



In the article there are examined the questions of optimization by means of mathematic modeling of the processes of blending and mixing of ceramic sialon powders, as particles sizes, their allocation and composition determine solidity and efficiency of ceramics.

Е. С. ГОЛУБЦОВА, Б. А. КАЛЕДИН, БНТУ

УДК 669.018.95

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И СМЕШИВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СИАЛОНОВЫХ ПОРОШКОВ

Нитрид кремния является базисным соединением при разработке широкого класса современных керамических материалов, перспективных при создании различных устройств, работающих при высоких температурах, больших механических нагрузках и в агрессивных средах.

Высокие прочность и термостойкость нитрид-кремниевой керамики обуславливают ее применение в качестве конструкционных материалов, огнеупоров, режущего инструмента и инструмента для обработки металлов давлением.

Получение керамических порошков для производства конструкционной керамики, в том числе сиалонов, является наиболее важной и ответственной стадией, на которой в значительной степени закладываются свойства будущего керамического изделия. Именно разработка методов изготовления высококачественных керамических порошков позволила зарубежным фирмам получать изделия с высоким уровнем свойств.

Многие исследователи [1-3] пришли к выводу, что для улучшения стабильности свойств от образца к образцу керамические порошки должны быть монофракционными. В частности, они считают, что максимальной механической прочностью должна обладать беспористая керамика, состоящая примерно из одинаковых зерен размером около 1 мкм. Крупные зерна, а тем более поры могут выступать в роли концентраторов напряжений и приводить к возникновению трещин. Для получения беспористой керамики требуются субмикронные неагрегированные монофракционные порошки с частицами сферической формы. В случае необходимости монофракционные порошки можно смешивать и получать требуемый фракционный состав, но при этом следует учесть следующее: высоко- и ультрадисперсные порошки стремятся понизить свою поверхностную энергию за счет агрегации. В процессе спекания это может приводить к образованию крупных кристаллов и даже пор. Уменьшение размера частиц

повышает их активность при спекании, но из-за склонности к агрегации затрудняет формирование изделия и получение в процессе спекания беспористой керамики с кристаллами примерно одинакового размера.

Ряд исследователей считают, что должен быть какой-то оптимальный размер частиц порошка, например 0,2—0,4 мкм [1].

Порошки для конструкционной керамики обычно получают так называемыми химическими методами, золь-гель технологией, гидротермальным, криохимическим методами, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) и т.д. Традиционные методы, использующие предварительный синтез брикета и его последующий помол, применяют сравнительно редко, поскольку они не позволяют получать монофракционные порошки и загрязняют их веществом мелющих тел и футеровки мельниц.

Однако получение керамических порошков химическими методами намного дороже, чем механическим измельчением. Поэтому в данной работе основное внимание уделяется получению керамических порошков механическим измельчением в различных устройствах.

Кроме того, следует отметить высокую производительность механических методов измельчения керамических порошков, особенно для порошков со средним размером частиц 10—50 мкм, а также возможность получать порошки с размерами частиц 0,2—0,4 мкм, что для большинства случаев их использования вполне удовлетворительно.

Таким образом, технологический процесс получения керамических порошков должен обеспечить заданные физико-химические и технологические свойства этих порошков, а также их химический, фазовый и гранулометрический состав. Для этого нужно оптимизировать условия получения керамических порошков, в частности методами математического планирования эксперимента. Однако следует учитывать то, что при

использовании этих методов, так же как и при применении регрессионного, дисперсного и корреляционного анализов, распределение параметра оптимизации (размер частиц порошка, насыпная масса, текучесть, удельная поверхность частиц и т.д.) X , должно подчиняться нормальному закону [4, 5]. Поэтому прежде чем планировать эксперимент с целью определения влияния различных технологических факторов на этот параметр, нужно установить закон распределения того или иного параметра оптимизации, т.е. той или иной характеристики свойств порошка. Обычно исследователи пренебрегают этим, считая, что распределения этих параметров подчиняются нормальному закону, что не вполне оправдано и приводит к ошибочным выводам или получению неадекватных уравнений регрессии.

Поэтому в настоящей работе была поставлена задача определения законов распределения характеристик порошковых керамических материалов, в том числе сиалонов, на всех стадиях их получения: измельчения, прессования, спекания, послеобжиговой обработки.

На первой стадии исследовали гранулометрический состав керамических порошков, из которых впоследствии были получены (в процессе формования и спекания) сиалоны.

Обработку полученных данных проводили по известной методике [6], суть которой кратко заключалась в следующем. Все значения случайных величин разбивали на интервалы и производили подсчет частот того или иного наблюдения, затем определяли середину интервала и новую случайную величину x по формуле:

$$x_i = x_0 + \frac{h}{2}, \quad [1]$$

где x_0 — некоторое начальное значение (обычно середина средних значений x); h — величина интервала.

Затем вычисляли начальные моменты a_1, a_2, a_3 и a_4 :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}, \quad [2]$$

$$a_2 = \frac{\sum_{i=1}^n m_i (x_i - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n m_i}, \quad [3]$$

$$a_3 = \frac{\sum_{i=1}^n m_i (x_i - \bar{X})^3}{\sum_{i=1}^n m_i}, \quad [4]$$

$$a_4 = \frac{\sum_{i=1}^n m_i (x_i - \bar{X})^4}{\sum_{i=1}^n m_i}, \quad [5]$$

где m_i — частота появления i -го наблюдения.

После этого вычисляли центральные моменты W_j, W_j , и m^{\wedge}

$$m_2^{\wedge} = a_2 a_1, \quad [6]$$

$$m_3^{\wedge} = 3 a_3 a_1^2 - 3 a_2 a_1^3, \quad [7]$$

$$m_4^{\wedge} = 4 a_4 a_1^3 - 12 a_3 a_2 a_1 + 6 a_2^2 a_1^2 - 3 a_1^4. \quad [8]$$

По полученным значениям определяли среднее значение и среднее квадратичное отклонение случайной величины:

$$\bar{X} = \bar{x} + a, h, \quad [9]$$

$$S = \sqrt{\frac{m_2^{\wedge}}{n}} = h \sqrt{m_2^{\wedge}}, \quad [10]$$

а также показатели асимметрии A и эксцесса (крутизны) E :

$$A = \frac{m_3^{\wedge}}{\sqrt{m_2^{\wedge} m_1^{\wedge}}}, \quad [11]$$

$$E = \frac{m_4^{\wedge} - 3 m_2^{\wedge} m_1^{\wedge}}{m_2^{\wedge} m_1^{\wedge}}, \quad [12]$$

Для выбора эмпирического закона распределения рассчитывали также параметры μ и B^{\wedge} .

$$\sqrt{b_1} = A = m^{\wedge} / y / n^{\wedge}, \quad [13]$$

$$b_2 = E + B = m^{\wedge} / m^{\wedge}. \quad [14]$$

Для получения сиалонов использовали высококачественные плазмохимические порошки $SijN^{\wedge}$, $Al^{\wedge}O^{\wedge}$ и AlN .

Рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы исходных порошков показали, что AlN и Al_2O_3 — исходные порошки в основном равноосны и имеют четко выраженную огранку, размеры частиц колеблются в пределах 0,03-0,1 мкм.

В отличие от них порошок $SijN^{\wedge}$ — многофазный и состоит из α - $SijN^{\wedge}$ и β - $SijN^{\wedge}$. Частицы порошка обладают значительной дефектностью. Форма частиц порошка разнообразна: наряду с мелкими равноосными частицами 0,01 мкм присутствуют крупные частицы неравноосной формы (до 0,5-3,0 мкм). Частицы этого порошка склонны к агрегации, что необходимо учитывать при смешивании указанных порошков для создания композиции заданного состава.

Смешивание исходных порошков проводили в планетарной мельнице в этаноле в течение 1—24 ч. Сиалоновое число z (число замещенных атомов азота и кислорода в кристаллической решетке нитрида кремния) также выбиралось различным ($z=0,6-4,2$). Материалом шаров и футеровкой мельницы служил агат. Кроме обычного режима смешивания, использовали также смешивание с применением ультразвуковых колебаний (УЗК). Всего было исследовано 17 партий порошков сиалона различного состава при указанном выше времени смешивания.

В табл. 1 в качестве примера приведены результаты анализа грануло-метрического состава полученной смеси после смешивания в течение 4 ч ($z=1$, без УЗК).

Таблица 1. Результаты смешивания

Номер	Интервал, мкм	x_i	m_i	x_i'	$m_i x_i'$	$m_i (x_i')^2$	$m_i (x_i')^3$	$m_i (x_i')^4$
1	0,5-1,0	0,75	46	-5	-230	1150	-5750	28750
2	1,0-1,5	1,25	48	-4	-192	768	-3072	12288
3	1,5-2,0	1,75	1	-3	-3	9	-27	81
4	2,0-2,5	2,25	1	-2	-2	4	-8	16
5	2,5-3,0	2,75	-	-1	0	0	0	0
6	3,0-3,5	3,25	-	0	0	0	0	0
7	3,5	3,75	1	1	1	1	1	1
8	4,0-4,5	4,25	2	2	4	8	16	32
9	4,5-5,0	4,75	-	3	0	0	0	0
10	5,0-5,5	5,25	-	4	0	0	0	0
11	5,5-6,0	5,75	1	5	5	25	125	625
Σ			100		-418	1965	-8715	41793

Центральные моменты, асимметрия и эксцесс после расчета по формулам (6)–(14) соответственно равны: $m_2=2,18$, $m_3=13,2$, $m_4=105$, $d_{cp}=1,16$ мкм, $S=0,74$ мкм; $A=4,1$; $E=19,08$; $b_1=16,8$ и $b_2=22,08$.

Следовательно, это распределение частиц по размерам не может быть описано нормальным законом из-за слишком больших значений A и E . Воспользовавшись значениями b_1 и b_2 из рис. 6.2 работы [4], получим, что данное распределение диаметра частиц может быть описано эмпирическим законом Джонсона S_b .

Плотность распределения рассчитывали по формуле:

$$f_z(x) = \frac{4.3}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{(x-0,1)(6-x)} \times \exp\left\{-0,5\left[1,164 + 0,72 \lg\left(\frac{x-0,1}{6-x}\right)\right]^2\right\}, \quad (15)$$

которая позволяет найти ожидаемую долю размера частиц (x), лежащих в определенных интервалах вероятностей.

Результаты анализа гранулометрического состава исследованных 17 смесей (порошков сиалонов) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты смешивания 17 партий

Номер партии	Способ исследования	Время смешивания, ч	Сиалоновое число z	d_{cp} , мкм	S , мкм	A	E	Закон распределения
1	Без ЗК	4	1,0	1,16	0,74	4,10	19,10	S_b
2		4	0,8	34,6	18,7	0,31	0,15	S_b
3		5	0,6	43,6	44,7	1,47	1,42	S_b
4	С УЗК	4	1,0	14,2	10,2	0,89	0,23	S_b
5		4	0,8	13,5	4,5	-0,60	0,65	S_b
6		5	0,6	12,4	5,6	-0,28	-0,52	S_b
7	Без УЗК	7	0,6	4,6	6,0	1,71	1,40	S_b
8		7	0,8	14,4	12,0	2,14	5,50	S_b
9		7	1,0	41,6	10,0	1,30	0,87	S_b
10	С УЗК	7	0,6	2,5	1,0	1,42	0,70	S_b
11		7	0,8	10,5	4,0	0,61	-1,53	S_b
12		7	1,0	21,2	11,1	-2,50	-1,70	S_b
13	Без УЗК	1	2,0	28,7	18,2	1,40	5,20	S_b
14		1	4,2	31,3	19,5	1,34	2,15	S_b
15		1	2,0	31,3	22,0	1,30	1,66	S_b
16		1	4,2	33,8	19,7	0,79	0,76	S_b
17		24	4,2	0,9	0,9	3,23	10,8	S_b

Из таблицы видно, что распределение диаметров частиц порошков смеси значительно отличается от нормального закона: преобладает эмпирическое распределение Джонсона S_b , которое в отдельных случаях можно аппроксимировать теоретическим бета-распределением.

Применение УЗК и увеличение времени смешивания в данном случае не способствуют «нормализации» распределений (номер партии 15 и 17, табл. 2). Поэтому рекомендации некоторых авторов [7], что в первом приближении можно использовать нормальный закон распределения диаметров частиц порошковых материалов для анализа процесса получения этих порошков или их смесей вряд ли правильны. Этот вывод подтверждается результатами статистического анализа распределения диаметров частиц как металлических, так и неметаллических порошков, приведенных в работах [7, 8]. Ближе к реальности мнение некоторых исследователей [9] о распределении порошковых частиц по логарифмически нормальному закону.

В то же время, если исследователя или технолога интересует лишь средний размер частиц порошка, то в этом случае можно в первом прибли-

жении полагать, что распределение среднего значения случайной величины соответствует нормальному закону, а лучше – логарифмическому.

В качестве примера рассмотрим влияние трех факторов: способа измельчения (смешивания), времени измельчения (смешивания) и сиалонового числа z на средний размер частиц (d_{cp} , мкм) сиалоновой смеси, полагая, что распределение этого параметра оптимизации соответствует логарифмическому закону, т. е. $y = \lg d_{cp}$.

Для проведения эксперимента был выбран план $2 \times 2 \times 3$, где 2 – два уровня способа измельчения (без УЗК и с наложением УЗК) и два уровня времени измельчения (4 и 7 ч), а 3 – три уровня сиалонового числа ($z=0,6, 0,8$ и $1,0$).

Матрица плана $2 \times 2 \times 3$ и результаты эксперимента приведены в табл. 3, где y и \bar{y} – экспериментальное и расчетное значение $\lg d_{cp}$; x_1, x_2 и x_3 – кодированные уровни факторов. Ошибка воспроизводимости опытов $S_y=0,0965$ ($\approx 8,6\%$ от среднего \bar{y}). Для этого плана табличные коэффициенты соответственно равны: $A_0=0,25$; $A_{01}=A_{02}=0$; $A_{03}=0,25$; $A_{11}=A_{22}=0$; $A_{33}=0,375$; $A_{12}=0,08333$; $A_{13}=A_{23}=0,125$; критерий $t=2,179$.

Таблица 3. Матрица плана $2 \times 2 \times 3$

Номер	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	x_3^2	y	\bar{y}	$d_{cp-мкм}$
1	-	-	-	+	+	+	+	0,6990	0,8948	5
2	-	-	0	+	0	0	0	1,5441	1,3822	35
3	-	-	+	+	-	-	+	1,6435	1,6398	44
4	-	+	-	-	+	-	+	0,6990	0,5458	5
5	-	+	0	-	0	0	0	1,1461	1,2226	14
6	-	+	+	-	-	+	+	1,6232	1,6696	42
7	+	-	-	-	-	+	+	1,0792	0,9312	12
8	+	-	0	-	0	0	0	1,1139	1,1794	13
9	+	-	+	-	+	-	+	1,1461	1,1978	14
10	+	+	-	+	-	-	+	0,4771	0,5822	3
11	+	+	0	+	0	0	0	1,000	1,0198	10
12	+	+	+	+	+	+	+	1,3222	1,2276	21
Σ	-1,2164	-0,9582	2,1807	-0,1216	-0,9567	0,7579	8,69	13,4934		

После расчета коэффициентов и проверки их значимости получено адекватное уравнение:

$$\bar{y} = 1,201 - 0,10114x_1 - 0,0798x_2 +$$

$$+ 0,3476x_3 - 0,1196x_1x_3 + 0,0947x_2x_3 - 0,1149x_3^2 \quad (16)$$

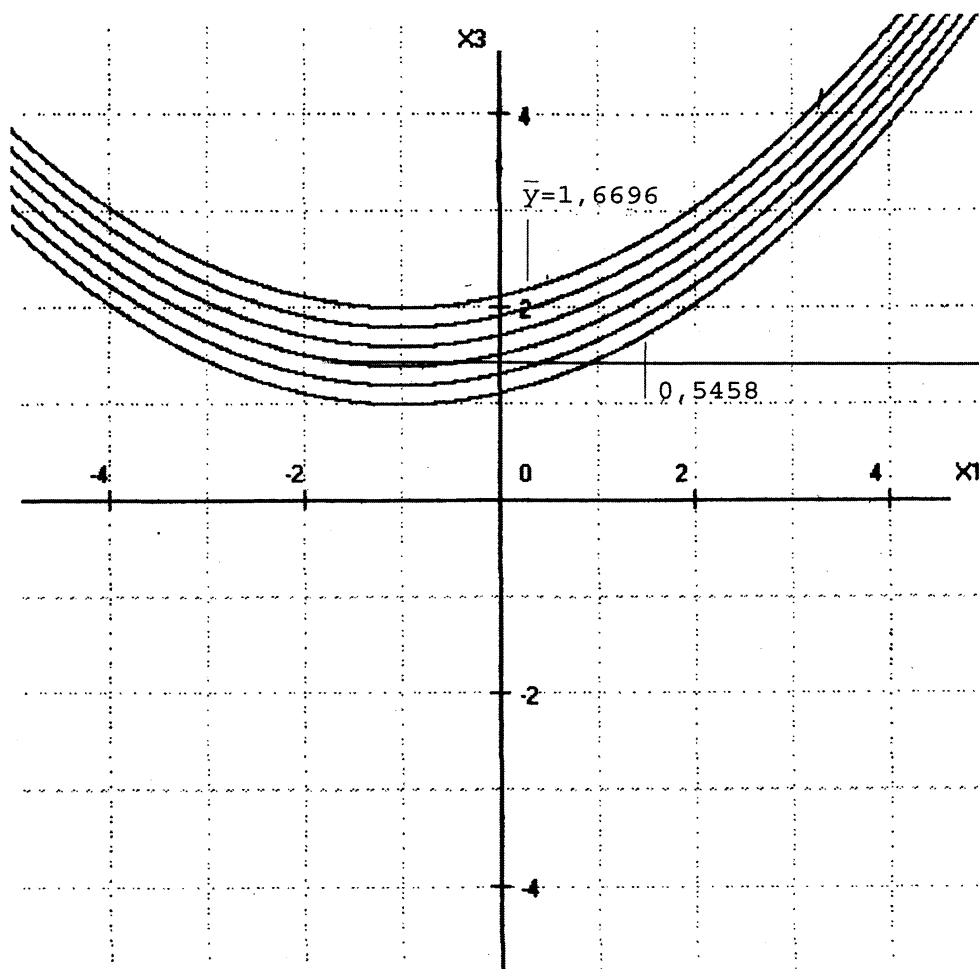
Графически модель 16 представлена на рисунке.

Из уравнения (16) видно, что наибольшее влияние на параметр оптимизации ($y = \lg d_{cp}$) оказывает сиалоновое число (x_3), затем способ измельчения (смешивания) (x_1) и время измельчения (x_2).

Для уменьшения параметра оптимизации следует первый фактор (способ) установить на верхнем уровне ($x_1=+1$, т.е. с УЗК), второй – также на верхнем уровне ($x_2=+1$), а третий – на нижнем ($x_3=+1$) уровне, т.е. производить смешивание с наложением УЗК в течение 7 ч при $z=0,6$. Тогда $\bar{y} = 0,5458$ ($d_{cp} \approx 3,5$ мкм).

Полагая $x_1=+1$ и $x_2=+1$ и подставляя эти значения в (16), получаем

$$\bar{y} = 1,02 + 0,3227x_3 - 0,1149x_3^2 \quad (16)$$



Изолинии модели 16

Это парабола с точкой перегиба $x_{3c}=1,4$, где $y_s=1,25$ ($d_{cp} \approx 13,4$ мкм). Следует отметить, что эта точка находится за пределами эксперимента ($x_3=+1,4$; т.е. $z=1,08$). Опыт №10, где $y_s=3$ мкм подтверждает адекватность уравнений (16) и (16а). Эти выводы согласуются с результатами экспериментов, приведенных в работе [10].

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Поскольку распределение размеров частиц как исходных порошков, так и смеси в редких случаях соответствует нормальному закону, то в качестве параметра оптимизации в первом приближении следует взять логарифм изучаемой случайной величины.

2. Наибольшее влияние на процесс смешивания порошков оказывает сиалоновое число z , т.е. состав сиалона. В данном случае оптимальная величина $z=0,6$ ($Si_3N_4 \approx 90\%$, $Al_2O_3 \approx 4\%$, $AlN \approx 6\%$). Затем следует способ измельчения, т.е. наложение УЗК способствует получению меньшего диаметра частиц ($x_1=+1$). Время смешивания в интервале 4–7 ч оказывает не столь сильное влияние на d_{cp} , но лучше его проводить в течение 7 ч ($x_2=+1$).

Оптимальными условиями измельчения (смешивания) частиц порошка будут смешивание с

УЗК, время – 7 ч, сиалоновое число $z=0,6$, обеспечивающими получение $d_{cp}=3,0–3,5$ мкм.

Литература

1. Morioishi Yusuke // Сэко то сэккай. Dypes and Lime. 1985. N 197. P. 231–235.
2. Somiya S. Defects, Properties and Processing of High Technology Nonmetallic Materials: Symposium, Boston, Mass., 14–17 Nov., 1983. New York, 1984. P. 255–271.
3. Kato Akio, Hojo Junichi, Watari Takanori. Emerge Process Methods High Technology Ceramics // Proc. Conference, Raleigh, N.C., Nov., 1982. New York, London, 1984. P. 123–128.
4. Хан Г., Шапиро С. Статистические модели в инженерных задачах. М.: Мир, 1969.
5. Жарский И.М., Каледин Б.А., Кузьмицкий И.Ф. Планирование и организация эксперимента (Учебное пособие). Мн.: БГТУ, 2003.
6. Статистические методы обработки эмпирических данных. М.: Изд-во стандартов, 1978.
7. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1981.
8. Железные порошки / В.Б. Акименко, В.Я. Буланов, В.В. Рукин и др. М.: Наука, 1982.
9. Порошковая металлургия сталей и сплавов / Ж.И. Дженеладзе, Р.П. Щеголева, Л.С. Голубева и др. М.: Металлургия, 1978.
10. Структура и свойства конструкционной керамики на основе сиалонов / П.А. Витязь, Е.С. Голубцова, Б.А. Каледин, Х.-Й Ритцхаупт-Кляйсл. Мн.: Технопринт, 2002.