ОБЩАЯ ФАРМАКОПЕЙНАЯ СТАТЬЯ

ОФС.1.1.1.0011

СВОЙСТВА СЫПУЧЕСТИ ПОРОШКА, ОПРЕДЕЛЁННЫЕ МЕТОДОМ СДВИГОВОЙ ЯЧЕЙКИ

Испытание позволяет определить различные параметры, описывающие характеристики сыпучести порошков.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Под сыпучестью порошков понимают способность частиц твёрдых порошкообразных веществ сыпаться под воздействием силы тяжести (*ОФС «Сыпучесть порошков»* и *ОФС «Насыпная плотность порошков»*).

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Свойства сыпучести порошков играют важную роль при разработке рецептур, технологических процессов и оборудования для фармацевтического производства. Распространённый подход к характеристике этих свойств заключается в проведении испытаний порошка на сдвиг, которые представляют собой эксперименты, предназначенные для определения свойств сыпучести порошка путём приложения к нему различных напряжений и деформаций.

С помощью этих испытаний можно изучать широкий спектр параметров, описывающих свойства сыпучести порошка, включая предел сыпучести, угол внутреннего трения, прочность на сжатие, прочность на растяжение и различные производные параметры, такие как коэффициент сыпучести.

Благодаря возможности точного контроля экспериментальных параметров, свойства сыпучести порошков также могут быть определены в зависимости от нагрузки уплотнения, времени и условий окружающей среды, таких как температура и влажность.

ПРОЕКТ

ОБОРУДОВАНИЕ

Существует множество подходящих конфигураций ячеек для испытаний на сдвиг и методов испытаний; наиболее широко используются те, которые основаны на использовании ячейки для испытаний на сдвиг типа Дженике или на кольцевых ячейках для испытаний на сдвиг, таких как кольцевой тестер Шульце.

ИСПЫТАНИЕ НА ОДНООСЕВОЕ СЖАТИЕ

Подготовка к испытанию. Испытание на одноосное сжатие, схема которого приведена на *рисунке 1*, иллюстрирует концепцию сыпучести порошков.

Образец порошка загружают в полый цилиндр, имеющий область поперечного сечения A, внутренняя стенка которого не создаёт трения. Переводят порошок в консолидированное состояние, т.е. уплотняют, прикладывая сверху в вертикальном направлении определённое напряжение консолидации *(σ_1)*. Чем больше сокращается объём порошка, тем выше его сжимаемость. В дополнение к увеличению насыпной плотности *(ρ_b)* порошка под действием напряжения консолидации наблюдается также увеличение прочности (силы сопротивления) порошка. Следовательно, порошок одновременно консолидируется (уплотняется) и сжимается под действием напряжения консолидации.

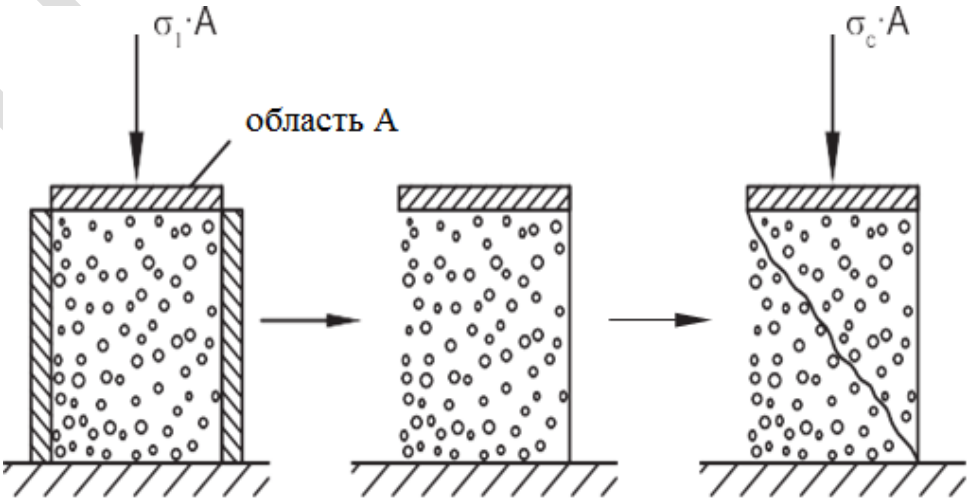

Рисунок 1 – Испытание на одноосное сжатие

ПРОЕКТ

После консолидации порошок освобождают от напряжения консолидации (σ_1), удаляя полый цилиндр, при этом, порошок продолжает держать принятую форму. Затем консолидированный порошок нагружают вертикальным увеличивающимся сжимающим напряжением. На определённом уровне прикладываемое напряжение превышает силы сцепления частиц порошка, образец начинает деформироваться, разрушаться вдоль плоскости сдвига и порошок начинает сыпаться. Предел прочности на сжатие *(σ_c),* или предел сыпучести без бокового ограничения, определяют как напряжение, вызывающее разрушение. Так как деформирование консолидированного порошка происходит при достаточно большом вертикальном напряжении, то для порошка существует определённый предел сыпучести.

Предел сыпучести порошка зависит от параметров его предшествующей консолидации: чем больше напряжение консолидации (σ_1), тем больше насыпная плотность (ρ_b) и прочность на сжатие (σ_c). Таким образом, при испытаниях методом одноосного сжатия, проведённых при различных значениях напряжения консолидации (σ_1), можно получить различные пары значений (σ_1, σ_c) и (σ_1, ρ_b). Если данные пары значений нанести в виде точек на диаграмму А (σ_1, σ_c) и диаграмму А (σ_1, ρ_b), соответственно, а затем построить на каждой диаграмме кривые через нанесённые точки, то полученные кривые обычно аналогичны тем, которые показаны для образца А на *рисунке 2*, где насыпная плотность (ρ_b) и прочность на сжатие (σ_c) обычно увеличиваются с увеличением напряжения консолидации (σ_1). Очень редко наблюдается постепенный наклон, подобный тому, который наблюдается в левой части кривой В. График зависимости значения σ_c от значения σ_1 называется функцией сыпучести.

ПРОЕКТ

ЧИСЛЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЫПУЧЕСТИ

Функция сыпучести может быть использована для описания характеристики порошка с точки зрения коэффициента сыпучести (ff_c), определяемого следующей формулой:

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c}, \quad (1)$$

где: ff_c – коэффициент сыпучести;

σ_1 – напряжение консолидации;

σ_c – прочность на сжатие.

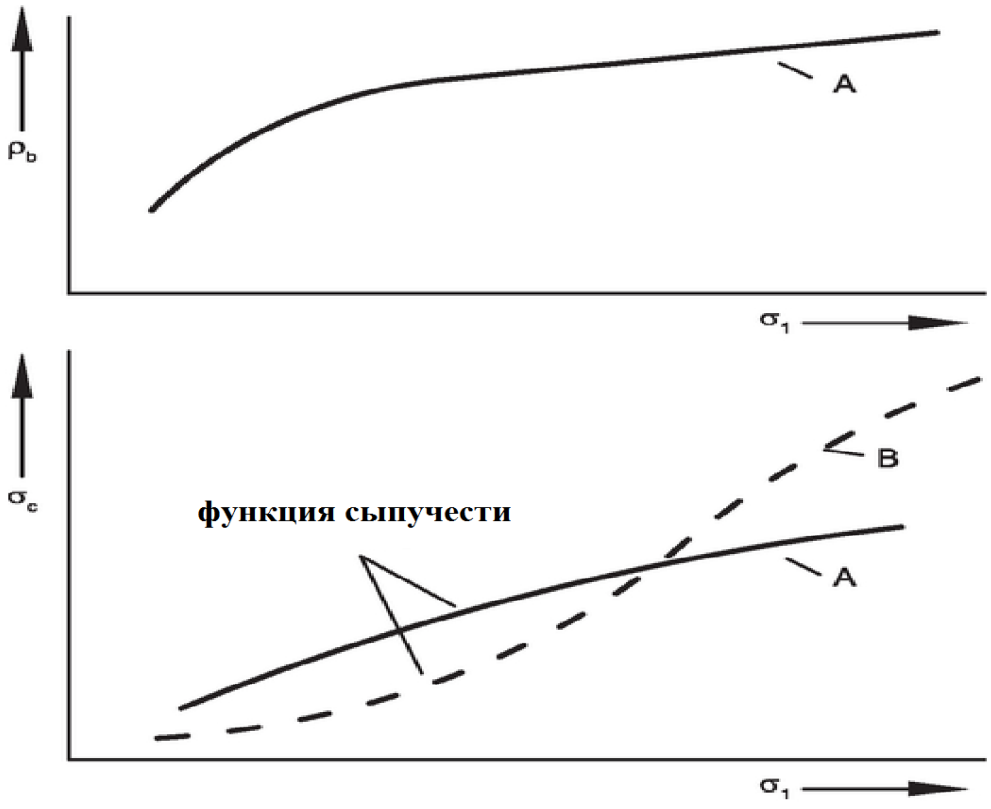

Рисунок 2 – Насыпная плотность (ρ_b) и прочность на сжатие (σ_c) в зависимости от напряжения консолидации (σ_1)

Чем больше значение коэффициента сыпучести (ff_c), тем порошок более сыпучий. В таблице приведена классификация сыпучести порошков в зависимости от значения коэффициента сыпучести (ff_c).

Таблица – Классификация порошков по коэффициенту сыпучести ff_c

Значение коэффициента сыпучести ff_c.	Наименование порошка
$ff_c < 1$	не сыпучий
$1 < ff_c < 2$	очень когезионный
$2 < ff_c < 4$	когезионный
$4 < ff_c < 10$	легко сыпучий
$10 < ff_c$	свободно сыпучий

На *рисунке 3* показана функция сыпучести А, взятая из диаграммы (σ_1, σ_c) на *рисунке 2*. Кроме того, границы диапазонов, приведённых выше классификаций, изображены в виде прямых линий, каждая из которых соответствует постоянному значению коэффициента сыпучести (ff_c). Данная диаграмма чётко демонстрирует, что коэффициент сыпучести (ff_c) конкретного порошка зависит от приложенного напряжения консолидации (σ_1).

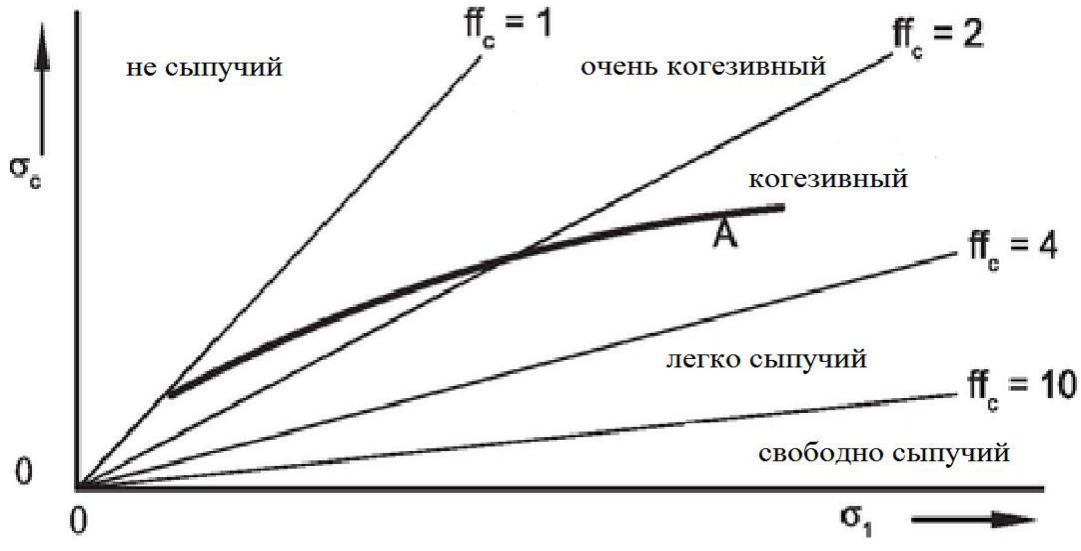

Рисунок 3 – Функция сыпучести и линии постоянного значения коэффициентов сыпучести

Кроме того, функция сыпучести может изменяться в зависимости от времени консолидации, например, при том же уровне σ_1 более высокие значения σ_c могут быть получены при более длительном времени консолидации; это явление известно, как эффект временной консолидации.

ЕКТ

Возможные механизмы заключаются в формировании твёрдых или жидких мостиков, кристаллизации твёрдого вещества, вязкоупругой или вязкопластической деформации, или химических реакциях в местах контакта частиц.

ПРЕДЕЛ СЫПУЧЕСТИ И КРУГ НАПРЯЖЕНИЙ МОРА

Если предположить, что силой тяжести и эффектами трения о стенки можно пренебречь, тогда испытание на одноосное сжатие можно представить так, как показано на диаграмме ($\sigma,\ \tau$) *рисунок 4*, где σ – нормальное напряжение, а τ – напряжение сдвига. На такой диаграмме все пары значений ($\sigma,\ \tau$) образуют круг, представляющий уровни напряжения в порошке; это называется «кругом напряжений Мора». Центр круга Мора расположен на оси «сигма» (σ), как правило, это ось абсцисс. Две точки пересечения с осью «сигма» называют малым и большим главными напряжениями. На *рисунке 4* представлены круги напряжений Мора, соответствующие испытанию на одноосное сжатие и возможный предел сыпучести образца (реальное изменение предела сыпучести не может быть определено только при испытании на одноосное сжатие).

Круг напряжений Мора А на диаграмме *рисунка 4* описывает напряжения в образце порошка при консолидации. Поскольку никакое напряжение сдвига на этом, 1-ом этапе испытания на одноосное сжатие, не приложено, то (σ_1) соответствует нормальному напряжению или вертикальному напряжению (σ_v), а (σ_2) соответствует горизонтальному напряжению (σ_h).

ПРОЕКТ

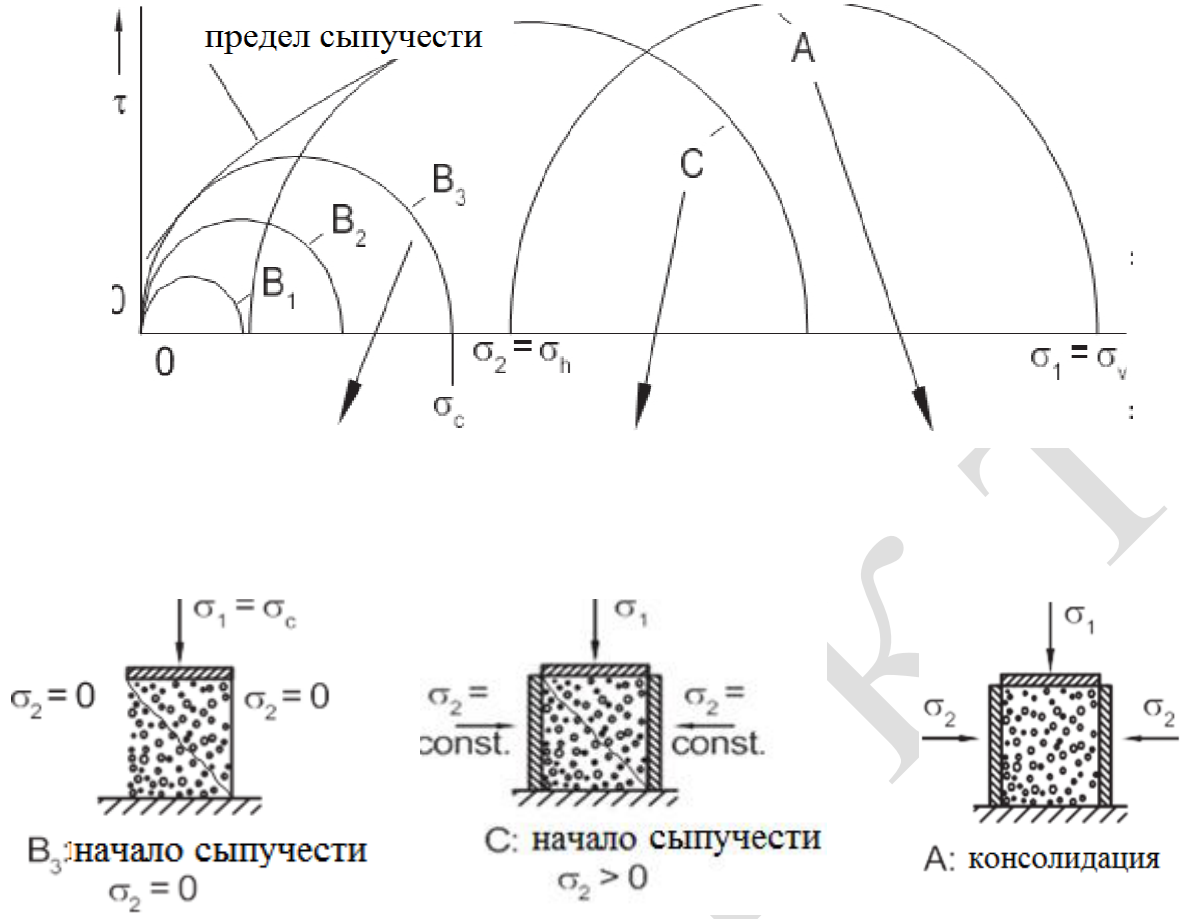

Рисунок 4 – Измерение прочности на сжатие и соответствующая диаграмма (σ, τ)

Во второй части испытания на одноосное сжатие (*рисунок 1*), образец нагружают увеличивающимся вертикальным напряжением после того, как с него снимают напряжение консолидации и удаляют полый цилиндр. По мере увеличения вертикальной нагрузки, состояния напряжений на разных этапах нагрузки представлены кругами напряжений с увеличивающимся диаметром (круги напряжений B_1, B_2, B_3 на диаграмме *рисунка 4*). Наименьшее основное напряжение, то есть горизонтальное напряжение, равно нулю для всех кругов напряжений, так как боковая поверхность образца открыта и свободна от нагрузки.

Круг напряжений Мора B_3 представляет собой напряжения в образце порошка при разрушении образца. Поскольку нагрузка, соответствующая этому кругу напряжений Мора, вызывает начало сыпучести образца, круг

напряжений Мора B_3 должен пройти по касательной к линии предела сыпучести, показанной на диаграмме (σ, τ) *рисунка 4*.

Если во второй части испытания на одноосное сжатие, показанного на *рисунке 1* (т.е. измерения прочности на сжатие), в дополнение к вертикальному напряжению (σ_v) приложить к образцу ещё и постоянное горизонтальное напряжение ($\sigma_h>0$), то образуются круги напряжений, указывающие на разрушение образца и расположенные по касательной относительно линии предела сыпучести, (например, круг напряжений С на диаграмме *рисунка 4*). Таким образом, предел сыпучести на диаграмме – это линия, соприкасающаяся со всеми кругами напряжений, указывающих на разрушение образца порошка.

ИЗМЕРЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СДВИГОВЫХ ЯЧЕЕК

Подготовка к испытанию. Испытуемый образец должен соответствовать порошку с точки зрения его гранулометрического состава, влажности, температуры и других свойств, которые могут оказать влияние на характеристики сыпучести. Испытуемый образец загружают в сдвиговую ячейку круглого или кольцевого сечения используемого прибора. Для достижения однородного и репрезентативного слоя порошка заполнение ячейки следует проводить равномерно небольшими горизонтальными слоями с помощью ложки или шпателя, не прикладывая усилия к поверхности материала, до тех пор, пока ячейка не окажется слегка переполненной. После этого излишки порошка соскребают лезвием, чтобы уровень порошка в ячейке сровнялся с верхней частью сдвиговой ячейки. Заполненную образцом ячейку накрывают крышкой. Последний этап может отличаться в зависимости от типа используемого прибора, поэтому, для получения однородного и репрезентативного слоя порошка, этот этап должен быть выполнен в соответствии с инструкциями производителя прибора.

Как правило, в ходе испытаний на сдвиг измеряют предел сыпучести слоя консолидированного порошка. Измеряемый предел сыпучести так же

ПРОЕКТ

называют кривой сыпучести. Предел сыпучести в определенной степени зависит от используемого оборудования и условий испытания. Обычно кривую сыпучести измеряют сразу после консолидации слоя порошка. Однако если кривую сыпучести измеряют спустя некоторое время после консолидации, то эту характеристику называют «кривой сыпучести во времени».

При проведении испытания на сдвиг, принцип которого приведён на *рисунке 5*, к образцу порошка, помещённому в сдвиговую ячейку, вертикально прикладывается нормальное напряжение (σ). После этого происходит деформация образца за счёт смещения крышки сдвиговой ячейки в горизонтальном направлении относительно её дна с постоянной скоростью (V). Это приводит к горизонтальному напряжению сдвига (τ), которое возникает из-за трения между частицами в плоскости сдвига. Крышка сдвиговой ячейки может перемещаться вертикально, чтобы адаптироваться к изменениям насыпной плотности образца.

При измерении с помощью сдвиговых ячеек какой-либо точки на кривой сыпучести, также как при испытании на одноосное сжатие, необходимо выполнить два этапа: сначала образец порошка консолидируют в рамках «предварительного» этапа, а затем, на этапе «сдвига» или «сдвига до разрушения», измеряют точку на кривой сыпучести.

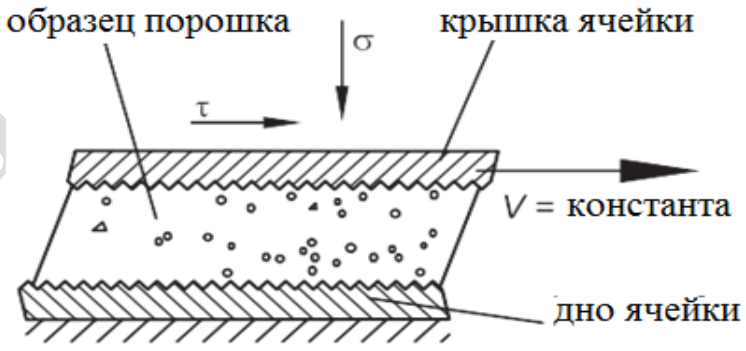

Рисунок 5 – Принцип возникновения деформации при сдвиге в ячейке.

Предварительный этап. На предварительном этапе образец порошка подвергается нагрузке в вертикальном направлении при определённом нормальном напряжении ($\sigma = \sigma_{pre}$), а затем подвергается сдвигу.

ПРОЕКТ

Предварительный сдвиг прекращается при достижении постоянной равномерной сыпучести, которая характеризуется постоянным значением напряжения сдвига (τ_{pre}).

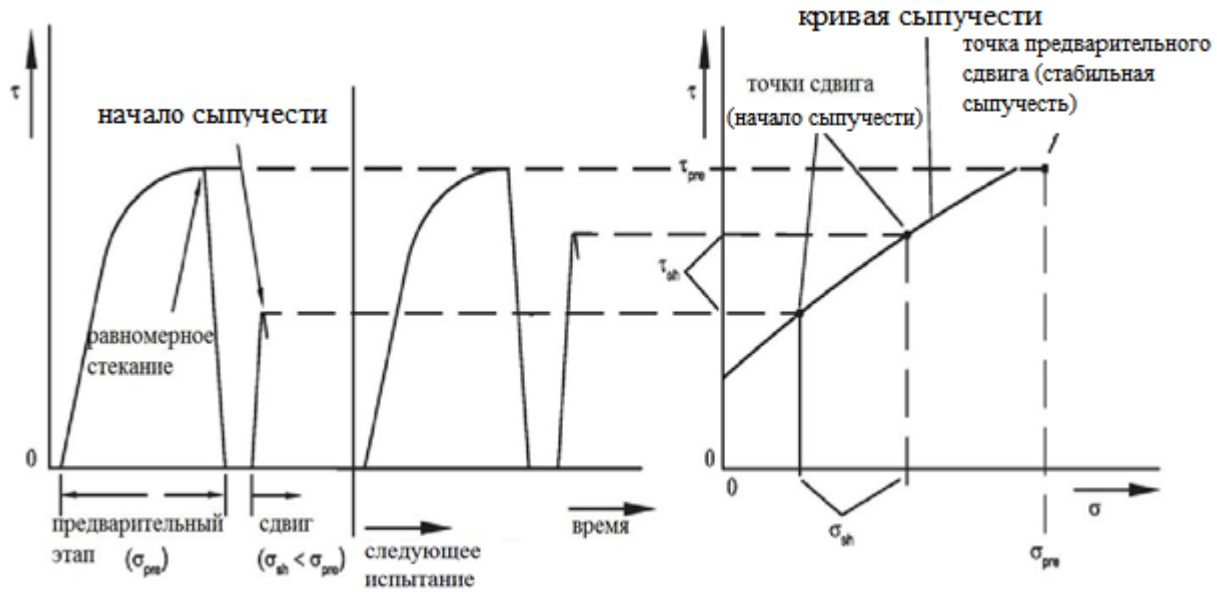

Рисунок 6 – График зависимости напряжения сдвига от времени (слева) и соответствующая кривая сыпучести (справа)

Пара значений нормального напряжения и напряжения сдвига при достижении постоянного напряжения сдвига (σ_{pre}, τ_{pre}) отображена на диаграмме нормального напряжения – напряжения сдвига (диаграмма (σ, τ), *рисунок 6*, справа). Точка (σ_{pre}, τ_{pre}) называется точкой предварительного сдвига.

Этап сдвига до разрушения. После консолидации порошка на предварительном этапе, напряжение сдвига (τ) снижается до нуля путём обратного движения крышки относительно дна сдвиговой ячейки.

На следующем этапе процедуры испытания, так называемом «этапе сдвига или сдвига до разрушения», нормальное напряжение, действующее на образец, снижается до значения (σ_{sh}), которое меньше нормального напряжения, в точке предварительного сдвига (σ_{pre}).

Если при нормальном напряжении ($\sigma_{sh} < \sigma_{pre}$) консолидированный образец сдвигается, то он начнёт сыпаться при достижении достаточно большого значения напряжения сдвига (τ_{sh}). В этот момент частицы

ПРОЕКТ

начинают двигаться относительно друг друга, порошок начнет расширяться, т.е. будет уменьшаться его насыпная плотность и сопротивление сдвигу, следовательно, напряжение сдвига уменьшится. Максимальное напряжение сдвига (τ_{sh}) характеризует начало сыпучести порошка. Соответствующая пара значений (σ_{sh}, τ_{sh}) является точкой на кривой сыпучести на диаграмме (σ, τ) (*рисунок 6*, справа). Такая точка называется точкой сдвига или точкой начала сыпучести.

Чтобы измерить процесс формирования кривой сыпучести, необходимо выполнить несколько описанных выше испытаний, в которых образцы сначала должны быть консолидированы под действием одинакового нормального напряжения (σ_{pre}, предварительный этап). Затем образцы подвергают сдвигу до разрушения при различных значениях нормального напряжения ($\sigma_{sh} < \sigma_{pre.}$). Кривая сыпучести следует за кривой, построенной через все измеренные точки сдвига (*рисунок 6*, справа). Как правило, необходимо измерить не менее трёх точек сдвига.

При использовании сдвиговых ячеек, как в приборе Дженике, для каждой точки сдвига необходимо готовить новый образец, обозначенный на *рисунке 6* как «следующее испытание». Однако при использовании ячеек кольцевого сдвига, кривую сыпучести полностью можно измерить, используя один образец. Кроме того, с помощью ячеек кольцевого сдвигового тестера типа Шульце, в ходе испытания измеряется насыпная плотность в зависимости от приложенного напряжения уплотнения.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры, которые описывают характеристики сыпучести порошка, могут быть определены по кривой сыпучести, как показано на *рисунке 7*.

Напряжение консолидации (σ_1) равно основному главному напряжению круга напряжений Мора, которое соприкасается с кривой сыпучести и пересекается в точке установившейся постоянной равномерной сыпучести порошка (σ_{pre}, τ_{pre}). Этот круг напряжений представляет распределение

ПРОЕКТ

напряжений в образце в конце процедуры консолидации (напряжения при установившейся сыпучести). Он соответствует кругу напряжений в конце консолидации в испытании на одноосное сжатие.

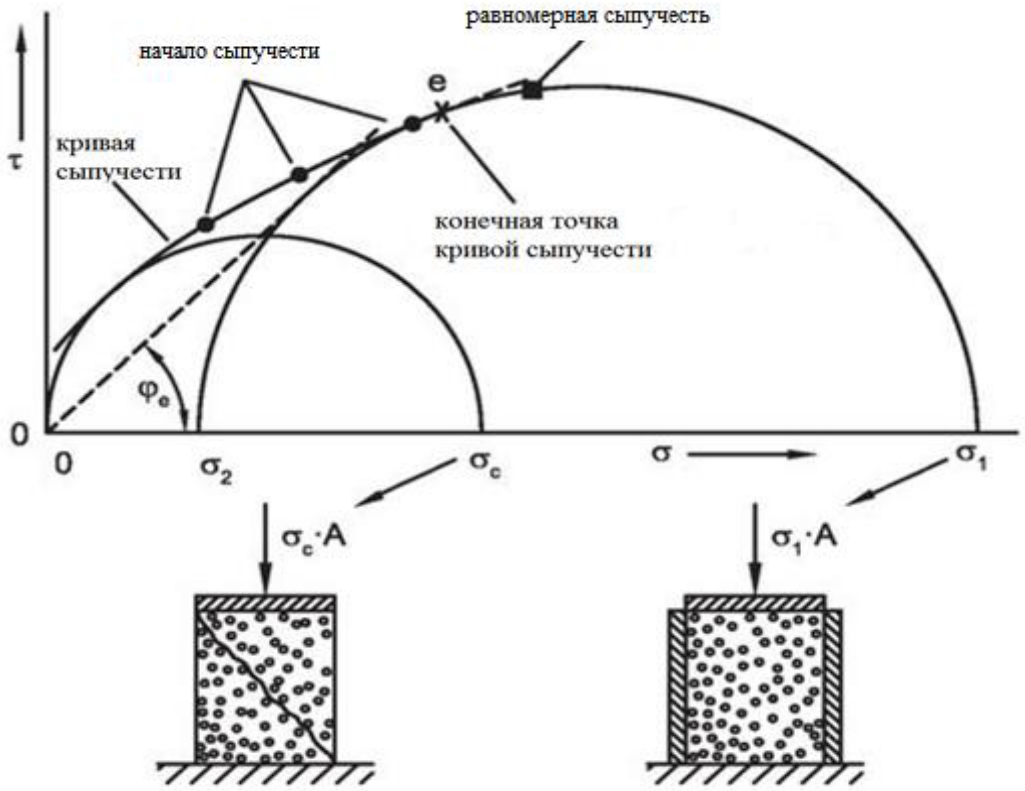

Рисунок 7 – Кривая сыпучести, круги напряжений Мора и аналогия с испытанием на одноосное сжатие

Предел прочности на сжатие (σ_c) определяют по кругу напряжений, соприкасающегося с кривой сыпучести и проходящего через начало координат (малое главное напряжение $\sigma_2 = 0$). Этот круг напряжений представляет собой напряжение, аналогичное тому, которое преобладает на втором этапе испытания на одноосное сжатие.

Эффективная кривая сыпучести – это прямая линия, проходящая через точку начала диаграммы (σ, τ), касательная к наибольшему кругу напряжений Мора, она представлена пунктирной линией на *рисунке 7*. Эта прямая касается оси (σ) с *эффективным углом внутреннего трения* (φ_e). Поскольку наибольший круг напряжений Мора указывает на установление равномерной сыпучести порошка, угол φ_e можно рассматривать как меру внутреннего трения при равномерной сыпучести.

Дальнейшие характеристики сыпучести порошка можно определить по кривой сыпучести, как показано на *рисунке 8*.

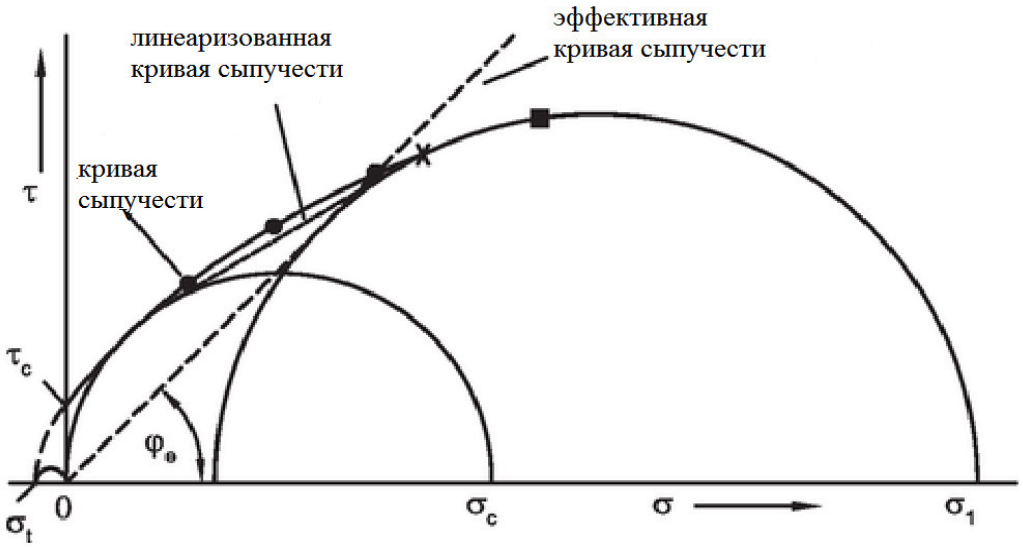

Рисунок 8 – Кривая сыпучести и характерные параметры сыпучести

Во многих случаях, кривая сыпучести линеаризуется как касательная к обеим окружностям Мора. Линеаризованная кривая сыпучести характеризуется углом наклона φ_{lin}.

Когезия (τ_c) – это значение напряжения сдвига в месте пересечения кривой сыпучести с осью τ, т.е. при нормальном напряжении ($\sigma = 0$). Предел прочности при одноосном растяжении (σ_t) – это нормальное напряжение на левом конце кривой сыпучести при напряжении сдвига ($\tau = 0$). Поскольку при малых и отрицательных уровнях напряжения проводить измерения сложно, точку когезии можно получить, экстраполируя кривую сыпучести на точку пересечения с осью τ. Из-за выраженной нелинейности кривой сыпучести при низких значениях напряжения, полученное таким образом значение когезии будет менее точным, чем значение прочности на сжатие, поэтому маловероятно, что экстраполяцией можно определить предел прочности на растяжение.

Если измерения нескольких кривых сыпучести проводят при разных значениях напряжений, то есть при разных значениях нормальных напряжений на предварительном этапе (σ_{pre}), то каждая кривая сыпучести

ПРОЕКТ

будет представлять другое состояние консолидации порошка и другую насыпную плотность. Такие характеристики сыпучести порошка как: прочность на сжатие, эффективный угол внутреннего трения или угол наклона линеаризованной кривой сыпучести, можно определять, как функции напряжения консолидации, такие как на графиках *рисунка 2*, где насыпная плотность и прочность на сжатие построены в зависимости от напряжения консолидации.

ПРОЕКТ