

Одержання, структура, властивості

УДК 620.22:621.921

В. І. Куш, В. Г. Кулич

Інститут надтвердих матеріалів

ім. В. М. Бакуля НАН України, м Київ, Україна

vkushch56@gmail.com

Теоретичні оцінки щільності упаковки двокомпонентних порошкових систем: огляд і порівняльний аналіз

Проведено огляд та порівняльний аналіз відомих в літературі підходів і методів прогнозування щільності упаковки двокомпонентних порошкових систем. Запропоновано теоретичну модель бінарної суміші, яка забезпечує сплайн-апроксимацію розрахункових і дослідних даних з належною точністю. Параметрами моделі є фізичні величини, порівняння значень яких для різних бінарних систем дозволяє оцінити як вплив способу формування на щільність упаковки, так і міру відповідності наявних теоретичних моделей реальним порошковим матеріалам.

***Ключові слова:** порошковий матеріал, двокомпонентна система, упаковка, щільність, емпірична модель, фізична модель.*

ВСТУП

Порошкові системи та суспензії на їх основі широко використовують в сучасних промислових технологіях виробництва структурно-неоднорідних матеріалів конструкційного, інструментального та іншого призначення. Типовим представником таких технологій є шлікерне лиття під тиском, яке є по суті безальтернативним способом виготовлення заготовок великогабаритних виробів складної форми з безоксидної кераміки, зокрема, з карбіду кремнію. Працездатність цієї технології підтверджена попередніми роботами (наприклад, [1–4]). Ефективність шлікерного лиття може бути підвищена за рахунок належного вибору складу шлікера та технологічних параметрів процесу формування заготовки. Це, в свою чергу, вимагає розуміння і належного використання закономірностей впливу вищезгаданих факторів на якість готового продукту.

Хоча початок досліджень з проблем поведінки порошкових систем і суспензій на їхній основі датується першою половиною минулого століття, вона і на даний час є відкритою і актуальною, про що свідчить зростаюча інтенсивність публікацій в останні роки. Водночас зміст абсолютної більшос-

© В. І. КУШ, В. Г. КУЛИЧ, 2024

ті цих робіт зводиться до викладу авторських результатів, отриманих за певних припущень щодо форми, розміру і властивостей частинок та способу формування сумішей. Практично відсутні публікації, присвячені критичному аналізу стану досліджень та порівнянню теоретичних і дослідних даних, отриманих різними дослідниками. Це значно обмежує сферу застосування цих результатів і ускладнює їхнє використання іншими дослідниками.

ТЕРМІНОЛОГІЯ І ПОЗНАЧЕННЯ

З точки зору мікромеханіки порошкова система є структурно-неоднорідним середовищем (СНС), а щільність упаковки – одним з його макроскопічних параметрів. Формальна процедура визначення останніх полягає в усередненні відповідних локальних параметрів по представницькому об'єму (ПО) порошкової системи як достатньо великому фрагменту СНС об'ємом V . Подальший виклад стосується щільності упаковки стиснутих (механічну стабільність яких не порушують макродеформації зсуву та стиску) порошкових сумішей. Представницький об'єм N -компонентної порошкової системи є сумою

$$V = \sum_{i=1}^N V_i + V_p,$$

де V_i ($i = 1, 2, \dots, N$) – це загальний об'єм частинок розміром (діаметром, у випадку сферичних частинок) d_i ; V_p – міжчастинковий об'єм. Без обмежень можна покласти $V = 1$ і $d_1 > d_2 > \dots > d_N$, тоді об'ємна доля i -го компонента в ПО $\phi_i = V_i$. Об'ємна доля частинок в ПО, або щільність упаковки є сума $\phi = \sum_{i=1}^N \phi_i$, відповідно пористість $p = V_p = 1 - \phi$. Позначимо об'ємну долю i -го компонента в загальному суцільному об'ємі порошку як $f_i = \phi_i/\phi$, тоді $\sum_{i=1}^N f_i = 1$. Максимальна щільність порошкової системи $\phi^* = \phi(d_i, f_i^*)$, де $f_i^* = \phi_i^*/\phi^*$ – оптимальна доля i -го компонента в об'ємі порошку, а ϕ_i^* – його оптимальна об'ємна доля в порошковій системі. Максимальна щільність упаковки однокомпонентного порошку ($\phi_j = 0$ для $j \neq i$) дорівнює $\phi^* = \phi_i^* = \phi_{im}$. В подальшому вважаємо ϕ_{im} відомим вхідним параметром. Задача полягає у визначенні функції $\phi = \phi(d_i, f_i)$ та її екстремальних значень ϕ^* , f_i^* і ϕ_i^* для заданих d_i і ϕ_{im} . Зазначимо, що більш зручним є формулювання моделі порошкової суміші в термінах питомого об'єму (оберненої об'ємної частки) компонентів $v_i = 1/\phi_i$ і суміші $v = 1/\phi$. Також маємо $v_{im} = 1/\phi_{im}$, $v_i^* = 1/\phi_i^*$, і $v^* = 1/\phi^*$ відповідно.

СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ

На даний час більшість публікацій з проблеми теоретичної оцінки щільності упаковки полідисперсних порошкових систем належать до однієї з двох категорій. Першу з них складають так звані емпіричні моделі, які по суті є апроксимаційними формулами для тих чи інших дослідних даних. До іншої категорії належать фізичні моделі, підґрунтям яких є фундаментальні теоретичні результати, одержані з використанням методів статистичної механіки і комп'ютерного моделювання. Базовою і найбільш повно дослідженою в рамках обох підходів порошковою системою є двокомпонентна ($N = 2$) суміш сферичних частинок. Не маючи на меті вичерпний огляд літератури з вищевказаної проблеми, обмежимося лише бінарними системами і вкажемо на роботи, які містять найбільш принципові результати в кожному з напрямків.

Емпіричні моделі

Наразі є добре встановленим (як теоретично, так і дослідно) факт, що максимальна щільність ϕ^* неупорядкованої суміші монодисперсних частинок сферичної форми за відсутності тертя складає від 0,60 до 0,64 залежно від способу формування. Збільшення ϕ^* вимагає використання суміші частинок різних розмірів, взятих в певній пропорції. У разі, коли відношення діаметрів малих і великих сфер $R = d_1/d_2$ прямує до нескінченності, теоретична оцінка максимального значення щільності упаковки і оптимального вмісту компонентів бінарної системи є точною і має вигляд [5]

$$\phi^* = \phi_{1m} + (1 - \phi_{1m})\phi_{2m}, \quad f_1^* = \phi_{1m} / \phi^*. \quad (1)$$

Ці значення відповідають щільній упаковці великих частинок, простір між якими щільно заповнений малими частинками.

Для подальшого викладу зручним є запис формул в термінах питомого об'єму. Так, питомий об'єм v двокомпонентної системи з $R = \infty$ за довільної об'ємної долі компонент дорівнює

$$v = \max(S_1, S_2), \quad (2)$$

де

$$S_1(f_1, \infty) = f_1 + (1 - f_1)v_{2m}, \quad S_2(f_2, \infty) = (1 - f_2)v_{1m}. \quad (3)$$

Рівняння (3) є лінійними, що значно спрощує аналіз даної і аналогічних моделей. Максимальну щільність упаковки $\phi^* = 1/v^*$ і оптимальний вміст кожної з компонент $f_1^* = 1 - f_2^*$ визначає умова $v^* = S_1(f_1^*) = S_2(f_2^*)$, звідки маємо

$$v^*(\infty) = \frac{v_{1m}v_{2m}}{v_{2m} + v_{1m} - 1}, \quad f_1^*(\infty) = \frac{v^*}{v_{1m}}. \quad (4)$$

Ці вирази очікувано є еквівалентними формулі (1).

Узагальненням теорії Фурнаса є група лінійних моделей, започаткована в [6]. В цих моделях питомий об'єм двокомпонентної системи зі скінченним (втім, $R \gg 1$) відношенням діаметрів частинок визначає формула (2), де

$$S_1(f_1, R) = \frac{f_1}{f_1^*} v^* + \left(1 - \frac{f_1}{f_1^*}\right) v_{2m}, \quad S_2(f_2, R) = \frac{f_2}{f_2^*} v^* + \left(1 - \frac{f_2}{f_2^*}\right) v_{1m}, \quad (5)$$

а v^* і f_1^* є відомими функціями R . З огляду на лінійність формул (5) похідні

$$\omega_1(R) = \frac{\partial S_1(f_1, R)}{\partial f_1} = \frac{v^* - v_{2m}}{f_1^*}, \quad \omega_2(R) = \frac{\partial S_2(f_2, R)}{\partial f_2} = \frac{v^* - v_{1m}}{f_2^*}, \quad (6)$$

є постійними величинами. Для великих значень R (скажімо, $R > 10$) і малих значень f_2 приріст долі малих частинок не змінює об'єм ПО. В цьому випадку $S_2(R) = S_2(\infty)$ і для заданого $v^*(R)$ оптимальний об'ємний вміст визначає формула $f_1^*(R) = v^*(R)/v_{1m}$. Вираз (5) в термінах похідних (6)

$$S_1(f_1, R) = v_{2m} + \omega_1 f_1, \quad S_2(f_2, R) = v_{1m} + \omega_2 f_2,$$

є загальним для лінійних моделей [7–11]. Попри різницю в термінології і позначеннях, всі вони є двопараметричними і по суті відрізняються лише виглядом формульного виразу $\omega_i(R)$. Критерієм вибору останнього є відпові-

дність моделі тому чи іншому набору дослідних даних без врахування того, що кусково-лінійна залежність v від f_i є наслідком формування щільного каркасу з великих частинок. Останнє є можливим лише за умови $R > R_c$, яка й визначає межу застосовності лінійних моделей. Аналіз дослідних даних [12] і геометричних моделей [13–15] суміші свідчить про якісні зміни в структурі порошкової системи у разі співвідношення розмірів частинок $R_c \sim 7$, нижче якого формування каркасу з великих частинок є неможливим. У разі $R < R_c$ залежність v від f_i є нелінійною, що має бути належним чином враховано в теоретичних моделях.

Перша нелінійна модель для щільності упаковки двокомпонентної порошкової суміші [16] має вигляд конічного рівняння

$$a^2 + 2Gab + b^2 = 1, \quad (7)$$

де в наших позначеннях $a = (v - f_1 v_{1m}) / v_{2m}$, $b = (v - f_1 - v_{2m} f_2) / (v_{1m} - 1)$, а $G = G(R)$ – єдиний підгоночний параметр. Ця модель є точною в двох крайніх випадках. У разі $R \rightarrow \infty$ (і, відповідно, $G(R) \rightarrow \infty$) рівняння (7) у вигляді $ab = 0$ є тотожним моделі Фурнаса (2)–(3), тоді як для $R = 1$ маємо $G(1) = 1$ і рівняння (7) зводиться до правила суміші частинок одного розміру: $v = f_1 v_{1m} + v_{2m} f_2$. В [14, 17] запропоновано явні вирази для $G(R)$ з урахуванням згаданого вище порогового значення R_c , втім одного параметра явно недостатньо для узгодження моделі з дослідними даними.

Серед інших нелінійних моделей згадаємо запропоновану у [18] аналітично-параметричну модель у вигляді кубічного полінома

$$v = v_{1m} f_1 + v_{2m} f_2 + \beta_{12} f_1 f_2 + \gamma_{12} f_1 f_2 (f_1 - f_2),$$

де коефіцієнти β_{12} і γ_{12} є підгоночними параметрами. Трипараметрична модель [15, 19] є узагальненням лінійної моделі [9] і має вигляд рівняння (2), де S_1 і S_2 теж є кубічними поліномами спеціального виду. До цієї категорії також можна віднести так звані компресійні моделі [20, 21], де один з параметрів відповідає за спосіб формування суміші частинок. Дійсно, щільність упаковки може змінюватись під дією зовнішнього навантаження, втім можливість врахування його впливу одним коефіцієнтом не є очевидною. Лише одним контрприкладом є вібрація, яка залежно від амплітуди і частоти коливань може спричиняти як ущільнення, так і розпушування порошку, а за наявності частинок різного розміру – його розшарування [11]. Крім того, спосіб формування суміші вже певною мірою враховано в щільності монодисперсних компонентів v_{im} як вхідних параметрів моделі.

Деяке уявлення про можливості емпіричних моделей дає рис. 1, де символами (●) позначено дослідні дані [22] для $R = 3,57$, а суцільними і штриховими лініями – розрахункові дані. Як бачимо, жодна з моделей не дає задовільного узгодження з експериментом. Двопараметрична лінійна модель [20] задовільно апроксимує дослідні дані на ділянці $0 \leq f_1 \leq 0,4$, втім цей збіг найбільш ймовірно є випадковим. Передбачення трипараметричної моделі [19] є задовільним лише на якісному рівні.

Фізичні моделі

На відміну від розглянутих вище емпіричних моделей, отриманих на підставі суто геометричних міркувань та апроксимації дослідних даних, фізичні моделі суміші моно- і полідисперсних порошкових систем суттєво базуються

на фундаментальних теоретичних результатах, одержаних з використанням методів статистичної механіки і комп'ютерного моделювання. Сформульований в засадничих роботах [23, 24] загальний підхід полягає в застосуванні до гранульованих середовищ фізичних принципів, методів і обчислювальних алгоритмів, розвинутих стосовно складних мікроскопічних систем. За аналогією з атомно-молекулярною теорією, для порошкової системи можливо ввести поняття рівноважного стану [25], побудувати її фазову діаграму [26], визначити ентропію [27] і так далі. Наразі реологічна поведінка полідисперсних порошкових систем є предметом інтенсивних фізичних досліджень, ґрунтовний огляд стану останніх наведено в [28].

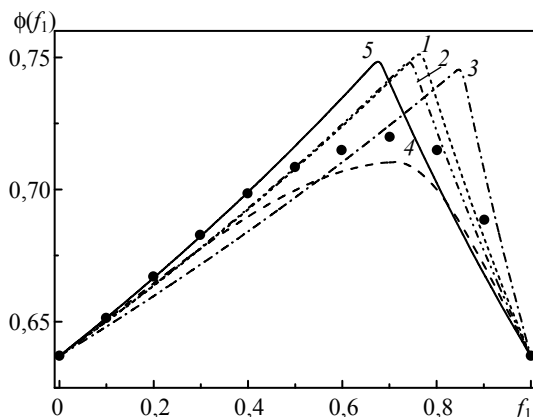


Рис. 1. Апроксимація дослідних даних [22] (●) емпіричними моделями [9] (1), [10] (2), [17] (3), [19] (4), [20] (5).

В контексті даної роботи найбільш цікавими є аналітичні моделі і розрахункові дані по щільності упаковки двокомпонентних систем, отримані методом молекулярної динаміки. На даний час є значна кількість робіт, які містять такі дані, хоча не всі вони є однаково надійними. Так, в [29] запропоновано наближений метод оцінки щільності випадкової упаковки твердих сфер з довільним розподілом розмірів частинок на підставі аналізу одновимірного аналога тривимірної системи. Для перевірки розвинутої теорії проведено моделювання методом молекулярної динаміки для сумішей пружних сфер із гідродинамічним тертям. В [26, 27] отримано теоретичні оцінки щільності упаковок однакових сферичних частинок з використанням співвідношень між середнім об'ємом і геометричним координаційним числом. В [30] ці результати узагальнено для полідисперсних систем з міжчастинковим тертям. Втім, використаний за таких умов наближений підхід, який базується на ідеях самоузгодження і середнього (фоновому) стану, обмежує його застосовність порошками з малим ($R < 2$) відношенням розмірів частинок. В [31] для генерації ізостатичних стиснутих бінарних упаковок використано алгоритм методу лінійного програмування. За допомогою обчислювальних експериментів встановлено, що у разі зміни відношення радіусів сфер R від 1 до 10 максимальна щільність упаковки ϕ^* зростає від 0,634 до 0,829. На підставі результатів моделювання щільних упаковок двокомпонентних порошків в [32] визначено порогове значення $R_c \approx 5,75$, в околі якого відбувається перебудова структури бінарної системи. У разі $R < R_c$ щільність упаковки $\phi(R)$ плавно змінюється у всьому діапазоні зміни складу компонентів, тоді як характерною рисою структури з $R > R_c$ є наявність каркасу (нескінченного кластера) з

великих частинок з відповідною різкою зміною виду функції $\phi(R)$. Ці результати узгоджуються з геометричним критерієм [12], який базується на оцінці можливості розташування малих сфер у проміжках між сусідніми тетраедрально упакованими великими сферами. Відмінність підходу [33] полягає у використанні великомасштабного методу дискретних елементів, що дозволило розглянути моделі з великою (до $3 \cdot 10^7$) кількістю частинок з відношенням розмірів $1 \leq R \leq 40$. Крім того, досліджено залежність щільності упаковки як моно-, так і бідисперсних систем від коефіцієнта кулонівського тертя, врахованого у відповідних потенціалах міжчастинкової взаємодії.

Наведений вище короткий огляд можна підсумувати у такий спосіб. Очевидною перевагою емпіричних моделей є простота і безпосередній зв'язок з дослідними даними для реальних порошкових систем. Водночас, їхній вибір не є належно обґрунтованим, а параметри моделей не є фізично значущими величинами, що унеможливує оцінку впливу окремих чинників на процес ущільнення. Перевагою фізичних моделей є теоретичне підґрунтя, можливість параметричного аналізу і вичерпний контроль за обчислювальним експериментом, що дозволяє дослідити закономірності впливу параметрів модельної порошкової системи на її усадку. Одержані на даний час розрахункові дані стосуються в основному порошоків сферичних частинок в припущенні їхньої герцевської взаємодії та/чи кулонівського тертя. Відповідність цих даних властивостям реальних порошкових систем не є очевидною. Основна проблема фізичних моделей полягає в тому, що їхній аналіз вимагає значних обчислювальних ресурсів і спеціалізованих програмних засобів, доступних обмеженому колу дослідників. Запропонована нижче сплайн-модель формально є емпіричною, втім певною мірою поєднує переваги обох підходів і забезпечує можливість порівняльного аналізу результатів лабораторних досліджень і комп'ютерного моделювання.

СПЛАЙН-МОДЕЛЬ

Сформульовану на підставі аналізу вищезгаданих теоретичних результатів і наявних дослідних та розрахункових даних сплайн-модель щільності бінарної порошкової суміші представлено на рис. 2. Вибір функціональної форми моделі враховує передбачені фізичними моделями монотонність похідної від питомого об'єму суміші за вмістом компонентів $\partial v / \partial f$ ($\partial^2 v / \partial f^2 \geq 0$) і лінійну залежність $v(f)$ в околі точок P_1 ($f_1 = 0$) і P_5 ($f_2 = 0$). В цих точках задано значення функції та її похідної

$$\begin{aligned} v(f_1, R) \Big|_{f_1=0} &= v_{2m}(R), & \frac{\partial v(f_1, R)}{\partial f_1} \Big|_{f_1=0} &= \omega_1(R), \\ v(f_2, R) \Big|_{f_2=0} &= v_{1m}(R), & \frac{\partial v(f_2, R)}{\partial f_2} \Big|_{f_2=0} &= \omega_2(R). \end{aligned} \quad (8)$$

Параметрами моделі є також $0 \leq f_{1L}(r) \leq f_1^*$ і $0 \leq f_{2L}(r) \leq f_2^*$. Вони визначають відрізки $f_1 \in [0, f_{1L}]$ і $f_2 \in [0, f_{2L}]$, де питомий об'єм v є лінійною функцією вмісту компонентів:

$$v = v_{2m} + \omega_1 f_1 \quad (0 \leq f_1 \leq f_{1L}),$$

$$v = v_{1m} + \omega_2 f_2 \quad (0 \leq f_2 \leq f_{2L}).$$

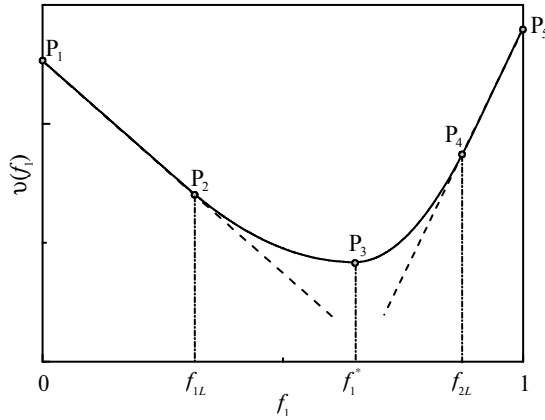


Рис. 2. Сплайн-модель щільності упаковки бінарної порошкової суміші.

У проміжку між цими відрізками v апроксимовано кубічною функцією, а саме

$$v(f_1, R) = \sum_{i=0}^3 a_i(R)(f_1)^i \quad (f_{1L} \leq f_1 \leq f_1^*),$$

$$v(f_2, R) = \sum_{i=0}^3 b_i(R)(f_2)^i \quad (f_{2L} \leq f_2 \leq f_2^*).$$
(9)

Умови спряження в точках P_2 , P_3 і P_4 передбачають неперервність функції і її першої похідної. Для P_2 і P_4 ці умови мають вигляд

$$v(f_1, R) \Big|_{f_1 = f_{1L}} = v_{2m} + \omega_1 f_{1L}, \quad \frac{\partial v(f_1, R)}{\partial f_1} \Big|_{f_1 = f_{1L}} = \omega_1,$$

$$v(f_2, R) \Big|_{f_2 = f_{2L}} = v_{1m} + \omega_2 f_{2L}, \quad \frac{\partial v(f_2, R)}{\partial f_2} \Big|_{f_2 = f_{2L}} = \omega_2.$$
(10)

В точці мінімуму P_3 природними є умови

$$v(f_1, R) \Big|_{f_1 = f_1^*} = v^*, \quad \frac{\partial v(f_1, R)}{\partial f_1} \Big|_{f_1 = f_1^*} = 0,$$

$$v(f_2, R) \Big|_{f_2 = f_2^*} = v^*, \quad \frac{\partial v(f_2, R)}{\partial f_2} \Big|_{f_2 = f_2^*} = 0.$$
(11)

Тут $f_1^*(R)$ і $v^*(R)$ – координати точки екстремуму v , які теж є параметрами моделі.

Умови (8), (10) і (11) є достатніми для визначення коефіцієнтів $a_i(R)$ і $b_i(R)$ у виразах (9). Так, з (8) відразу знаходимо $a_0 = v_{1m}$, $a_1 = \omega_1$, $b_0 = v_{2m}$, $b_1 = \omega_2$. Решта коефіцієнтів a_i і b_i визначається з систем лінійних рівнянь

$$\sum_{i=0}^3 a_i (f_{1L})^i = v_{2m} + \omega_1 f_{1L}, \quad \sum_{i=0}^3 i a_i (f_{1L})^{i-1} = \omega_1,$$

$$\sum_{i=0}^3 a_i (f_1^*)^i = v^*, \quad \sum_{i=0}^3 i a_i (f_1^*)^{i-1} = 0,$$
(12)

i

$$\sum_{i=0}^3 b_i (f_{2L})^i = v_{1m} + \omega_2 f_{2L}, \quad \sum_{i=0}^3 i b_i (f_{2L})^{i-1} = \omega_2, \quad (13)$$

$$\sum_{i=0}^3 b_i (f_2^*)^i = v^*, \quad \sum_{i=1}^3 i b_i (f_2^*)^{i-1} = 0.$$

за умовами (10) і (11) відповідно.

КАЛІБРУВАННЯ МОДЕЛІ

Параметрами сплайн-моделі є значення функції v і її похідної в точках P_1 ($f_1 = 0$) і P_5 ($f_2 = 0$), тобто v_{1m} і ω_2 , а також концентраційні межі лінійних сегментів f_{iL} ($i = 1, 2$). Ще два параметри $f_1^* = 1 - f_2^*$ і v^* визначають оптимальну об'ємну долю компонентів і максимальну можливу щільність упаковки порошкової суміші. До параметрів моделі також можна віднести уже згадане критичне значення відношення розмірів частинок R_c , яке вказує межу застосовності лінійних моделей. У разі $R > R_c$ кількість параметрів зменшується до чотирьох, два з яких (v_{1m}) є вхідними. Інші два – це (на вибір) ω_2 або f_1^* і v^* . На відміну від відомих емпіричних моделей, всі параметри сплайн-моделі мають чіткий геометричний і фізичний смисл.

З огляду на значну кількість параметрів моделі, її калібрування, тобто підбір значень параметрів з умови найкращої відповідності набору дослідних даних, в загальному випадку є складною оптимізаційною задачею. Втім, її розв'язання полегшується тим, що не всі параметри слід визначати одночасно. Є доцільним спочатку оцінити межі сегментів f_{iL} і відповідні кутові коефіцієнти ω_i лінійною апроксимацією даних в околі точок P_1 і P_5 . На другому етапі f_1^* і v^* визначають з умови найкращого наближення нелінійної частини функції v кубічним сплайном (8), (9).

У якості калібрувальних даних вибрано результати лабораторних досліджень [15] і [22] для бінарної суміші сферичних скляних кульок з близькими до монодисперсних компонентами. В [22] використано кульки розміром від 0,6 до 7 мм і вібраційне ущільнення, що забезпечило максимальну упаковку монофракційного порошку $\phi_{im} \approx 0,64$. Використаний в [15] спосіб формування суміші без ущільнення відповідає британському стандарту BS 812: Part 2:1995, водночас насипна щільність суміші частинок розміром від 1,4 до 16 мм складає $\phi_{im} \approx 0,6$. Визначені в цих роботах значення щільності упаковки двокомпонентної суміші для ряду значень R показано символами на рис. 3 і 4. Суцільні криві є апроксимацією дослідних даних за критерієм мінімального середньоквадратичного відхилення. На відміну від рис. 1, наближення сплайн-моделлю є більш ніж задовільним в усьому діапазоні зміни f_1 і R . Порівняння дослідних даних свідчить про значний вплив способу формування як на щільність монодисперсного порошку, так і на характер залежності щільності суміші від об'ємного вмісту компонентів. Так, у разі вібраційно-ущільненої суміші зміну типу структури (і відповідно, виду залежності $v(f_1)$) спостерігали у разі $R \approx 6$, тоді як у вільно насипаному порошку каркас з великих частинок відсутній принаймні до $R = 11$.

Крім вищенаведених, для калібрування використано результати уже згаданих в огляді теоретичних робіт [29, 30, 32, 33], остання з яких містить також дані по щільності суміші в залежності від коефіцієнта тертя m між частинками. Деякі з цих даних, а також їхню апроксимацію сплайн-моделлю

(суцільні криві) за критерієм мінімального середньоквадратичного відхилення подано на рис. 5–7. Як видно, запропонована модель наближає дослідні і розрахункові дані однаково задовільно.

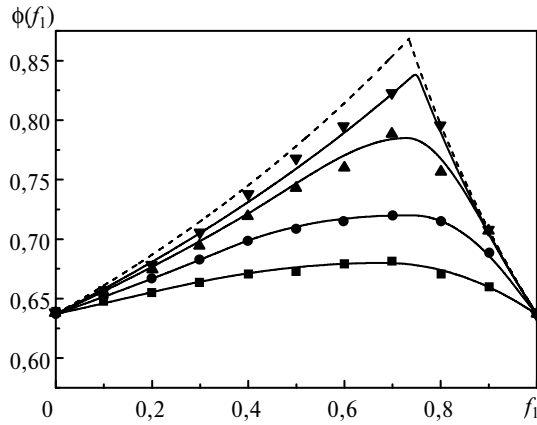


Рис. 3. Апроксимація сплайн-моделлю (суцільні криві) дослідних даних [22] (дискретні символи: $R = 2,33$ (■), $3,57$ (●), $5,88$ (▲), $11,7$ (▼), ∞ (---)).

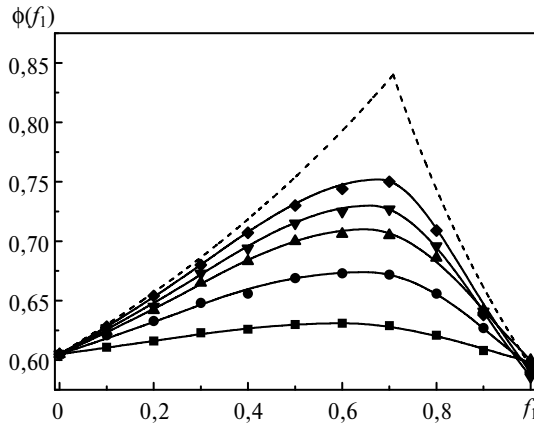


Рис. 4. Апроксимація сплайн-моделлю (суцільні криві) дослідних даних [15] (дискретні символи: $R = 2,3$ (■), $3,4$ (●), $5,6$ (▲), $8,2$ (▼), 11 (◆), ∞ (---)).

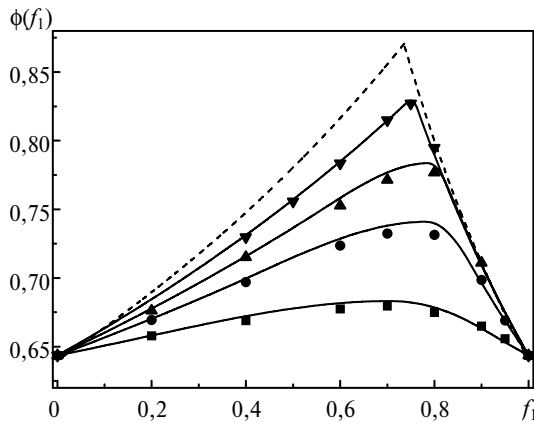


Рис. 5. Апроксимація сплайн-моделлю (суцільні криві) розрахункових даних [29] (дискретні символи: $R = 2$ (■), $3,33$ (●), 5 (▲), 10 (▼), ∞ (---)).

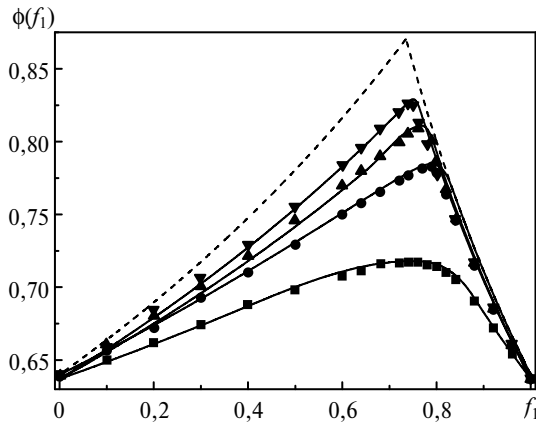


Рис. 6. Апроксимація сплайн-моделлю (суцільні криві) розрахункових даних [32] (дискретні символи: $R = 3$ (■), 5 (●), 7 (▲), 10 (▼), ∞ (---)).

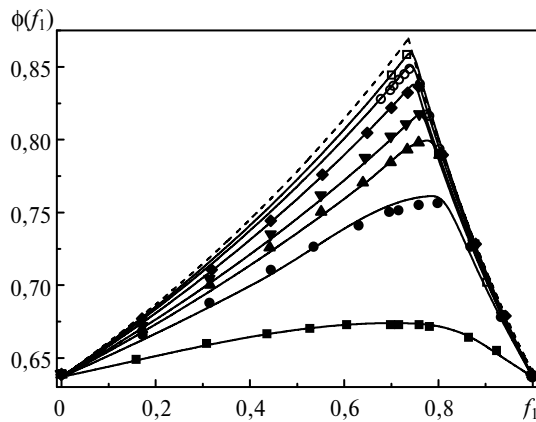


Рис. 7. Апроксимація сплайн-моделлю (суцільні криві) розрахункових даних [33] (дискретні символи: $R = 2$ (■), 4 (●), 6 (▲), 8 (▼), 12 (◆), 20 (○), 40 (□), ∞ (---)).

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ

Визначені шляхом розв'язання оптимізаційної задачі (мінімізації середньоквадратичного відхилення) параметри ω_i , f_1^* і ϕ^* зведено в таблицю. Для зручності порівняння табличні дані подано на рис. 8–11. Так, на рис. 8 дискретними символами показано значення параметра ω_1 для різних значень $1/R$, одержані апроксимацією дослідних [15, 22] та розрахункових [29, 30, 32, 33] даних, а також аналогічні дані, отримані за результатами робіт [31, 34, 35]. Як видно на рис. 8, теоретичні моделі [29, 30, 32–35] для коефіцієнта тертя $m = 0$ прогнозують близькі значення $\omega_1(1/R)$. Наявність міжчастинкового тертя з $m = 0,3$, згідно даним [33], підвищує абсолютне значення ω_1 на 30 %. Усі отримані на підставі розрахункових даних значення ω_1 задовільно описуються аналітичною залежністю

$$\omega_1(x) = (1 + m)(1 - \nu_{2m})(x - 1)^{1,75} \quad (14)$$

з коректною асимптотичною поведінкою у разі $R \rightarrow 1$ і $R \rightarrow \infty$. Відповідні дослідним даним [15, 22] значення ω_1 лежать у проміжку між кривими (14) для $m = 0$ і $m = 0,3$ (за винятком однієї точки).

Параметри сплайн-моделі, одержані апроксимацією дослідних [15, 22] та розрахункових [29, 30, 32, 33] даних

Джерело	R	v_{1m}	v_{2m}	ω_1	ω_2	ϕ^*	f_1^*
[22]	2,33	1,57	1,57	-0,22	-0,60	0,68	0,32
	3,57	1,57	1,57	-0,35	-1,20	0,72	0,26
	5,88	1,57	1,57	-0,46	-1,50	0,785	0,27
	11,76	1,57	1,57	-0,54	-1,56	0,84	0,25
[15]	2,3	1,672	1,653	-0,15	-0,32	0,631	0,40
	3,4	1,681	1,653	-0,355	-0,85	0,674	0,35
	5,6	1,667	1,653	-0,49	-1,10	0,710	0,35
	8,2	1,706	1,653	-0,55	-1,45	0,730	0,34
	11	1,695	1,653	-0,61	-1,50	0,752	0,32
[29]	2,0	1,554	1,554	-0,17	-0,50	0,683	0,31
	3,33	1,554	1,554	-0,30	-1,22	0,741	0,23
	5,0	1,554	1,554	-0,37	-1,35	0,784	0,22
	10,0	1,554	1,554	-0,46	-1,48	0,830	0,24
[30]	1,3	1,57	1,57	-0,040	-0,079	0,640	0,38
	1,5	1,57	1,57	-0,076	-0,275	0,648	0,33
	1,7	1,57	1,57	-0,110	-0,545	0,659	0,26
[32]	3,0	1,57	1,57	-0,28	-1,05	0,718	0,24
	5,0	1,57	1,57	-0,41	-1,46	0,784	0,21
	7,0	1,57	1,57	-0,47	-1,50	0,809	0,23
	10,0	1,57	1,57	-0,49	-1,52	0,823	0,24
[33]	2,0	1,57	1,57	-0,16	-0,54	0,683	0,30
$m = 0$	4,0	1,57	1,57	-0,35	-1,45	0,756	0,20
	6,0	1,57	1,57	-0,425	-1,53	0,798	0,22
	8,0	1,57	1,57	-0,46	-1,55	0,818	0,23
	12,0	1,57	1,57	-0,50	-1,57	0,836	0,24
	20,0	1,57	1,57	-0,525	-1,57	0,849	0,25
$m = 0,3$	[33] 2,0	1,70	1,70	-0,21	-0,52	0,623	0,35
	4,0	1,70	1,70	-0,48	-1,30	0,725	0,30
	6,0	1,70	1,70	-0,56	-1,50	0,757	0,29
	8,0	1,70	1,70	-0,60	-1,56	0,776	0,30
	12,0	1,70	1,70	-0,63	-1,59	0,798	0,29
20,0	1,70	1,70	-0,68	-1,59	0,821	0,28	

Аналогічні дані для параметра ω_2 подано на рис. 9. Згідно моделі Фурнаса, $\omega_2 \rightarrow -v_{1m}$ у разі $R \rightarrow \infty$ і, крім того, $\omega_2 \approx -v_{1m}$ для $R > R_c$. Як і у попередньому випадку, отримані на підставі розрахункових даних з різних першоджерел значення ω_2 є близькими і задовільно описуються аналітичною залежністю

$$\omega_2(x) = -v_{1m}(1 + 30x)^4, \quad (15)$$

причому у даному разі вплив коефіцієнта тертя (за даними [33]) є малим. Також привертає увагу відхилення ω_2 для даних [30] зі збільшенням R . В [30]

декларовано придатність розвинутої теорії принаймні до $R = 2$, втім на рис. 9 видно, що реалістичною оцінкою є $R \leq 1,5$. Щодо дослідних даних, то для вібраційно-ущільненої суміші [22] значення ω_2 є близьким до (15), тоді як для вільної засипки [15] у разі $R < R_c$ воно є значно меншим, ніж для усіх інших розглянутих даних. Ця різниця є кількісною мірою впливу способу формування порошкової суміші і може слугувати реперною точкою під час побудови уточненої компресійної моделі.

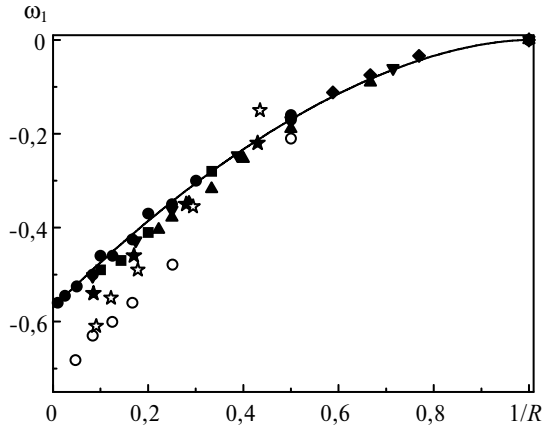


Рис. 8. Значення параметра ω_1 , одержані апроксимацією за допомогою рівняння (14) за $m = 0$ (—) та $m = 0,3$ (----) дослідних [15] (☆), [22] (★) та розрахункових [29] (●), [30] (◆), [32] (■), [33] (○), [34] (▲), [35] (▼) даних.

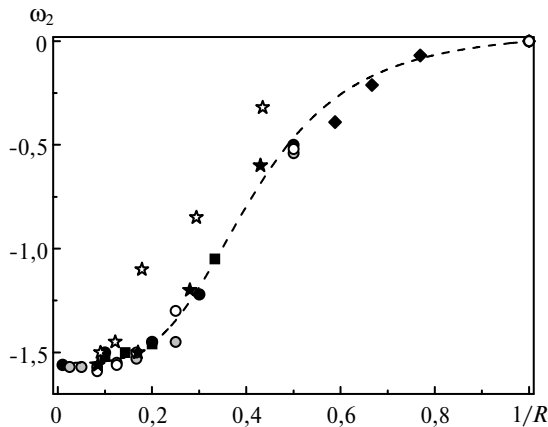


Рис. 9. Значення параметра ω_2 , одержані апроксимацією за допомогою рівняння (15) за $m = 0$ (—) та $m = 0,3$ (----) дослідних [15] (☆), [22] (★) та розрахункових [29] (●), [30] (◆), [32] (■), [33] за $m = 0$ (○), [33] за $m = 0,3$ (○) даних.

Значення параметрів ϕ^* і f_2^* , одержані апроксимацією дослідних [15, 22] та розрахункових [29–33] даних, наведено на рис. 10 і 11 відповідно. Прогнозовані фізичними моделями значення ϕ^* можна задовільно описати формулою, аналогічною запропонованій в [17]:

$$\phi^*(x) = \phi^*(\infty, m) - (\phi^*(\infty, m) - \phi_{1m}(m)) [1 + 0.25(x-1)^{1.4}], \quad (16)$$

де, згідно [33], $\phi_{1m}(0) = \phi_{2m}(0) = 0,637$ і $\phi_{1m}(0,3) = \phi_{2m}(0,3) = 0,588$. Відповідне значення $\phi^*(\infty, m)$ обчислюється за формулою Фурнаса (1) і дорівнює 0,868 і

0,830 відповідно. Для апроксимації f_2^* з огляду на візуальну подібність вибрано функцію, аналогічну потенціалу Морзе молекулярної динаміки:

$$f_2^*(x) = a + b(e^{2y} - 2e^y), \quad y = -c(x - d). \quad (17)$$

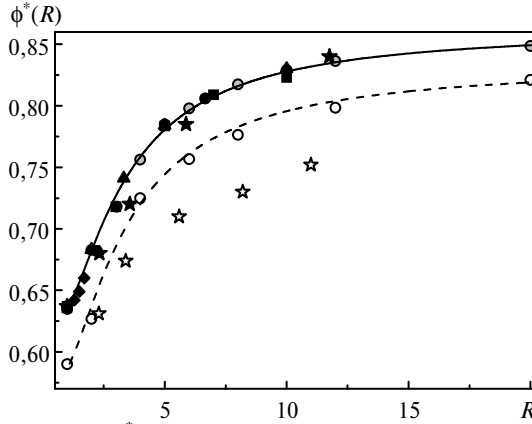


Рис. 10. Значення параметра ϕ^* , одержані апроксимацією за допомогою рівняння (16) за $m = 0$ (—) та $m = 0,3$ (----) дослідних [15] (\star), [22] (\star) та розрахункових [29] (\bullet), [30] (\blacklozenge), [31] (\blacktriangle), [32] (\blacksquare), [33] за $m = 0$ (\circ), [33] за $m = 0,3$ (\circ) даних.

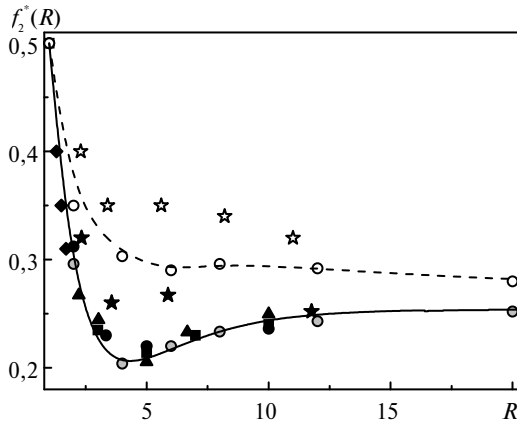


Рис. 11. Значення параметра f_2^* , одержані апроксимацією за допомогою рівняння (17) за $m = 0$ (—) та $m = 0,3$ (----) дослідних [15] (\star), [22] (\star) та розрахункових [29] (\bullet), [30] (\blacklozenge), [31] (\blacktriangle), [32] (\blacksquare), [33] за $m = 0$ (\circ), [33] за $m = 0,3$ (\circ) даних.

В (17) a , b , c і d грають роль підгончних коефіцієнтів, встановлення зв'язку яких з параметрами порошкової системи, зокрема з коефіцієнтом тертя та способом формування суміші, виходить за рамки даної роботи.

Дослідні [22] значення ϕ^* віброущільненого порошку (темні зірочки на рис. 10) є достатньо близьким до визначених комп'ютерним моделюванням, тоді як насипна щільність аналогічної суміші [15] (світлі зірочки) є значно нижчою навіть за дані [33] для $m = 0,3$. Щодо f_2^* , то тут дослідні значення в обох випадках значно відрізняються від розрахованих за фізичними моделями, що вказує на необхідність подальшого уточнення останніх через врахування додаткових чинників процесу ущільнення полідисперсних порошкових систем.

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Наведені вище чисельні результати стосуються модельних (як дослідних, так і віртуальних комп'ютерних) порошкових систем з ідеалізованою геометрією. На відміну від них, реальні порошки утворені частинками неправильної форми, розмір яких є випадковою величиною з певним статистичним розподілом, а недосконалість поверхні обумовлює наявність сил міжчастинкового тертя. Вказані риси реальної порошкової суміші є факторами впливу на щільність її упаковки. Внутрішнє тертя враховано в моделі у явному вигляді рівняннями (14) і (16), розкид розміру і форми частинок неявно враховано в значеннях ν_{im} питомого об'єму компонентів як вхідних даних. Тому важливим є питання щодо здатності розвинутої сплайн-моделі прогнозувати щільність реальних порошкових систем.

Певне уявлення про застосовність моделі дає рис. 12, де символи представляють дослідні дані [3] для згаданої у вступі суміші порошків карбіду кремнію різної зернистості, яку використовують під час реакційного спікання великогабаритних виробів складної форми. Результати розрахунку за формулами (8)–(17) для $m = 0$ і $m = 0,5$ представлено суцільною та пунктирною кривими відповідно. Як видно на рис. 12, значення $m = 0,5$ забезпечує задовільне, з урахуванням розкиду та похибки дослідних даних, узгодження теорії з експериментом. Втім, це не є підставою розглядати його як реальне значення коефіцієнта тертя, оскільки щільність упаковки залежить також від вищезгаданих факторів форми та варіації розміру частинок. Врахування впливу останніх вимагає, з одного боку, детального дослідження структурних параметрів порошкової суміші методами гранулометрії, з іншого – відповідного узагальнення теоретичної моделі. Найбільш поширеним способом врахування форми несферичних частинок є їхнє моделювання кульками визначеного певним засобом еквівалентного діаметра (наприклад, [9, 14, 20]). Узагальнення моделі на випадок неперервного статистичного розподілу розмірів частинок теж є суто технічною задачею [7, 8, 10, 13, 29] і полягає в модифікації формул (14)–(17) на підставі порівняння з дослідними чи розрахунковими даними. Втім, розгляд цих питань виходить за рамки даного дослідження.

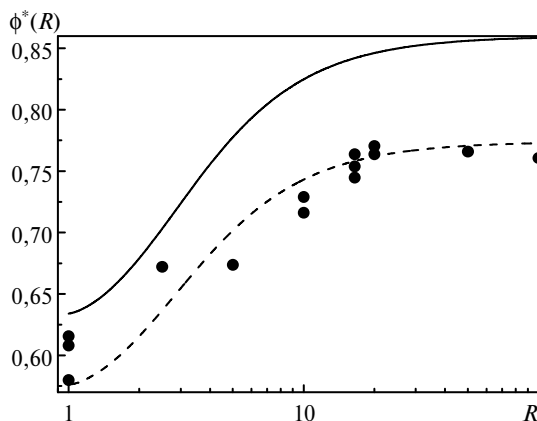


Рис. 12. Дослідні [3] (●) та модельні (суцільна і пунктирна криві) значення параметра ϕ^* для двокомпонентної суміші порошків карбіду кремнію за $m = 0$ (—) та $m = 0,5$ (----).

ВИСНОВКИ

Аналітичні залежності (14)–(17) у сукупності з рівняннями (8)–(13) складають замкнену систему рівнянь запропонованої сплайн-моделі щільності

упаковки двокомпонентної порошкової суміші. Ця модель певною мірою поєднує переваги емпіричного та фізичного підходів і, на відміну від відомих емпіричних моделей, забезпечує належну точність апроксимації даних лабораторних та комп'ютерних експериментів, отриманих різними дослідниками.

Параметрами моделі є фізичні величини, визначення яких для множини бінарних систем дозволяє оцінити як вплив складу і способу формування порошкової суміші, так і міру відповідності наявних теоретичних моделей реальним порошковим матеріалам.

Поширення розвинутого підходу на порошкові суміші з несферичних частинок та полідисперсних компонентів не складає проблеми і зводиться до врахування додаткових структурних параметрів у формулах (14)–(17) на підставі порівняння з наявними дослідними чи розрахунковими даними для таких систем.

ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу не було профінансовано із зовнішніх джерел.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

V. I. Kushch, V. G. Kulych
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Theoretical estimates of packing density of two–component
powder systems: review and comparative analysis

A review and comparative analysis of the available approaches and methods of forecasting the packing density of two–component powder systems has been carried out. The proposed theoretical model of a binary mixture provides a spline approximation of both numerical and experimental data with appropriate accuracy. The model parameters are physical quantities whose comparison for different binary systems enables assessing an effect on the packing density of powder mixture of the laboratory procedures and numerical simulation protocols and an adequacy degree of the existing theoretical models to real powder materials.

Keywords: powder material, binary system, packing, density, empirical model, physical model.

1. Edirisinghe M.J., Evans J.R.G. Review: fabrication of engineering ceramics by injection moulding. II. Techniques. *Int. J. High Technol. Ceram.* 1986. Vol. 2. P. 249–278.
2. Lenk R., Krivoshchepov A.P. Effect of surface–active substances on the rheological properties of silicon carbide suspensions in paraffin. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. P. 273–276.
3. Майстренко А.Л., Кулич В.Г., Ткач В.Н. Закономерности формирования высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния. *Сверхтв. материалы.* 2009. № 1. С. 18–35.
4. Шахов С.А. Управление структурной организацией дисперсных систем при получении керамики методом горячего литья. Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2012.
5. Furnas C.C. Grading aggregates. I.–Mathematical relations for beds of broken solids of maximum density. *Ind. Eng. Chem.* 1931. Vol. 23. P. 1052–1058.
6. Ridgway K., Tarbuck K. J. Particulate mixture bulk densities. *Chem. Proc. Eng.* 1968. Vol. 49. P. 103–105.
7. Stovall T., de Larrard F., Buil M. Linear packing density model of grain mixtures. *Powder Technol.* 1986. Vol. 48. P. 1–12.
8. Yu A.B., Standish N. Porosity calculations of multi-component mixtures of spherical particles. *Powder Technol.* 1987. Vol. 52. P. 233–241.
9. Yu A.B., Zou R.P., Standish N. Modifying the linear packing model for predicting the porosity of nonspherical particle mixtures. *Ind. Eng. Chem.* 1996. Vol. 35. P. 3730–3741.

10. Farr R.S. Simple heuristic for the viscosity of polydisperse hard spheres. *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 141, art. 214503.
11. Pillitteri S., Opsomer E., Lumay G., Vandewalle N. How size ratio and segregation affect the packing of binary granular mixtures. *Soft Matter.* 2020. Vol. 16. P. 9094–9100.
12. McGeary R. K. Mechanical packing of spherical particles. *J. Am. Ceram. Soc.* 1961. Vol. 44. P. 513–522.
13. Yu A.B., Standish N. Estimation of the porosity of particle mixtures by a linear–mixture packing model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. Vol. 30. P. 1372–1385.
14. Yu A.B., Standish N., Mclean A. Porosity calculation of binary mixtures of nonspherical particles. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76. P. 2813–2816.
15. Kwan A.K.H., Chan K.W., Wong V. A 3-parameter particle packing model incorporating the wedging effect. *Powder Technol.* 2013. Vol. 237. P. 172–179.
16. Westman A.E.R. The packing of particles: empirical equations for intermediate diameter ratios. *J. Am. Ceram. Soc.* 1936. Vol. 19. P. 127–129.
17. Liu S., Ha Z. Prediction of random packing limit for multimodal particle mixtures. *Powder Technol.* 2002. Vol. 126. P. 283–296.
18. Yu A.B., Standish N. An analytical-parametric theory of the random packing of particles. *Powder Technol.* 1988. Vol. 55. P. 171–186.
19. Chan K.W., Kwan A.K.H. Evaluation of particle packing models by comparing with published test results. *Particuology.* 2014. Vol. 16. P. 108–115.
20. De Larrard F. Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach. London: E. & F.N. Spon, 1999. 448 p.
21. Roquier G. The 4-parameter compressible packing model (CPM) including a new theory about wall effect and loosening effect for spheres. *Powder Technol.* 2016. Vol. 302. P. 247–253.
22. Lam D.C.C., Nakagawa M. Packing of particles (Part 2). Effect of extra pore volume on packing density of mixtures of monosized spheres. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1993. Vol. 101. P. 1234–1238.
23. Bernal J.D. Geometry and the structure of monatomic liquids. *Nature.* 1960. Vol. 185. P. 68–70.
24. Jaeger H.M., Nagel S.R. Physics of the granular state. *Science.* 1992. Vol. 225. P. 1523–1531.
25. Torquato S., Truskett T.M., Debenedetti P.G. Is random close packing of spheres well defined? *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84. P. 2064–2067.
26. Song C., Wang P., Makse H.A. A phase diagram for jammed matter. *Nature.* 2008. Vol. 453. P. 629–632.
27. Briscoe C., Song C., Wang P., Makse H.A. Entropy of jammed matter. *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101, art. 188001.
28. Torquato S., Stillinger F. H. Jammed hard–particle packings: From Kepler to Bernal and beyond. *Rev. Modern Phys.* 2010. Vol. 82. P. 2633–2672.
29. Farr R.S., Groot R.D. Close packing density of polydisperse hard spheres. *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 131, art. 244104.
30. Danisch M., Jin Y., Makse H.A. Model of random packings of different size balls. *Phys. Rev. E.* 2010. Vol. 81, art. 051303.
31. Hopkins A.B., Stillinger F.H., Torquato S. Disordered strictly jammed binary sphere packings attain an anomalously large range of densities. *Phys. Rev. E.* 2013. Vol. 88, art. 022205.
32. Prasad I., Santangelo C., Grason G. Subjamming transition in binary sphere mixtures. *Phys. Rev. E.* 2017. Vol. 96, art. 052905.
33. Srivastava I., Roberts S.A., Clemmer J.T., Silbert L.E., Lechman J.B., Grest G.S. Jamming of bidisperse frictional spheres. *Phys. Rev. Res.* 2021. Vol. 3, art. L032042.
34. Clusel M., Corwin E., Siemans A., Brujic J. A ‘granocentric’ model for random packing of jammed emulsions. *Nature.* 2009. Vol. 460. P. 611–615.
35. Biazio I., Caltagirone F., Parisi G., Zamponi F. Theory of amorphous packings of binary mixtures of hard spheres. *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102, art. 195701.

Надійшла до редакції 12.03.24

Після доопрацювання 20.03.24

Прийнята до опублікування 22.03.24