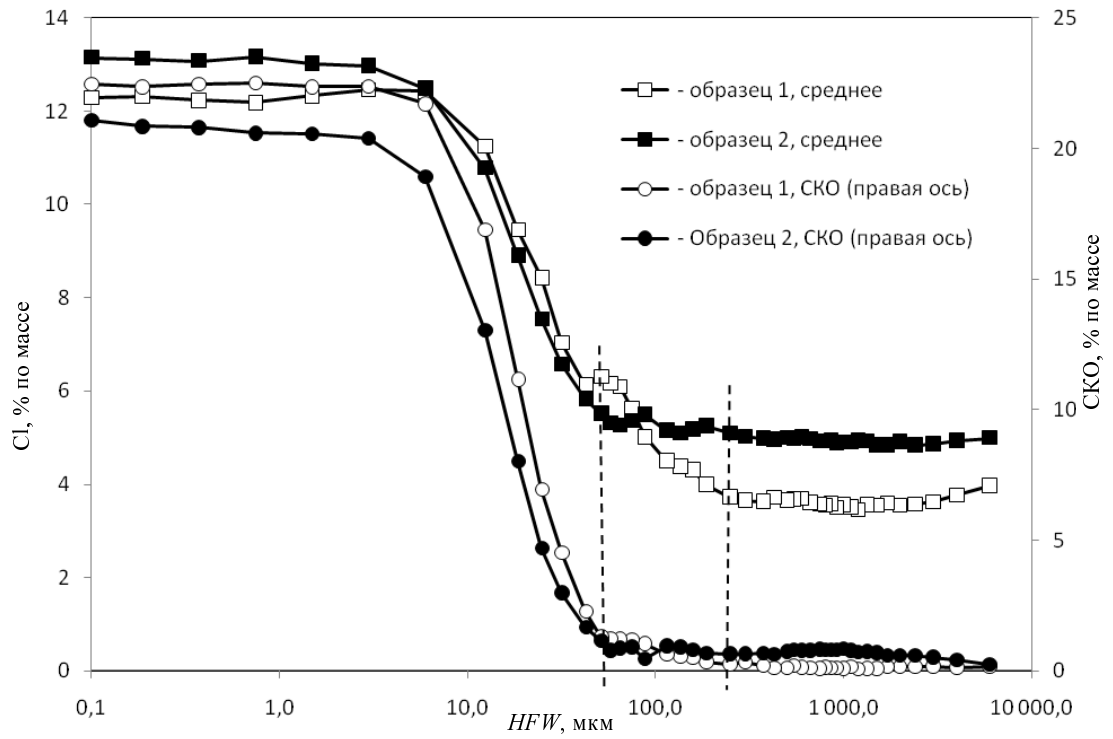


Рис. 10. Усредненные значения содержания хлора на поверхности образцов 1 и 2 в зависимости от размера области сканирования

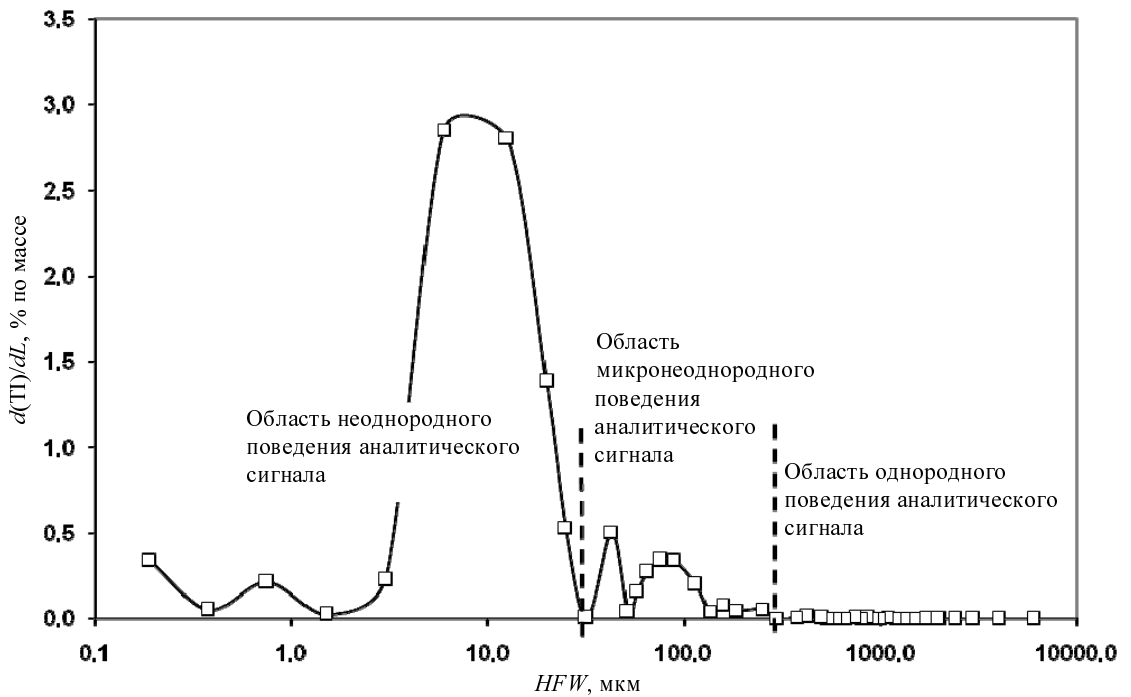


Рис. 11. Изменение производной функции зависимости содержания титана в смеси Ti+Al в зависимости от размера области сканирования

Реализация указанного способа с помощью изменения шага по размеру области возбуждения спектра и анализ поведения интенсивности аналитического сигнала позволяют определить положение масштабных границ, соответствующих понятиям радиуса корреляции или размера минимальной представительной пробы. Значения этих параметров определяются как для единичных аналитических проб (объемов), так и для образцов, отобранных из разных мест объема хранения экземпляра материала, и могут быть включены в перечень показателей микро- и макронеоднородности порошковых дисперсных систем и смесей на их основе.

## Выводы

В анализе однородности порошковых дисперсных систем необходимы учет и сопоставление масштабных факторов, к которым относятся:

- $V_m$  – объем (масса  $M_m$ ) экземпляра дисперсного материала (смеси);
- $V_a$  – аналитический объем (масса аналитического объема  $M_a$ , линейный размер/радиус аналитического объема  $R_a$ );
- $R_{\min}$  – размер (линейный размер/радиус, масса  $M_{\min}$  или объем  $V_{\min}$ ) минимальной представительной пробы;
- $\xi$  – длина/радиус корреляции (очевидно, что можно иметь в виду массу  $M_\xi$  и объем  $V_\xi$  корреляции);
- $R_{a.s.}$  – размер/радиус (масса  $M_{a.s.}$ , объем  $V_{a.s.}$ ) области возбуждения аналитического сигнала.

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

Терминологическая неопределенность и отсутствие информации о границах и протяженности областей однородного, микронеоднородного и фрактального поведения аналитического сигнала, а также недостаточная или избыточная степень локальности метода анализа могут привести к недостоверным или невоспроизводимым результатам определения статистических показателей однородности.

Масштабные факторы, имеющие физический смысл радиуса корреляции или размера минимальной представительной пробы, сами по себе являются показателями однородности и подлежат измерению в анализе однородности порошковых дисперсных систем. Чем меньше их значения при одинаковом химическом составе сравниваемых материалов, тем более однородными являются дисперсные системы и выше качество перемешивания смесей на их основе.

Качество перемешивания и качество смесей не являются синонимами. Качество перемешивания однозначно определяется статистической равномерностью распределения компонентов (химической однородностью), а качество смесей – их свойствами в соответствии с функциональным назначением.



### Список литературы

1. Плинер Ю. Л., Цеханский М. И., Болотов В. И. Оценка однородности смеси порошкообразных материалов // Труды ВНИИСО. Вып. VI. М.: Metallurgy, 1970. С. 45–50.
2. Шиц Л. А., Щукин Е. Д. Дисперсные системы // Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 80–82.
3. Новиков А. М., Коробков А. М. Качество смешения пиротехнических составов // Краткий энциклопедический словарь «Энергетические конденсированные системы». М: Янус-К, 2000. С. 516.
4. 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.
5. Соколов И. М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // Успехи физических наук. 1986. Т. 150, вып. 2. С. 233–237.
6. Основы аналитической химии / Под ред. Ю. А. Золотова. В 2-х книгах. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высшая школа, 2004. С. 40.
7. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебник / Под ред. А. А. Ищенко. В двух томах. Т. 2. М.: Издательский центр «Академия», 2010. С. 269.
8. Аналитическая лазерная спектроскопия / Под ред. Н. Оменетто. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. С. 131.
9. Postnikov A., Mokrushin V., Potekhin A. et al. Evaluation of SHS Powder Composition Uniformity using Spectral Analysis Methods // Int. Symp. on Self-Propagating High Temperature Synthesis. Abs. 2015. N. 1107. P. 147, 148.
10. Aerospace Ordnance Handbook / Ed. by F. V. Polland, J. H. Arnold Jr. Вспомогательные системы ракетно-космической техники / Под ред. И. В. Тишунина. М.: Мир, 1970.

## Scale Effects in the Uniformity Analysis of Powder Disperse Systems and their Mixes

V. V. Mokrushin, I. A. Tzareva, O. Yu. Zabrodina, A. A. Potekhin,  
P. G. Berezhko, A. Yu. Postnikov, D. V. Chulkov

*One of the most important tasks in manufacturing and use of powder materials and their mixes is monitoring of their uniformity that allows judging about e.g. the quality of mixing or optimal choice of its modes. In doing so, scale factors pertaining both to the analytical method (the analytical volume size, size of the analytical signal excitation area) and an object of the analysis (the size of a minimal representative sample) are of key importance. Inaccuracy in the ratio between the aforementioned parameters leads to untrustworthy results of the uniformity evaluation. Besides, the powder disperse systems and their mixes refer to inherently non-uniform, fractal systems, whose all properties depend on the consideration scale. The scale factor characterizing the system property transition from the uniform behavior to non-uniform behavior is the radius (length) of the correlation. In the chemical composition uniformity analysis this is the minimal size of the analytical signal excitation area, above which the chemical composition doesn't depend on the matter quantity, while below which it is manifested the chemical composition dependence not only on the size but also on coordinates of the matter excitation area. Determination of the notions and measurement of the uniformity scale factor values not only withdraw the inaccuracy in the influence of the matter quantity on the analysis outcome, but allow finding subtle differences in micro nonuniformity of the powder disperse systems that define their properties and behavior.*