

УДК 621.351

Применение резистометрического метода и импедансной спектроскопии для исследования микронных и нанодисперсных материалов СВС

В. В. Мокрушин, М. В. Царев,
К. В. Коршунов, А. Ю. Постников,
И. А. Царева

Приведены примеры использования методов измерения электропроводности на постоянном и переменном токе для исследования структуры и свойств микронных и нанодисперсных порошковых материалов, применяемых в СВС. Показаны возможности данных методов применительно к изучению процессов перемешивания СВС композиций и проведению контроля качества порошковых смесей и исходных компонентов на различных стадиях использования в процессах СВС.

Введение

Большое влияние на характер протекания процессов СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) и свойства синтезируемых материалов оказывает состояние поверхности частиц порошков, используемых в качестве исходных компонентов [1]. При этом, как показано в работах [2–4], одними из наиболее доступных, чувствительных и информативных методов изучения состояния контактной поверхности частиц в порошковых материалах являются резистометрические методы исследования, в основе которых лежит измерение электрического сопротивления порошков на постоянном токе. Применение этих методов в науке и технологии СВС позволяет решать широкий круг фундаментальных и прикладных задач, связанных с изучением структуры и свойств используемых материалов, а также с исследованием характера протекания различного рода процессов, приводящих к изменению состояния контактной поверхности их частиц [1–5]. В данной работе приведены результаты резистометрических исследований, направленных на изучение особенностей структуры и свойств микронных и нанодисперсных порошков, применяемых в технологии СВС, а также их поведения в технологических процессах, связанных с горением. Кроме того, представлены результаты исследования свойств данных материалов с применением метода импедансной спектроскопии, основанного на измерении электрического сопротивления порошков на переменном токе, использование которого значительно расширяет возможности резистометрических методов анализа.

Постановка задачи

Общие закономерности протекания электрического тока через порошковые материалы в той или иной мере освещены, например, в работах [4, 6–9], в которых показана определяющая роль сопротивления межчастичных контактов в величине общей электрической проводимости порошка. При этом во всех этих работах представляется очевидным, что общая длина пути протекания тока по зернам частиц порошкового материала значительно выше суммарной длины пути его протекания по экранирующим покрытиям на частицах в направлении линий тока. Этот факт позволил авторам указанных работ рассматривать проводимость порошка как достаточно простую функцию проводимости Λ_{cr} компактного материала, из которого он изготовлен, и относительного проводящего сечения прессованного образца α_{con} [4, 6–9].

Известно [4, 10–12], что в случае металлических порошков с микронными размерами частиц увеличение их дисперсности в определенных пределах приводит к возрастанию электрического сопротивления материала за счет роста содержания экранирующей поверхностной фазы (как правило, оксида металла) в единице объема порошка. При этом, однако, характер протекания электрического тока через образец качественно не изменяется [4, 10–12]. В случае же металлических нанопорошков длина пути электрического тока по зернам частиц становится соизмеримой с длиной ее протекания по экранирующей поверхностной фазе [13, 14]. Это связано с большой развитостью и протяженностью межзеренных границ нанодисперсных материалов, которые, согласно [13], при размере зерна от 100 до 10 нм могут содержать от 10 до 50 % атомов твердого тела. Возрастание доли поверхностного вклада в общие свойства системы обуславливает возникновение размерных эффектов, заключающихся, в данном случае, в изменении механизма протекания электрического тока через нанопорошки по сравнению с микронными порошками. Это выражается в усилении роли эффекта туннелирования носителей заряда через межчастичные контакты с одновременным увеличением степени их рассеивания на межзеренных границах [13–15]. Уменьшение размеров зерна до величин, меньших длины свободного пробега электрона, сопровождается частичной локализацией носителей заряда, приводит к снижению их концентрации и обуславливает высокие значения удельного сопротивления нанодисперсного материала [13–15]. При этом даже в случае отсутствия экранирующей поверхностной фазы переход от микронных к нанометровым размерам частиц порошка, в любом случае, приводит к резкому возрастанию числа межчастичных контактов, приходящихся на единицу длины образца в направлении протекания электрического тока, что значительно меняет проводящие свойства материала [16].

Все вышесказанное обуславливает наличие принципиальных отличий в электропроводящих свойствах микронных и нанодисперсных порошков [17], в т. ч. в характере зависимости этих свойств от степени уплотнения [14]. Удобными «инструментами» для выявления и изучения таких отличий являются методы резистометрии и импедансной спектроскопии. В соответствии с вышесказанным, целью данной работы являлось сравнение особенностей структуры, проводящих свойств и поведения в технологических процессах микронных и нанодисперсных материалов, применяемых в технологии СВС, путем измерения их электрического сопротивления на постоянном и переменном токе.

Результаты и обсуждение

Сравнение электропроводящих свойств микронных и нанодисперсных металлических порошков, применяемых в различных СВС композициях в качестве горючего, проводилось на примере алюминия, титана и вольфрама. Сравнивались свойства порошков одной и той же природы,

резко отличающихся между собой по фракционному составу. Для наглядности на рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения микронного и нанодисперсного порошков металлического вольфрама, иллюстрирующие данные отличия. Для каждого исследуемого материала были получены экспериментальные зависимости удельного электрического сопротивления в процессе ступенчатого сжатия путем проведения измерений на постоянном токе. Подробно методика проведения резистометрических измерений описана, например, в работе [11].

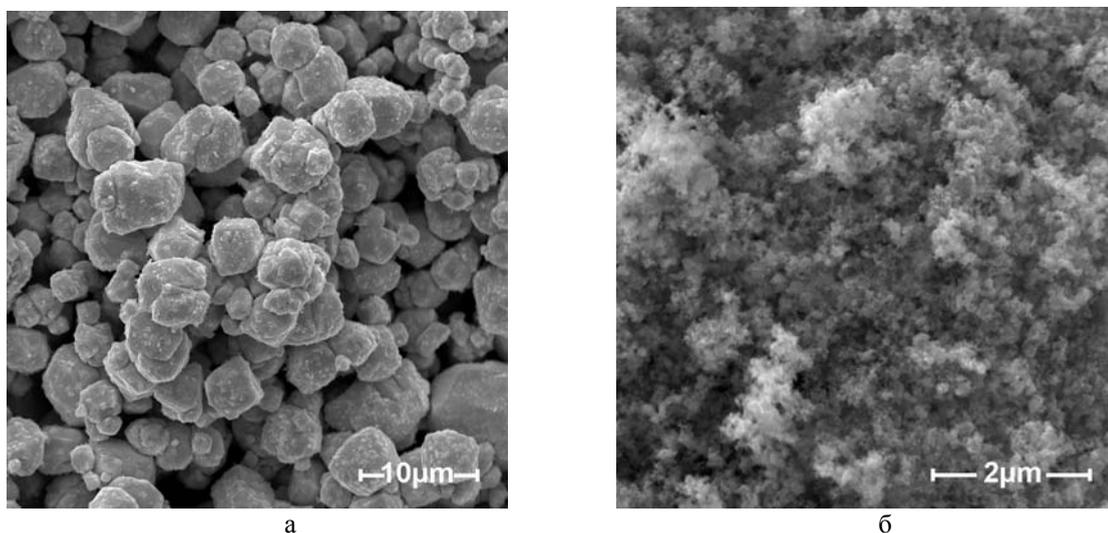


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения порошков вольфрама с микронными (а) и нанодисперсными (б) частицами

Полученные зависимости удельного электрического сопротивления σ микронных и нанодисперсных порошков алюминия, титана и вольфрама от относительной плотности ϑ представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, характер данных зависимостей для порошков одной природы, но с разным размером частиц, действительно, резко отличается. Ход кривой для порошков микронных размеров является типичным для порошковых материалов [8, 9, 11, 12]. Из-за наличия экранирующего покрытия на частицах алюминия, титана и вольфрама для их перевода в электропроводящее состояние (т. е. для достижения критической плотности ϑ_c [9, 11, 12]) к пробе необходимо приложить некоторое сжимающее усилие. При достижении критической плотности экранирующее покрытие на частицах разрушается, вследствие чего происходит образование перколяционного кластера [9, 11, 12], связывающего между собой металлические основы частиц. При этом электрическое сопротивление порошкового материала резко падает и далее изменяется в соответствии с уравнением, приведенным в работах [8, 9, 11, 12].

Согласно рис. 2, для нанопорошков характерно плавное изменение электрического сопротивления во всем диапазоне сжатия. Это свидетельствует о том, что на протяжении всего процесса прессования проводящая структура исследуемых материалов не претерпевает значительных изменений, а разрушения оксидного покрытия с образованием перколяционного кластера не происходит даже при высоких степенях уплотнения [14]. Плавное снижение сопротивления при сжатии в данном случае обусловлено ростом площади контактов между частицами, сохраняющими целостность оксидных прослоек даже при больших плотностях прессовок. Полученные результаты также являются наглядной иллюстрацией возможностей резистометрического метода относительно получения информации о фрактальной структуре порошковых материалов и геометрии

перколяционных кластеров [10–12], в значительной степени определяющих характер распространения волн горения в гетерогенных конденсированных системах [10, 18, 19].

Экстраполяция экспериментальной зависимости электрического сопротивления от плотности на беспористое состояние позволяет получить значение удельного сопротивления гипотетической беспористой пробы исследуемого порошка $\sigma_{пр}$ [8, 11]. Представление беспористой пробы в виде матричной структуры, в которой матричной фазой является оксидная фаза, а фазой включений – металл [4, 5, 11, 20], позволяет оценить содержание активного металла в порошке по методу, предложенному в работе [21]. Результаты такой оценки вместе с данными по содержанию активного металла, полученными методом химического анализа, приведены в таблице.

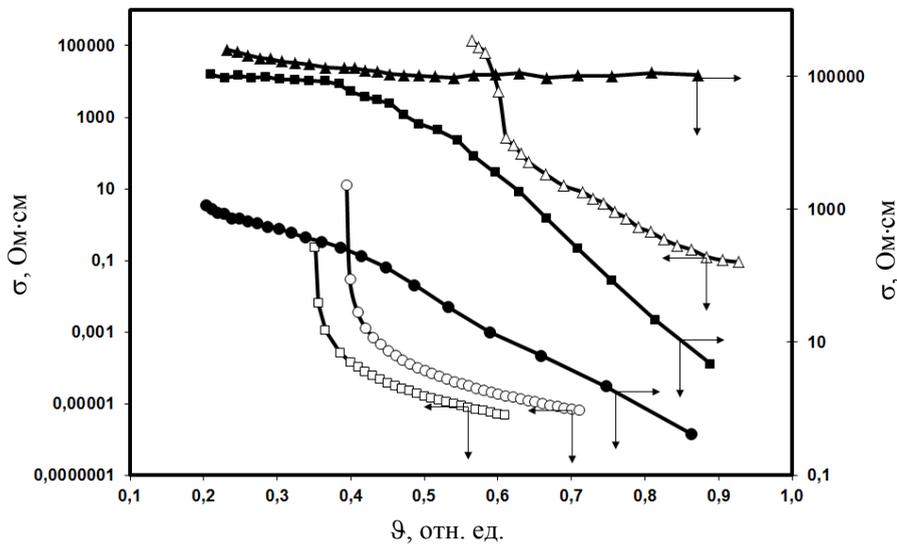


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления σ нанодисперсных порошков алюминия (\blacktriangle), титана (\bullet) и вольфрама (\blacksquare), а также микронных порошков алюминия (Δ), титана (\circ) и вольфрама (\square) от относительной плотности ρ

Содержание активного металла в исследуемых порошках

Порошковый материал	По данным химического анализа, % по массе	По данным резистометрии, % по массе
Алюминий (микронный порошок)	98,8	99,1
Алюминий (нанопорошок)	86,4	91,5
Титан (микронный порошок)	99,0	99,3
Титан (нанопорошок)	89,5	92,3
Вольфрам (микронный порошок)	99,2	99,3
Вольфрам (нанопорошок)	84,8	90,0

Как видно из таблицы, процентное содержание оксидной фазы в нанодисперсных металлических порошках за счет более высоких значений удельной поверхности во всех случаях значительно выше, чем в порошках микронных размеров [14]. Данный факт, наряду с локализацией и снижением концентрации носителей заряда, обуславливает гораздо более высокие значения

удельного сопротивления нанопорошков по сравнению с порошками микронных размеров. При этом из таблицы видно, что содержание активного металла, определенное методом химического анализа, всегда несколько ниже его содержания, определенного по данным резистометрии. Это обусловлено тем, что в первом случае активный металл определяется исходя из общего содержания кислорода в порошке, а во втором случае учитывается только кислород, содержащийся в поверхностных слоях частиц в виде оксидной пленки [14, 21, 22].

Одной из наиболее важных областей применения резистометрического метода в технологии горения гетерогенных конденсированных систем является его использование для контроля качества порошковых СВС композиций и их исходных компонентов [4]. Весьма распространенной задачей является установление соответствия отдельных партий металлических порошков, используемых в качестве горючего, предъявляемым к ним требованиям, например, в отношении степени окисленности поверхности их частиц [3–5]. При этом, как будет показано ниже, резистометрический метод является чувствительным, в т. ч. и к происхождению металлического порошка, определяющему наличие особенностей в его микроструктуре.

Так, на рис. 3,а приведены зависимости удельного сопротивления σ от степени сжатия θ для отдельных партий металлических порошков, применяемых в СВС композициях в качестве горючего, которые были получены из различного исходного сырья по разным технологиям. Сравнимые порошки почти не отличаются по химическому и фракционному составу, однако, имеют разную микроструктуру [23], что наглядно видно из их электронно-микроскопических изображений, представленных на рис. 4. Очевидно, что особенности микроструктуры будут как определять различное поведение данных материалов в процессе смешения с окислителем, так и оказывать влияние на характер горения СВС композиций на их основе [10, 18]. Вследствие этого, актуальным является проведение входного экспресс-анализа отдельных партий используемых материалов, позволяющего оперативно определять происхождение исходного порошка. Из рис. 3,а видно, что метод резистометрии дает возможность однозначно устанавливать тип исходного сырья, использованного для изготовления конкретной партии анализируемого металлического порошка, и предсказывать ее поведение в дальнейшем технологическом цикле исходя из результатов измерения электрического сопротивления.

Двухкомпонентные СВС композиции «окислитель–горючее», изготовленные на основе указанных металлических порошков несхожего происхождения, также практически не различаются между собой по большинству физико-химических свойств, однако проявляют некоторые отличия в поведении в ряде технологических процессов, в частности, в характере уплотняемости. При этом, в отличие от исходных металлических порошков, электронная микроскопия уже не позволяет устанавливать и контролировать эти отличия, поскольку изображения микроструктуры смесей на основе порошков разной природы практически не отличаются друг от друга. В то же время, как видно из рис. 3,б, резистометрические измерения указанных СВС композиций и в этом случае дают возможность быстро и однозначно определять происхождение использованных для их изготовления порошков горючего, поскольку смеси на основе различных металлических порошков существенно отличаются по электропроводящим свойствам.

Накопленные фундаментальные научные знания о взаимосвязи проводящих свойств различных порошковых материалов с их поведением в процессах СВС, а также развитые методические подходы к проведению измерений позволили разработать экспериментальные методики контроля качества СВС композиций и их исходных компонентов, нацеленные на использование как в лабораторных условиях, так и в промышленном производстве. Данные методики позволяют определять удельное электрическое сопротивление порошковых композиций с погрешностью не более ~2,5 %, что дает возможность осуществлять отбраковку некондиционных материалов на основании резистометрических измерений путем сравнения проводящих характеристик конкретных образцов с заранее установленными оптимальными значениями.

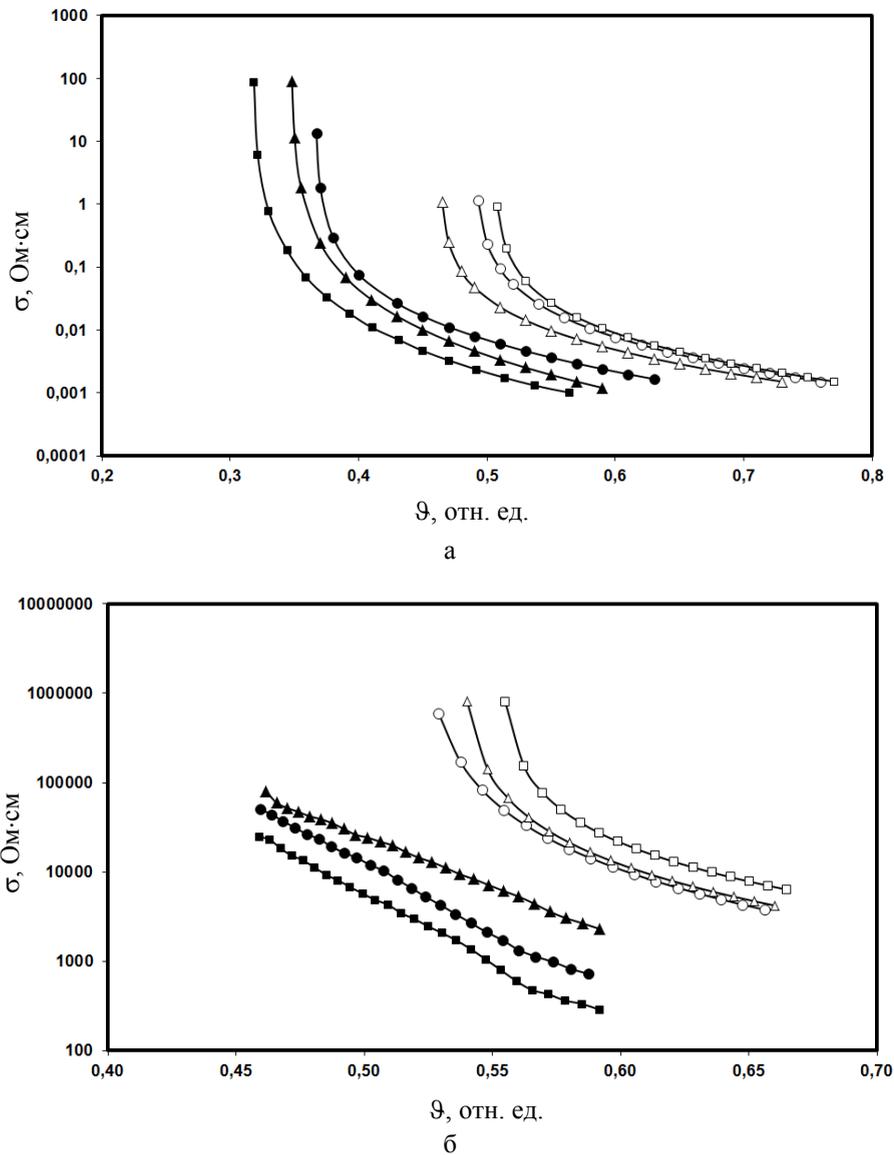


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления σ отдельных партий порошков горючего (а) и СВС композиций на их основе (б) от относительной плотности φ (белые значки соответствуют порошку, изображенному на рис. 4,а и смесям на его основе, черные значки – порошку, изображенному на рис. 4,б и смесям на его основе)

Использование метода резистометрии также позволяет получать важную информацию о процессах, протекающих при перемешивании микронных и нанодисперсных компонентов СВС композиций в смесителях различного типа [4]. Наиболее подходящими для исследования данным методом являются двухкомпонентные смеси, исходные материалы которых в сильной степени отличаются по значениям электрического сопротивления. Рассмотренные выше СВС композиции на основе порошков металлического горючего разного происхождения (см. рис. 3, 4) удовлетворяют этим условиям, вследствие чего в данном контексте указанные смеси являются удобными модельными системами. Результаты резистометрического исследования процессов перемешива-

ния и механоактивации данных материалов, проведенных в инертной среде в смесителе типа «шаровая мельница», представлены на рис. 5 и 6. При этом горючее, представляющее собой один из двух типов металлических порошков с микронными размерами частиц (см. рис. 4), являлось хорошим проводником электрического тока, а окислитель, имеющий частицы преимущественно нанометрового размера, проявлял диэлектрические свойства.

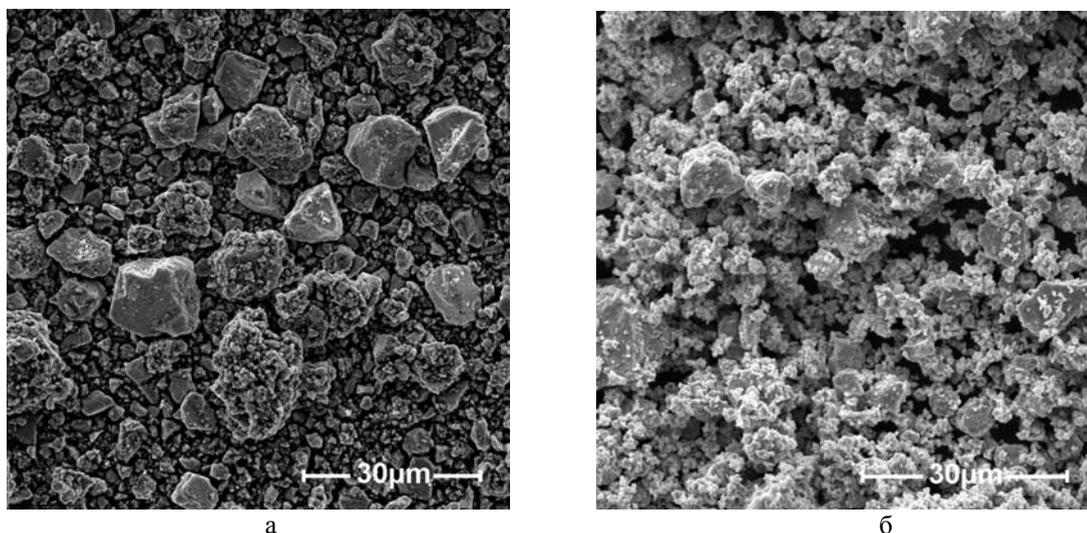


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения порошков горючего, полученных по различным технологиям, являющихся компонентами модельных двухкомпонентных СВС композиций окислитель–горючее

Как следует из рис. 5 и 6, информация, полученная методом резистометрии, свидетельствует о достаточно сильных различиях в характере протекания процессов перемешивания изучаемых композиций в случае использования металлических порошков различного происхождения. Так, в случае порошка, изображенного на рис. 4,а, при ~ 5 ч перемешивания в шаровой мельнице удельное сопротивление смеси σ при фиксированной плотности ($\vartheta = 0,6$ отн. ед.), также как и удельное сопротивление гипотетической беспористой пробы $\sigma_{пр}$, достигает максимального значения (см. рис. 5,а). Это время соответствует наибольшей степени экранирования преимущественно ровной скользящей поверхности частиц электропроводящего горючего частицами непроводящего окислителя и достижению наибольшей степени однородности смеси за счет максимально равномерного распределения компонентов друг относительно друга [4]. Дальнейшее перемешивание приводит к вдавливанию мелких и твердых частиц окислителя в поверхность более крупных и пластичных частиц горючего, что сопровождается ростом суммарной площади металлических контактов в СВС композиции и падением значения ее удельного сопротивления [4]. В случае же использования порошка, изображенного на рис. 4,б, наибольшее значение удельного сопротивления СВС композиции достигается уже примерно через час от начала смешения (см. рис. 5,б), что вызвано иным характером «обволакивания» поверхности окислителя частицами горючего. В этом случае из-за развитого «облакообразного» рельефа металлических частиц окислитель распределяется по их поверхности неравномерно и на стадии гомогенизации смеси заполняет многочисленные поверхностные поры, хорошо заметные при высоком разрешении. В результате этого уже при небольших временах перемешивания существенная доля поверхности частиц металла становится неэкранированной, и, начиная с \sim часа смешения, удельное сопротивление смеси уменьшается.

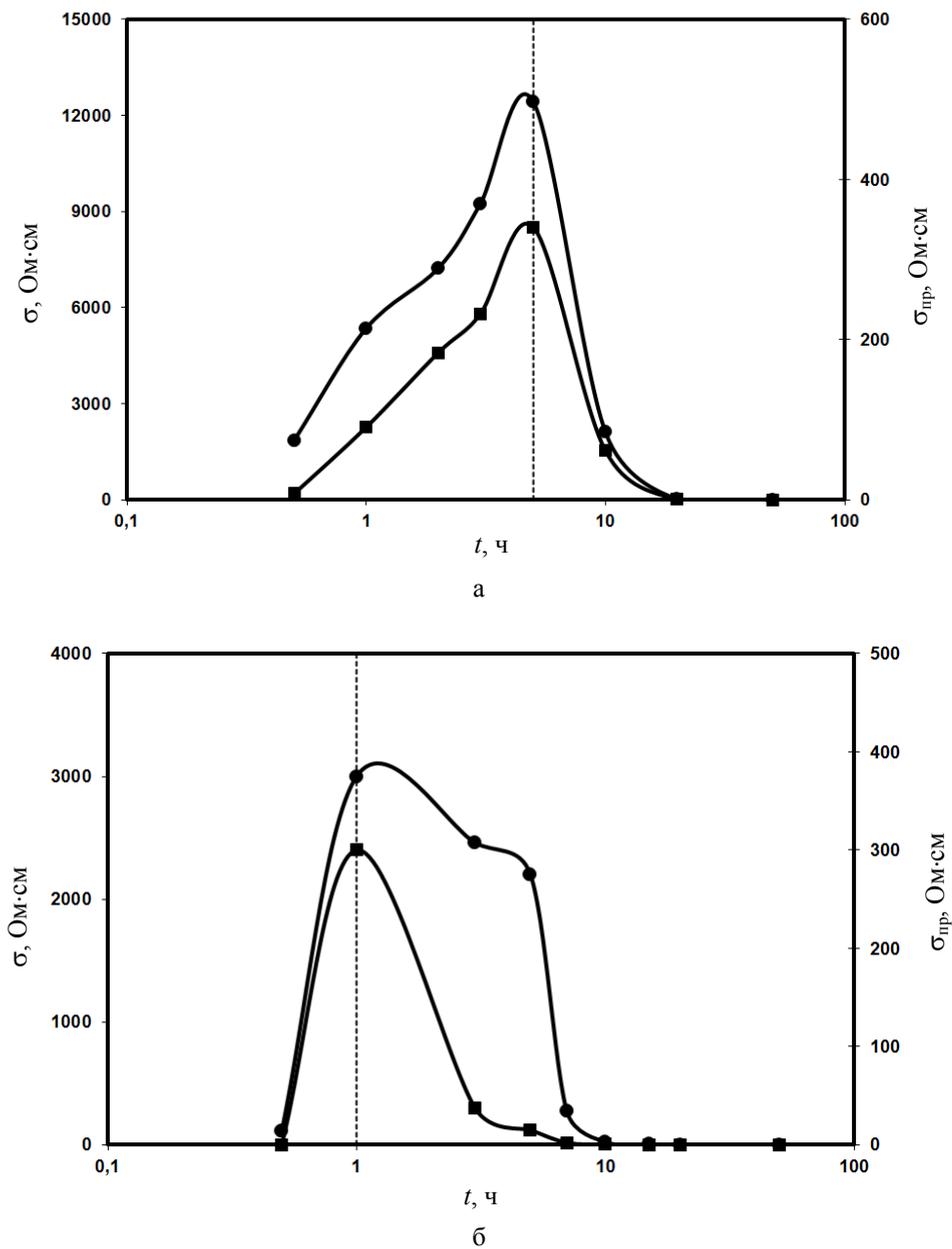
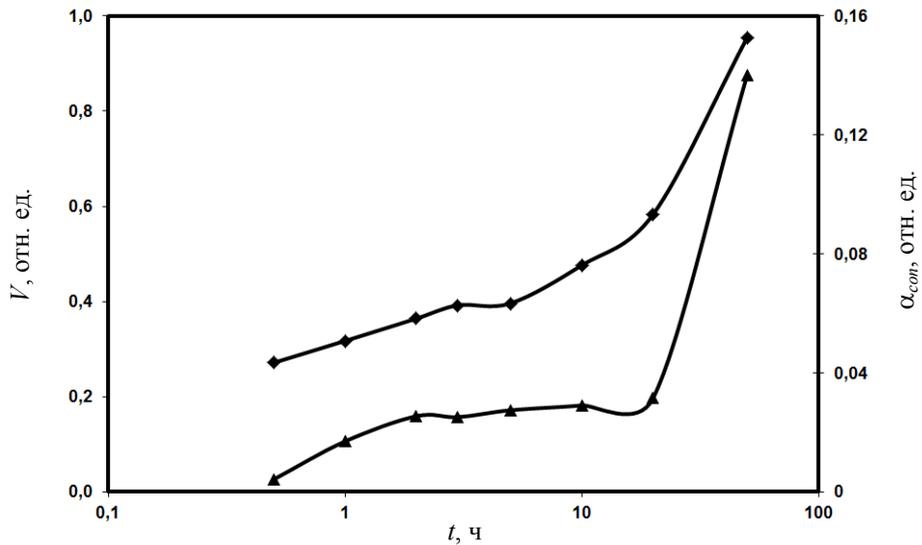


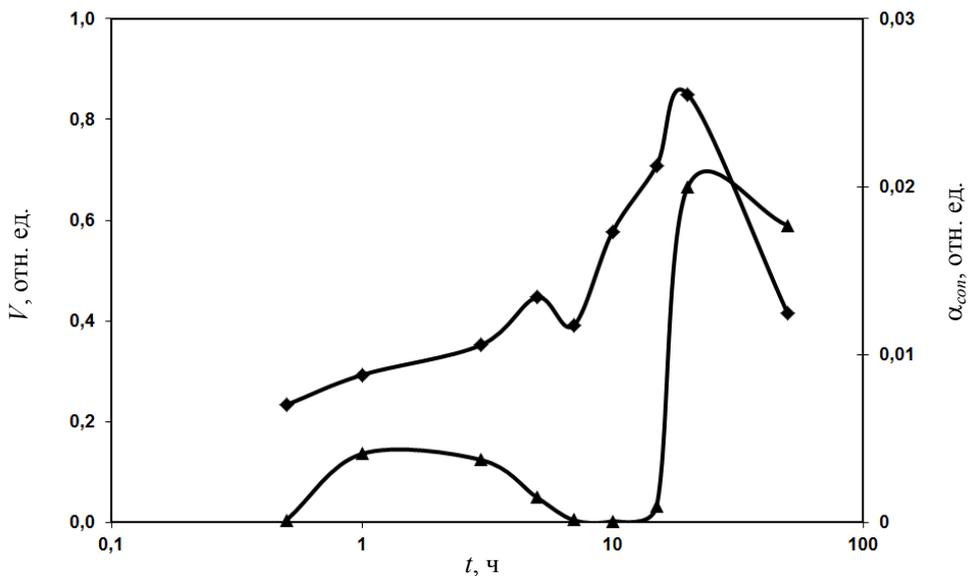
Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления σ (●) при плотности $\vartheta = 0,6$ отн. ед. и удельного сопротивления $\sigma_{\text{пр}}$ (■) в гипотетическом беспористом состоянии от времени перемешивания в шаровой мельнице t для модельных СВС композиций окислитель–горючее, изготовленных на основе порошков, изображенных на рис. 4,а (а) и б (б)

На рис. 6 представлены зависимости относительного проводящего сечения α_{con} рассматриваемых СВС композиций при $\vartheta = 0,6$ отн. ед. от времени перемешивания t . Данный параметр представляет собой отношение удельного сопротивления гипотетической беспористой пробы порошка $\sigma_{\text{пр}}$ к удельному сопротивлению смеси при заданной плотности σ [4] и является характери-

стикой площади поверхности проводящих контактов между компонентами. На этом же рисунке приведены зависимости относительных скоростей горения V от времени перемешивания t для СВС композиций, изготовленных из различных порошков горючего.



а



б

Рис. 6. Зависимость относительной скорости горения V (\blacklozenge) при плотности $\vartheta = 0,6$ отн. ед. и относительного проводящего сечения α_{con} (\blacktriangle) при плотности $\vartheta = 0,6$ отн. ед. от времени перемешивания в шаровой мельнице для модельных СВС композиций окислитель–горючее, изготовленных на основе порошков, изображенных на рис. 4,а (а) и б (б)

Из рис. 6 видно, что характер изменения α_{con} и V с ростом времени перемешивания в обоих случаях достаточно близок, что свидетельствует о тесной взаимосвязи относительного проводящего сечения с реакционной способностью СВС композиций. При этом эксперименты показывают, что в случае использования порошка горючего, изображенного на рис. 4,б, зависимость указанных параметров от времени перемешивания более сложная, причем наиболее сильные различия наблюдаются при больших временах (см. рис. 6,б). Скорость горения СВС композиций, изготовленных на основе данного материала, заметно падает при 50 ч смешения, в основном, за счет накопления продуктов реакции, образующихся вследствие механохимического превращения. Такое поведение нехарактерно для смесей, изготовленных из порошка, изображенного на рис. 4,а, скорость горения которых непрерывно возрастает во всем исследованном интервале времен перемешивания (см. рис. 6,а). Для данных СВС композиций степень влияния механохимических процессов на скорость горения при больших временах перемешивания значительно меньше. При этом из рис. 6 видно, что резистометрический параметр α_{con} в обоих случаях отражает характер изменения реакционной способности изучаемых смесей и может служить для оценки их скоростей горения.

Дальнейшее совершенствование резистометрического метода привело к интенсивному развитию метода исследования свойств порошковых материалов, основу которого составляют измерения электрического сопротивления на переменном токе. Данный метод, называемый импедансной спектроскопией, является основным при исследовании процессов, протекающих в твердотельных электрохимических системах [24–27], однако, его применение к изучению свойств порошковых материалов до недавнего времени было весьма ограничено, в первую очередь, из-за отсутствия разработанных и общепринятых подходов к проведению такого рода измерений.

В общем случае в основе импедансной спектроскопии лежит получение зависимости комплексного сопротивления (импеданса) Z исследуемой системы от частоты переменного тока ω , с последующим выбором эквивалентной цепи, адекватно описывающей данную систему, и определением численных значений параметров, характеризующих входящие в нее элементы [24–27]. Математическое выражение для импеданса образца можно записать следующим образом: $Z = Z' + Z''$, где $Z' = R$ – активная (действительная), а $Z'' = -j(\omega C)^{-1}$ – реактивная (мнимая) составляющие импеданса (j – комплексная переменная, C – емкость). Зависимость $Z = f(\omega)$ в координатах Z' ; Z'' (координаты Найквиста) называется годографом импеданса и является общепринятой формой представления результатов импедансной спектроскопии [24–27]. Вид этой зависимости в каждом конкретном случае индивидуален и определяется свойствами исследуемого образца.

По аналогии с резистометрией, измерения импеданса порошковых материалов в данной работе проводились в процессе их ступенчатого сжатия. При этом принципиальным отличием от резистометрии являлось то, что каждому фиксированному значению плотности порошка соответствовало не какое-то фиксированное значение активного сопротивления, а зависимость комплексного сопротивления от частоты пропускаемого тока. При таком подходе результатом измерений импеданса порошковых материалов являлась не одна кривая стандартного вида (как в резистометрии), а набор годографов импеданса, форма которых определялась свойствами конкретного порошка. Измерения проводились с использованием измерительной ячейки, аналогичной описанной в работе [28], на автоматизированном комплексе, состоящем из электрохимического интерфейса и частотного анализатора. Контроль электрических параметров и их запись осуществляли с помощью многоканального аналого-цифрового преобразователя с выводом информации на персональный компьютер.

Измерение не только активного, но и комплексного сопротивления порошков значительно расширяет и дополняет резистометрический метод исследования и открывает принципиально новые возможности для получения дополнительной информации об изучаемых материалах. В частности, метод импедансной спектроскопии позволяет исследовать свойства не только проводников

и полупроводников, но и многих диэлектриков, активное сопротивление которых при измерениях на постоянном токе значительно превышает доступный диапазон используемых измерительных приборов. Однако, главным достоинством метода импедансной спектроскопии применительно к исследованию порошков является возможность «прямого» определения значений сопротивления отдельных компонентов многокомпонентной порошковой системы из экспериментально измеренных значений ее импеданса [26, 27]. Это, в частности, позволяет экспериментально определять вклад сопротивления межчастичных контактов в общее сопротивление порошка [29–32], а также изучать «поведение» данных контактов при приложении уплотняющей нагрузки.

В качестве примера использования метода импедансной спектроскопии порошковых материалов для решения конкретных прикладных задач технологии СВС в данной работе приводятся результаты измерения импеданса коммерческого порошка гидрида титана, окисленного кислородом воздуха путем прогрева в течение часа при различных температурах в интервале от 460 до 540 °С. Целью работы являлось создание на поверхности частиц пассивирующих оксидных и оксогидридных покрытий, увеличивающих термическую стабильность порошка [5, 33, 34]. Годографы импеданса, полученные при различных плотностях сжатия для порошков, окисленных при минимальной и максимальной температурах, приведены на рис. 7. Как видно из рисунка, в случае исследуемых порошков гидрида титана годографы импеданса имеют вид полуокружностей, отсекающих отрезки на оси абсцисс. С ростом температуры окисления величина комплексного сопротивления порошков возрастает, однако форма годографов остается неизменной. С увеличением степени уплотнения порошков наблюдаются закономерное уменьшение диаметра полуокружности и сдвиг правой (низкочастотной) составляющей годографа влево по оси абсцисс. При этом отрезок, отсекаемый на этой оси левой (высокочастотной) составляющей годографа, остается практически постоянным при любых значениях плотности.

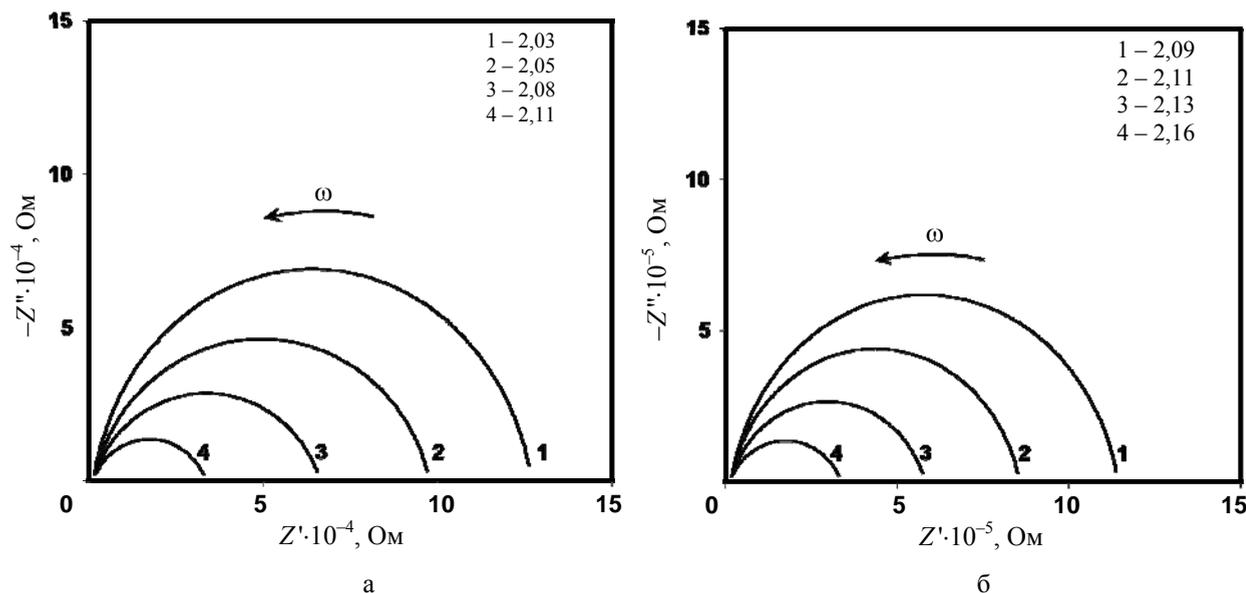


Рис. 7. Годографы импеданса порошков гидрида титана, окисленных при температурах 460 °С (а) и 520 °С (б) в течение часа, при разных значениях плотности пробы (г/см^3); стрелкой отмечено направление увеличения частоты тока ω

Упрощенно структуру порошков гидрида титана, окисленных при минимальной и максимальной температурах, можно рассматривать в виде, приведенном на рис. 8. Это позволило проводить обработку экспериментальных данных с использованием простой эквивалентной схемы,

представленной на рис. 9, включающей в себя два активных сопротивления и емкость [24, 29–32]. В данном случае R_1 отвечает за объемное сопротивление зерен частиц, имеющих металлическую проводимость; R_2 соответствует сопротивлению межчастичных прослоек, состоящих из плохо проводящих оксидов и оксогидридов титана, а C представляет собой электрическую емкость, образуемую между частицами порошка, поверхность которых в данном случае играет роль обкладок конденсатора [24]. Анализ предельных случаев частотной зависимости импеданса в данном случае показывает, что при высоких частотах переменного тока ($\omega \rightarrow \infty$) емкость C шунтирует сопротивление R_2 и импеданс системы становится равен активному сопротивлению основ частиц R_1 . При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) импеданс цепи определяется параллельной цепочкой (R_2, C) и соответствует значению $R_1 + R_2$.

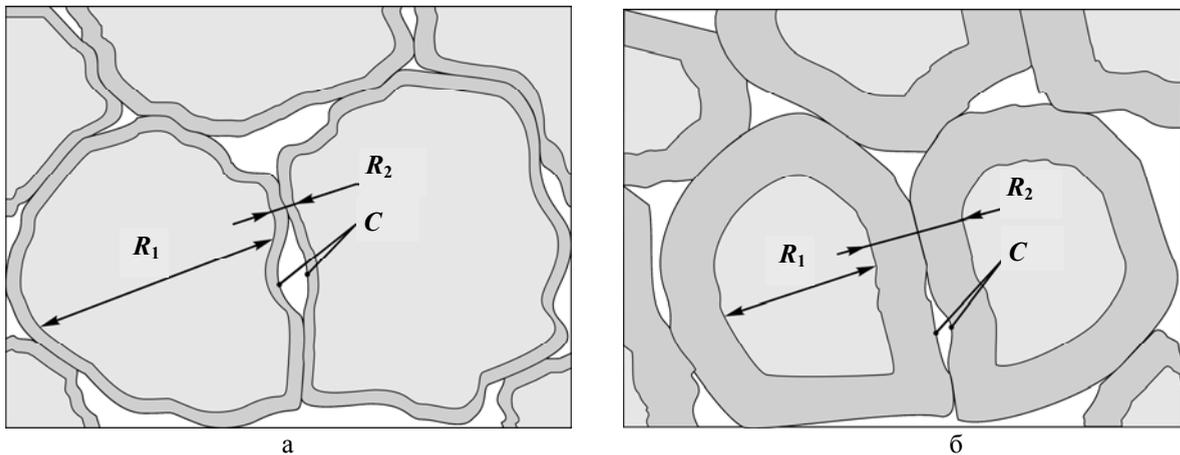


Рис. 8. Модели структуры порошков гидрида титана, окисленных при низкой (а) и высокой (б) температурах (R_1 – сопротивление зерен частиц, R_2 – сопротивление межчастичных контактов, C – электрическая емкость, образуемая между частицами порошка)

Обработка результатов измерений позволила получить численные значения параметров эквивалентной схемы, приведенной на рис. 9, и оценить вклад сопротивления зерен частиц R_1 и сопротивления межчастичных контактов R_2 в общее сопротивление системы. Зависимость логарифмов значений R_1 и R_2 от температуры окисления T порошков гидрида титана представлена на рис. 10. Как видно из рисунка, сопротивление зерен частиц R_1 остается приблизительно постоянным как при разных степенях уплотнения, так и при различных температурах окисления исходного порошка. В то же время сопротивление межчастичных контактов R_2 , определяемое толщиной и прочностью экранирующего покрытия на частицах, закономерно возрастает с ростом температуры окисления и, тем самым, обуславливает рост общего сопротивления системы. Также из рисунка следует, что для исследуемых порошков, несмотря на сильные различия в значениях проводимости гидрида титана и образующихся при его окислении фаз различного состава [35], в исследованном интервале плотностей при относительно невысоких температурах окисления вклад R_1 и R_2 в общее сопротивление системы соизмерим между собой. В то же время с ростом температуры окисления отношение R_2/R_1 заметно возрастает и при 540 °С достигает уже трех порядков (см. рис. 10).

Отдельный интерес представляет собой возможность использования импедансной спектроскопии для исследования «поведения» межчастичных контактов в процессе уплотнения порошков. В качестве примера в данной работе приводятся экспериментальные данные, позволяющие

сравнить динамику изменения проводимости межчастичных контактов при сжатии микронных и нанодисперсных порошков, являющихся компонентами СВС композиций. Объектами исследования являлись порошки алюминия, ранее изученные методом резистометрии (см. рис. 2), частицы которых покрыты плотной оксидной пленкой, а также порошки оксида титана, частицы которых полностью состоят из одной оксидной фазы. Результаты измерений импеданса этих порошков, а также их электронно-микроскопические изображения приведены на рис. 11–14.

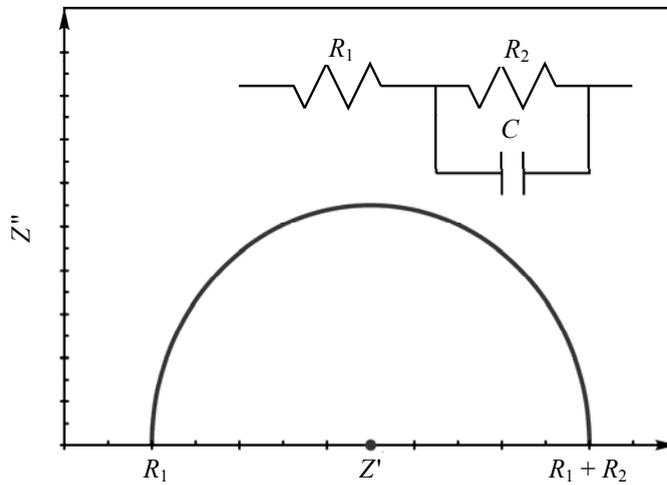


Рис. 9. Эквивалентная схема замещения и соответствующий ей годограф импеданса, использованные в данной работе для определения значений сопротивления зерен частиц R_1 и сопротивления межчастичных контактов R_2 окисленных порошков гидрида титана

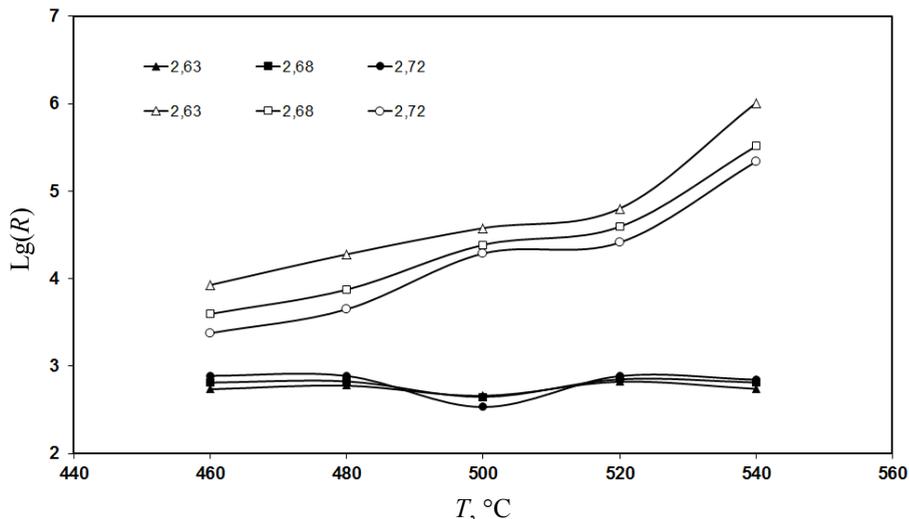


Рис. 10. Зависимости логарифма сопротивления зерен частиц R_1 (черные значки) и логарифма сопротивления межчастичных контактов R_2 (белые значки) окисленных порошков гидрида титана от температуры окисления T при фиксированных значениях плотности образца

Как следует из данных импедансной спектроскопии (см. рис. 11), при сжатии микронного и нанодисперсного порошков металлического алюминия (см. рис. 12) характер изменения сопротивления оксидного покрытия на частицах совершенно разный. В случае микронного порошка низкочастотная составляющая годографа импеданса сильно зависит от плотности порошка и величина отрезка, отсекаемого правой частью полуокружности на оси абсцисс, сильно уменьшается с ростом степени уплотнения (см. рис. 11,а). Это свидетельствует о том, что в процессе сжатия сопротивление экранирующих оксидных слоев резко уменьшается, в первую очередь за счет механического разрушения оксида и образования чисто металлических контактов между зернами «соседних» частиц. В случае же нанопорошка алюминия (см. рис. 11,б) сжатие не приводит к качественному изменению токопроводящей структуры порошка из-за сохранения целостности экранирующего покрытия на частицах даже при высоких степенях сжатия. Это проявляется в близости формы годографов импеданса, полученных при разных значениях плотности, и подтверждает вывод о неизменности токопроводящей структуры нанопорошковых металлов при уплотнении, сделанный выше на основе данных, полученных путем измерений на постоянном токе (см. рис. 2).

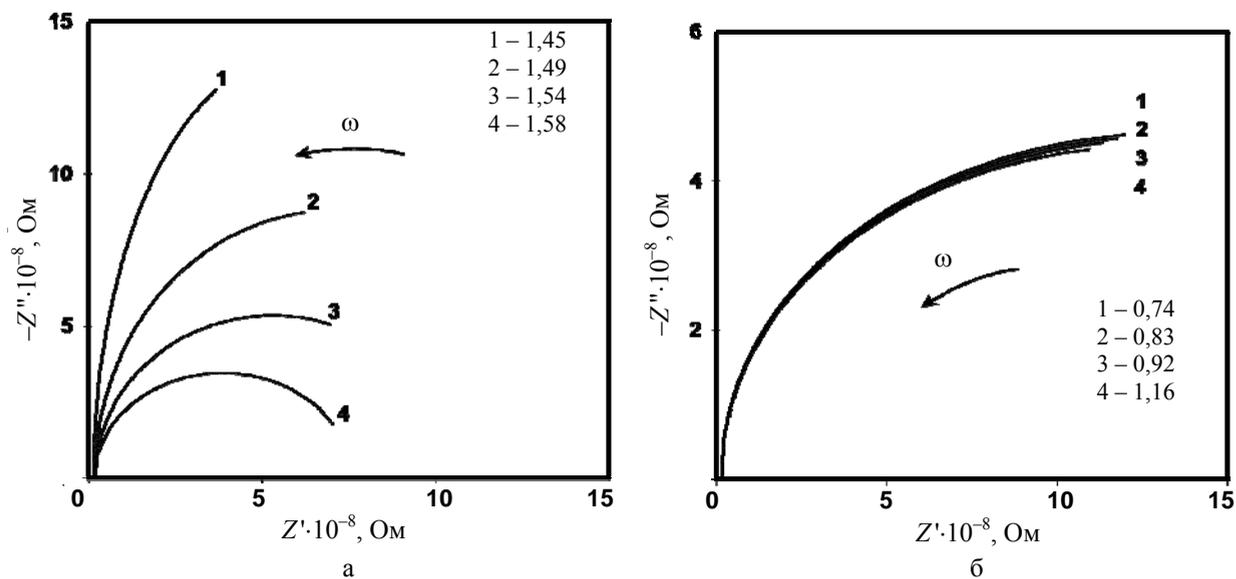
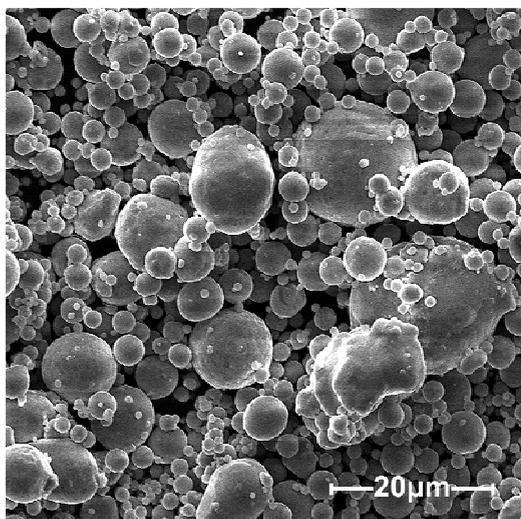
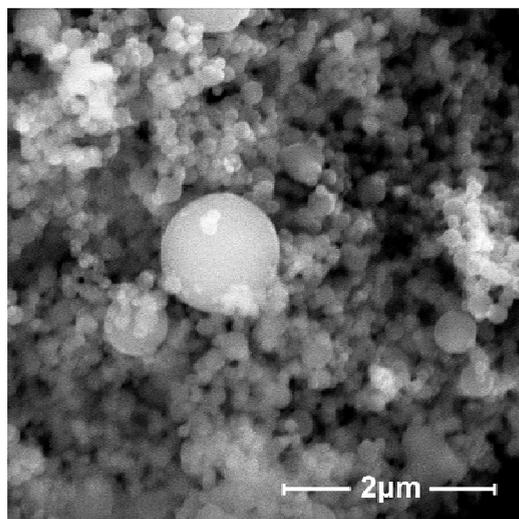


Рис. 11. Годографы импеданса микронного (а) и нанодисперсного (б) порошков алюминия при различных значениях плотности пробы (г/см^3); стрелкой отмечено направление увеличения частоты тока ω

Сравнение результатов измерения импеданса микронного и нанодисперсного порошков оксида титана (см. рис. 13), являющегося диэлектриком, показывает, что в данном случае характер изменения годографов импеданса при сжатии для порошков с разным размером частиц (см. рис. 14) имеет схожий характер. Учитывая однородность химического состава частиц, не содержащих на поверхности экранирующих пленок какой-либо другой фазы, данный результат представляется вполне закономерным. Полученные годографы отличаются только численными значениями измеряемых величин, что связано с разной «концентрацией» межчастичных контактов в единице объема порошка [16], а также с разной чистотой сравниваемых материалов, обусловленной их различным происхождением [36]. Следует отметить, что из-за очень большого омического сопротивления сравнить проводящие свойства порошков оксида титана на постоянном токе с использованием имеющихся в нашем распоряжении измерительных приборов не представлялось возможным, в то время как применение импедансной спектроскопии позволило решить данную задачу.

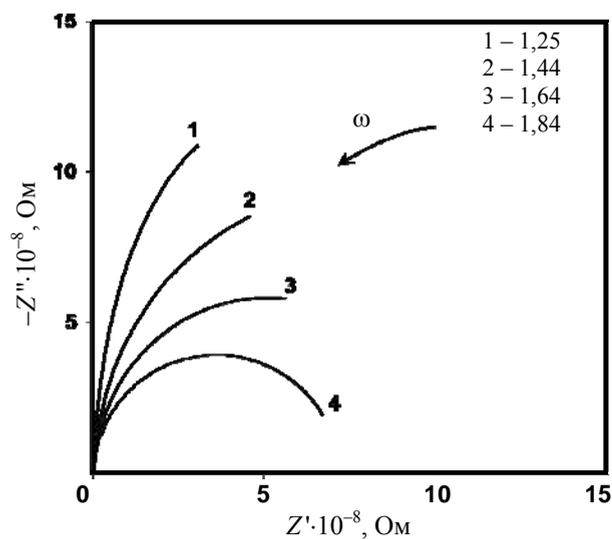


а

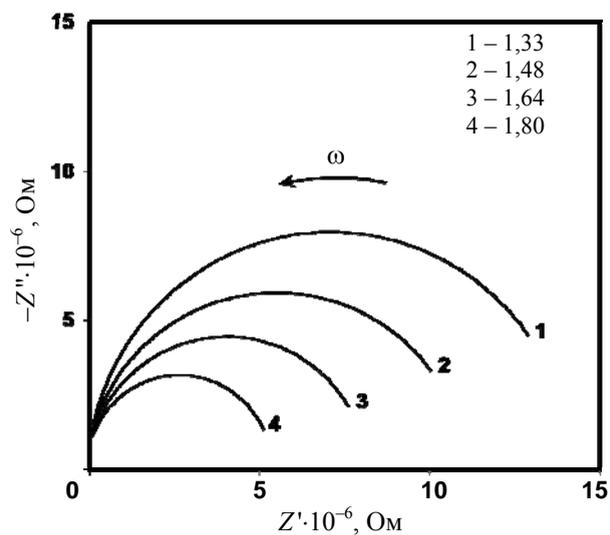


б

Рис. 12. Электронно-микроскопические изображения микронного (а) и нанодисперсного (б) порошков алюминия



а



б

Рис. 13. Годографы импеданса микронного (а) и нанодисперсного (б) порошков оксида титана при различных значениях плотности пробы (г/см^3); стрелкой отмечено направление увеличения частоты тока ω

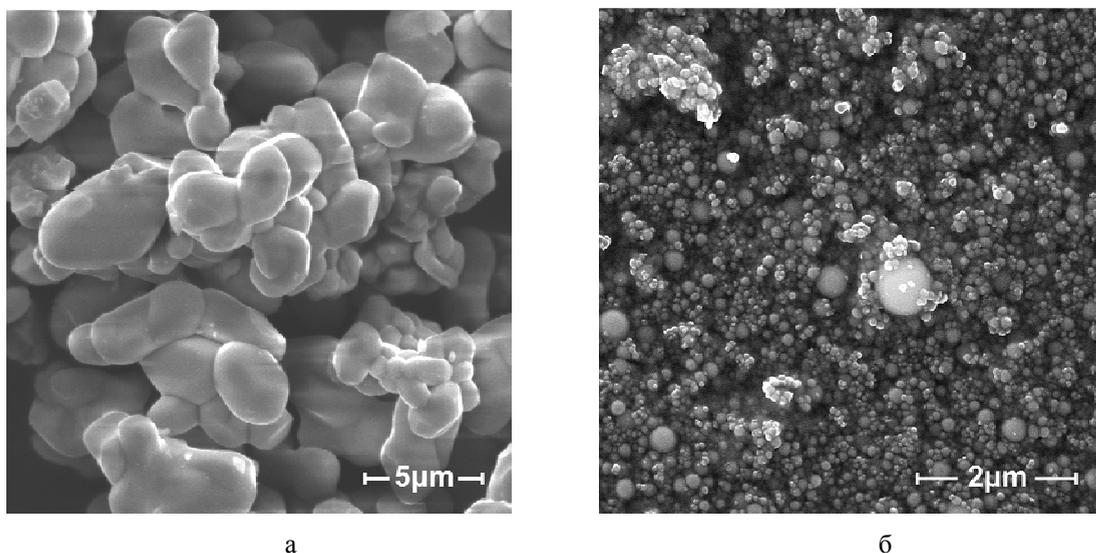


Рис. 14. Электронно-микроскопические изображения микронного (а) и нанодисперсного (б) порошков оксида титана

Заключение

1. Резистометрические измерения позволили установить наличие принципиальных отличий в электропроводящих свойствах нанодисперсных и микронных металлических порошков, используемых в СВС композициях. В частности, экспериментально подтверждено, что пористые образцы металлических нанопорошков имеют значительно большее электрическое сопротивление за счет большего содержания оксидной фазы в материале. Также установлено, что уплотнение нанодисперсных металлов в широком диапазоне плотностей не приводит к скачкообразному росту их проводимости и свидетельствует об отсутствии ярко выраженного значения плотности перехода в проводящее состояние, характерного для микронных порошков. Это говорит о неизменном характере токопроводящей структуры данных материалов в широком диапазоне степеней уплотнения, начиная от состояния свободной насыпки.

2. Разработаны резистометрические методики контроля качества СВС композиций и их исходных компонентов, являющиеся чувствительными к природе исходного сырья, используемого для производства контролируемых материалов. Данные методики позволяют определять удельное сопротивление порошковых композиций с погрешностью не более $\sim 2,5\%$, что дает возможность осуществлять отбраковку некондиционных материалов на основании резистометрических изменений как в лабораторных условиях, так и в условиях промышленного производства.

3. Использование метода резистометрии позволяет получать важную информацию о процессах, протекающих при перемешивании микронных и нанодисперсных компонентов СВС композиций в смесителях различного типа. Установлено наличие тесной взаимосвязи между скоростью горения композиций и значениями их относительного проводящего сечения, определяемого на основе резистометрических измерений. Наличие такой взаимосвязи позволяет прогнозировать скорость горения изучаемых образцов путем измерения их электрического сопротивления на постоянном токе.

4. Совершенствование резистометрического метода исследования привело к интенсивному развитию метода импедансной спектроскопии порошковых материалов, основу которого составляют измерения электрического сопротивления на переменном токе. Разработаны методические

подходы к измерению импеданса порошковых материалов в процессе их ступенчатого сжатия. Показано, что главным преимуществом данного метода является возможность «прямого» определения значений сопротивления отдельных элементов многокомпонентной порошковой системы из экспериментально измеренных значений ее комплексного сопротивления.

5. Приведенные в данной работе результаты свидетельствуют о широких возможностях использования метода импедансной спектроскопии порошковых материалов применительно к исследованию характеристик межчастичных контактов в порошках различной природы, а также изучению их «поведения» при уплотняющих нагрузках. Показано, что в зависимости от условий конкретной прикладной задачи, связанной с технологией СВС, весьма полезным может оказаться применение методов резистометрии или импедансной спектроскопии, а в некоторых случаях оптимальным решением является комбинация данных методов исследования.

Авторы выражают благодарность Н. В. Анфилову, П. Г. Бережко, А. И. Тарасовой, А. В. Стеньгачу, И. К. Кремзукову, А. А. Кузнецову, А. Я. Малышеву, Н. А. Костюку, Е. В. Забавину, В. Н. Лошкареву, Д. А. Горькаеву, А. М. Воронцову и М. В. Поспелову за поддержку данной работы, а также помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Список литературы

1. Емельянов А. Н., Шкиро В. М., Рогачев А. С., Рубцов В. И. Электросопротивление и теплопроводность порошковых смесей на основе титана для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2002, № 2. С. 67–70.
2. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боровинская И. П. О растворении оксидной пленки металла в процессе синтеза карбида титана // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 6. С. 87–90.
3. Мокрушин В. В. Теория обобщенной проводимости гетерогенных систем и резистометрическое исследование окисления порошковых металлов в пористом состоянии // Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». 2002, Черноголовка. Москва. С. 268–274.
4. Mokrushin V. V., Tsarev M. V. Resistivity Measurements for Characterization of SHS Powders // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2007. Vol. 16, N 2. P. 96–104.
5. Царев М. В., Мокрушин В. В., Стеньгач А. В. и др. Исследование процесса окисления порошка гидрида титана методом измерения его электрического сопротивления // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, № 4. С. 767–772.
6. Бальшин М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.
7. Скороход В. В. Теория физических свойств пористых и композиционных материалов и принципы управления их микроструктурой в технологических процессах // Порошковая металлургия. 1995, № 1/2. С. 53–71.
8. Мокрушин В. В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов // Доклады Академии наук. 1997. Т. 357, № 3. С. 332–334.

9. Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Обобщенная проводимость порошковых гетерогенных систем и теория перколяции // Доклады Академии наук. 1999. Т. 368, № 4. С. 470–473.
10. Кочетов Н. А., Рогачев А. С., Емельянов А. Н. и др. Микроструктура гетерогенных смесей для безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 5. С. 74–80.
11. Царев М. В., Мокрушин В. В. Влияние гранулометрических свойств порошка металлического скандия на его электропроводность // Журнал технической физики. 2007. Т. 77. Вып. 3. С. 80–86.
12. Царев М. В., Мокрушин В. В., Забавин Е. В. Исследование электропроводящих свойств порошков гидрида циркония с различным размером частиц // Журнал функциональных материалов. 2008, № 5. С. 192–197.
13. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
14. Царев М. В., Лошкарев В. Н., Постников А. Ю., Мокрушин В. В. Исследование химической активности и проводящих свойств нанодисперсных и микронных порошков титана и алюминия // Материаловедение. 2008, № 10. С. 24–28.
15. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
16. Васильев Р. Б., Дорофеев С. Г., Румянцева М. Н. и др. Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики SnO₂ с варьируемым размером кристаллитов // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. Вып. 1. С. 108–111.
17. Павлов С. С. Температурная зависимость удельной проводимости нанопорошков вольфрама и никеля // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Сер. Естественные и технические науки. 2012, № 1. С. 22–27.
18. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н. Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения (горения) в гетерогенных конденсированных системах // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 3–19.
19. Гуляев П. Ю., Долматов А. В., Милукова И. В. и др. Моделирование фрактальных структур упаковок порошковых СВС материалов // Ползуновский альманах. 2007, № 3. С. 39–41.
20. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журнал технической физики. 1951. Т. 21. Вып. 6. С. 667–685.
21. Мокрушин В. В., Бережко П. Г., Ярошенко В. В. и др. Способ определения толщины покрытия на частицах порошкообразных материалов: а. с. № 1598600, 1990 // Изобретения. 1999, № 23.
22. Обголец О. Я., Березко В. В., Фролова Л. М. и др. Оценка количества кислорода, содержащегося в оксидных пленках танталовых порошков // Цветные металлы. 2004, № 6. С. 94–96.
23. Пористые проницаемые материалы: Справочник / Под ред. С. В. Белова. М.: Металлургия, 1987.

24. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / Ed. By E. Barsoukov. Ross MacDonald J., New York: Wiley, 2005.
25. Irvin J. T. S., Sinclair D. C., West A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // *Advanced Materials*. 1990. Vol. 2, N 3. P. 132–138.
26. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. В 2-х томах. Т. 1. С.-Пб: Изд-во СПбГУ, 2000.
27. Поклонский Н. А., Горбачук Н. И. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций. Минск: БГУ, 2005.
28. Мокрушин В. В., Голубев В. А., Ярошенко В. В. и др., Способ определения электрофизического параметра порошкообразных материалов: а. с. № 1540482, 1989 // *Изобретения*. 1999, № 23.
29. Укше А. Е., Укше Е. А. Импеданс поликристаллического твердого электролита // *Электрохимия*. 1981. Т. 17. Вып. 5. С. 776–780.
30. Сахарова А. Я., Севастьянов А. Э., Плесков Ю. В. и др. Electrodes from synthetic diamond: evaluation of homogeneity and character of electroconductivity from impedance measurements // *Tam zhe*. 1991. T. 27. Vyp. 2. S. 263–268.
31. Поклонский Н. А., Горбачук Н. И., Потоцкий И. В., Трофимчук Д. А. Электропроводность композиционных материалов на основе мелкодисперсного кремния вблизи перехода диэлектрик–металл // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40, № 11. С. 1293–1298.
32. Поклонский Н. А., Горбачук Н. И., Алейникова Д. А. Импеданс композитов Si/SiO₂ в окрестности порога протекания // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. Вып. 3. С. 433–437.
33. Kennedy A. R., Lopez V. H. The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH₂ foaming-agent powder // *Materials Science and Engineering A*. 2003. Vol. 357, N 1–2. P. 258–263.
34. Matijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. et al. Modification of titanium hydride for improved aluminum foam manufacture // *Acta Materialia*. 2006, N 54. P. 1887–1900.
35. Малов Ю. И., Фокин В. Н., Фокина Э. Э. и др. Исследование соединений гидрида титана с кислородом // *Журнал неорганической химии*. 1994. Т. 39, № 1. С. 15–17.
36. Tadokoro S. K., Muccillo E. N. S. Influence of the precursor purity and the precipitating agent on impedance spectroscopy of CeO₂:Y₂O₃ ceramics // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 374. P. 190–193.

Application of a Resistometric Method and Impedance Spectroscopy to Study Micron-Sized and Nanodispersed SHS Materials

V. V. Mokrushin, M. V. Tsarev, K. V. Korshunov, A. Yu. Postnikov, I. A. Tsareva

There are given the examples of using the electric conductivity measuring methods relying on direct and alternative currents aiming at the research of the structure and properties of micron and nanodispersed powders used in the SHS. The capabilities of the aforementioned methods are shown in regard to investigating the processes of the SHS compositions mixing and quality control of the powder mixes and precursors at different SHS stages.