

УДК 544.023; 544.032

Влияние размера частиц порошка металлического ванадия на его электропроводность

**М. В. Царев, В. В. Мокрушин,
Ю. С. Иванушкин, Д. А. Григорьева,
И. А. Царева, О. Ю. Юнчина**

Получены экспериментальные зависимости удельного электрического сопротивления различных фракций порошка электролитического ванадия, химически очищенного от поверхностного оксида, от плотности в процессе сжатия. Путем математической обработки данных определены основные резистометрические параметры исследуемых материалов: критическая плотность, удельное сопротивление в беспорядочном состоянии и критический индекс проводимости. Анализ зависимостей резистометрических параметров от среднего размера частиц ванадия в совокупности с аналогичными данными, полученными для других материалов в ранних работах, позволил выявить общие закономерности такой взаимосвязи, характерные для всех металлических порошков.

Введение

В РФЯЦ-ВНИИЭФ активно развиваются экспериментальные методы исследования поверхности материалов, что, в частности, обусловлено возрастанием роли поверхностных явлений в целевых процессах разрабатываемых устройств. Роль современных средств и методов диагностики материалов (в том числе резистометрических) трудно переоценить, так как исследуемое с их помощью состояние поверхности частиц порошков определяет многие свойства и поведение материалов в процессах, соответствующих их функциональному назначению.

Данная работа посвящена изучению влияния размера частиц порошка ванадия на его электропроводящие свойства и является продолжением исследований, выполненных в работах [1, 2]. Выбор в качестве объекта исследования порошка металлического ванадия был обусловлен тем, что он широко применяется в термодесорбционных генераторах водорода, где состояние поверхности металла сильно влияет на его сорбционную емкость, а резистометрические методы позволяют судить о чистоте поверхности и таким образом контролировать ее до и после процесса очистки. Кроме того, данное исследование расширяет круг сведений об общих и индивидуальных закономерностях обобщенной проводимости порошковых материалов.

Методика эксперимента

Исследовался порошок электролитического ванадия марки ВЭЛ-2. Изначально его поверхность была покрыта достаточно толстой оксидной пленкой, образовавшейся в результате длительного хранения на воздухе. Перед исследованием электропроводящих свойств порошка оксид-

ную пленку предварительно удаляли с поверхности частиц по методике, предложенной в [3], с использованием раствора азотной кислоты.

Для изучения влияния размера частиц ванадия на его электропроводящие свойства исходный порошок рассеивали на отдельные фракции. Рассев проводили на ситовом анализаторе А20 с виброприводом ВП-Т/220. Интегральное и дифференциальное распределение частиц по размерам, полученное путем ситового отсева исходного порошка, приведено на рис. 1. Средний линейный размер частиц каждой фракции определяли на микроскопическом анализаторе МИКАН.

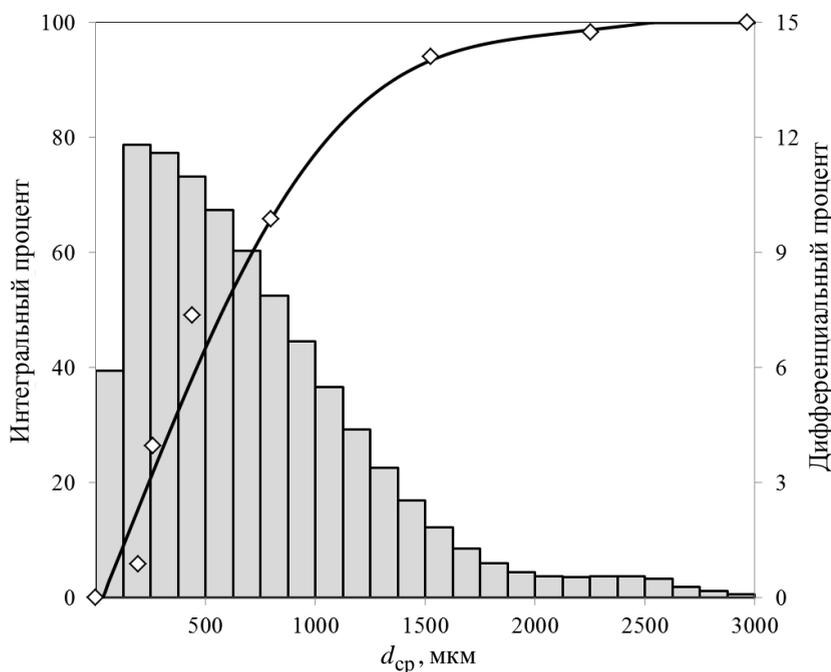


Рис. 1. Массовое распределение частиц исходного порошка ванадия по размерам: интегральное (сплошная линия) и дифференциальное (гистограмма)

Из рис. 1 следует, что исходный порошок имеет достаточно широкий диапазон размеров частиц, при этом большинство частиц имеет игольчатую или дендритную форму, что видно из снимка, сделанного с использованием электронного микроскопа (рис. 2).

Электрическое сопротивление порошка измеряли по двухэлектродной схеме с помощью специально разработанного для этой цели устройства [4]. Устройство включало в себя матрицу из изоляционного материала с внутренним диаметром 5,0 мм, подвижный и неподвижный электроды из нержавеющей стали, микрометр для сжатия пробы в изоляционной матрице между электродами, а также универсальный цифровой мультиметр, работающий в режиме омметра с погрешностью измерения электрического сопротивления 1,0 %.

Порошок ванадия засыпали в пресс-матрицу, слегка поджимали с двух сторон с помощью подвижного и неподвижного электродов, после чего с помощью штангенциркуля измеряли длину пробы порошка до начала уплотнения с точностью до 0,01 мм. Начальная длина пробы составляла ~12 мм. Массу образца определяли взвешиванием на весах SARTORIUS MC 210 P с точностью до 0,00002 г. Далее при помощи микрометра осуществляли ступенчатое сжатие засыпанного в изоляционную матрицу порошка, при этом в процессе сжатия фиксировали электрическое сопротивление и геометрические размеры образца, по которым определяли его плотность. Измере-

ния электрического сопротивления проводили путем пропускания через образец постоянного электрического тока величиной 1 мА. Длина пробы порошка в пресс-матрице после окончания эксперимента составляла ~9–10 мм. В конечном итоге для каждой фракции ванадия были получены зависимости электрического сопротивления от степени сжатия в некотором интервале плотностей, начиная от критической плотности ϑ_c , соответствующей переходу порошка в электропроводное состояние [1, 2, 5]. Измерения проводили не менее трех раз для каждой фракции с последующим усреднением результатов. Разброс между полученными значениями удельного сопротивления отдельных проб одного и того же порошка не превышал ~2,5 %.

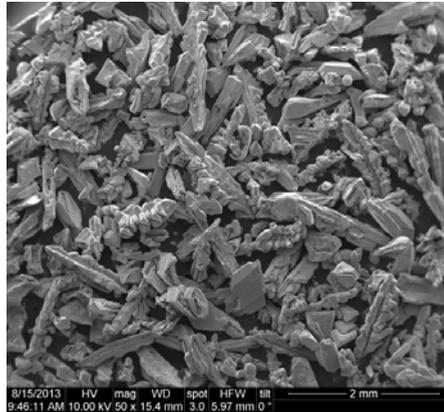


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение исследованного порошка ванадия при увеличении $\times 50$

Удельное сопротивление пробы рассчитывали на основе показаний приборов и данных о геометрических размерах пробы в матрице по формуле

$$\sigma_i = (R_i - R_{\text{эл}}) \frac{\pi D_M^2}{4(L_i - L_{\text{эл}})}, \quad (1)$$

где σ_i – удельное сопротивление сжимаемой пробы на i -м шаге измерения; R_i – суммарное сопротивление на i -м шаге измерения (показания прибора); $R_{\text{эл}}$ – сопротивление электродов и проводников; D_M – диаметр матрицы; L_i – длина сжимаемой пробы с электродами (показания микрометра) на i -м шаге измерения; $L_{\text{эл}}$ – длина электродов с элементами крепления на устройстве.

Плотность и относительную плотность пробы рассчитывали по показаниям микрометрического винта контактного устройства по соотношению

$$\rho_i = \frac{4(M_{\text{м+п}} - M_{\text{м}})}{\pi D_M^2 (L_i - L_{\text{эл}})}, \quad (2)$$

где ρ_i – плотность пробы на i -м шаге измерения; $M_{\text{м+п}}$ – масса матрицы с пробой; $M_{\text{м}}$ – масса матрицы. При этом относительную плотность ϑ_i пробы порошкового материала на i -м шаге измерения определяли с учетом кристаллической плотности исследуемого материала $\rho_{\text{кр}}$ как $\vartheta_i = \rho_i / \rho_{\text{кр}}$.

Результаты и обсуждение

Вопросу изменения проводимости порошковых материалов при их сжатии посвящено немало работ (см., например, [1–6]). Было доказано [5], что электропроводность порошка прямо пропорциональна относительному проводящему сечению его пробы, т. е. доле площади поперечного сечения образца, проводящей электрический ток. Закономерность изменения обобщенной проводимости Λ порошковых материалов при их сжатии может быть выражена уравнением:

$$\Lambda = K \Lambda_k \alpha_{\text{п}} = K \Lambda_k \vartheta^2 \left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_c}\right)^b = \Lambda_{\text{бп}} \vartheta^2 \left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_c}\right)^b, \quad (3)$$

где K – коэффициент формы частиц; Λ_k – обобщенная проводимость порошкового материала в кристаллическом (компактном) состоянии; $\alpha_{\text{п}}$ – относительное проводящее сечение; ϑ – относительная плотность; Θ – относительная пористость; Θ_c – критическая пористость, при которой $\Lambda \rightarrow 0$; b – критический индекс проводимости; $\Lambda_{\text{бп}} = K \Lambda_k$ – обобщенная проводимость порошкового материала в гипотетическом беспористом состоянии [5].

Уравнение (3) описывает изменение обобщенной (в том числе электрической) проводимости γ порошкового материала, начиная с его критической плотности $\vartheta_c = 1 - \Theta_c$, соответствующей достижению проводящего состояния, и заканчивая гипотетическим беспористым состоянием, в котором электрическая проводимость $\gamma_{\text{бп}} = 1/\sigma_{\text{бп}}$.

Отметим, что взаимосвязь определяемых по известным соотношениям величин $\gamma = 1/\sigma$ и $\Theta = 1 - \vartheta$ позволяет нам при дальнейшем анализе и описании считать равноправными параметрами удельную электропроводность γ и удельное сопротивление σ , относительную пористость Θ и относительную плотность ϑ .

Значение ϑ_c определяется свойствами и природой конкретного порошка, при этом минимально возможным значением критической плотности порошковой системы является ее насыпная плотность ϑ_0 . Данный фактор характерен для порошков, частицы которых имеют достаточно чистую поверхность, способствующую образованию надежного электрического контакта между частицами. В этом случае образование скелета из твердой фазы, происходящее при достижении насыпной плотности ϑ_0 , соответствует и образованию в нем проводящей системы, образованной контактирующими между собой частицами. В то же время хорошо известно, что контактная поверхность большинства порошковых материалов, особенно металлических, экранирована оксидными или адсорбционными пленками, препятствующими образованию надежного контакта в местах соприкосновения частиц. Вследствие этого у большинства металлических порошков значение критической плотности ϑ_c обычно выше, чем значение насыпной плотности ϑ_0 , а зачастую и выше плотности после утряски ϑ_1 [1, 2, 5].

Из-за малых размеров контактных поверхностей между частицами контактные давления уже при небольших уплотняющих нагрузках достигают значительных величин, при которых их поверхностный слой может подвергаться пластическим деформациям или разрушению. Вследствие этого при определенных давлениях оксидные пленки в металлических порошках разрушаются с образованием контактных зон между металлическими основами частиц, что соответствует достижению порошком критической плотности, при которой его электрическая проводимость резко возрастает. Значения критической плотности ϑ_c тем ближе к значению насыпной плотности порошка ϑ_0 , чем меньше толщина и прочность оксидных пленок на поверхности его частиц.

В ходе исследования получены экспериментальные зависимости удельного сопротивления σ отдельных фракций и исходного нерассеянного порошка ванадия от степени сжатия в некотором диапазоне плотностей (рис. 3). Зависимости демонстрируют, что с уменьшением размера частиц ванадия происходит монотонное смещение экспериментальных кривых в сторону больших плотностей, при этом кривая, соответствующая исходному нерассеянному порошку, занимает промежуточное положение. Результаты нашего исследования хорошо согласуются с результатами работ [1, 2].

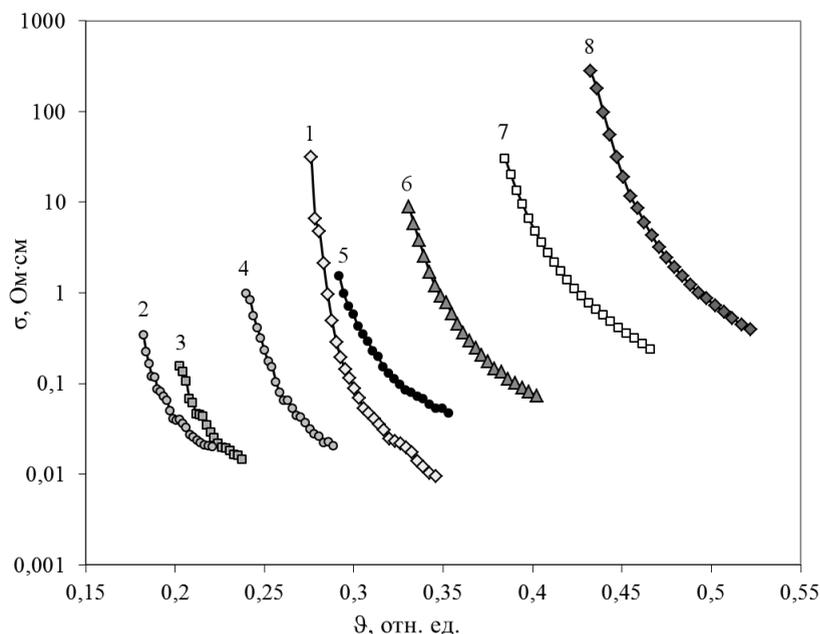


Рис. 3. Усредненные зависимости удельного сопротивления порошка ванадия σ от относительной плотности ϑ для исходного порошка (1) и отдельных фракций со средним линейным размером частиц d_{cp} , мкм: 2950 (2), 2250 (3), 1520 (4), 800 (5), 440 (6), 260 (7), 195 (8)

Обработку кривых, приведенных на рис. 3, проводили с использованием линейной формы уравнения (3). Это позволило для каждой фракции порошка определить значения основных резистометрических параметров ϑ_c , $\sigma_{6п}$ и b , а также дополнительного безразмерного параметра τ_c , называемого относительным порогом перехода порошкового материала в электропроводное состояние [1, 2], который определяется из экспериментальных данных по соотношению

$$\tau_c = \frac{\vartheta_c - \vartheta_1}{1 - \vartheta_1}. \quad (4)$$

Параметр τ_c характеризует относительное значение внешнего усилия, необходимого для достижения порошком критической плотности ϑ_c , и, в зависимости от свойств порошкового материала, может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Чем ниже значения данного параметра, тем меньшее усилие нужно приложить для перевода пробы в электропроводное состояние, а отрицательные значения свидетельствуют о том, что значение критической плотности находится между значениями насыпной плотности и плотности после утряски.

На рис. 4 представлены зависимости относительной насыпной плотности ϑ_0 , плотности после утряски ϑ_1 и критической плотности ϑ_c порошка ванадия от среднего размера частиц каждой фракции d_{cp} . В данной работе значения ϑ_0 и ϑ_1 определяли путем засыпания порошка в емкость известного объема. Как видно из рис. 4, уменьшение размера частиц в исследованном диапазоне приводит к соответствующему росту значений всех указанных параметров (ϑ_0, ϑ_1 и ϑ_c).

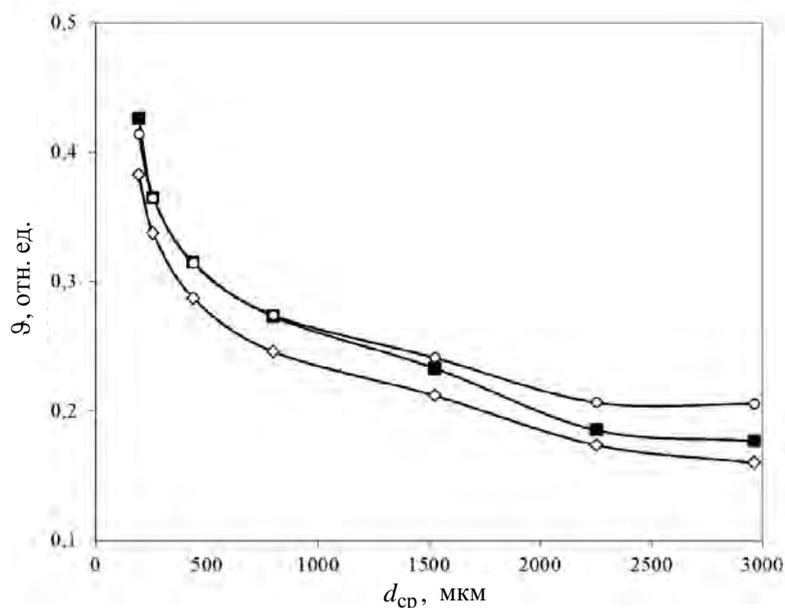


Рис. 4. Зависимости насыпной плотности ϑ_0 (◇), плотности после утряски ϑ_1 (○) и критической плотности ϑ_c (■) от среднего размера частиц ванадия d_{cp}

Из рис. 4 видно, что для большинства фракций критическая плотность меньше либо равна плотности после утряски. Это свидетельствует о том, что оксидное покрытие на поверхности металла имеет незначительную толщину и при приложении вибрационной уплотняющей нагрузки перестает в полной мере экранировать контактную поверхность частиц. С уменьшением размера частиц критическая плотность растет чуть быстрее, чем плотность после утряски, и для частиц со средним размером меньше ~200 мкм наблюдается небольшое превышение значения ϑ_c над ϑ_1 . Это означает, что для перевода данной фракции ванадия в электропроводное состояние к порошку требуется приложить некоторое внешнее сжимающее усилие. Полученный результат находится в хорошем согласии с результатами работ [1, 2], и объясняется тем, что при уменьшении размеров частиц порошка увеличивается его удельная поверхность. В случае металлического порошка это приводит к увеличению удельного содержания поверхностного оксида и таким образом затрудняет достижение ϑ_c .

Изложенные представления о переходе порошка в электропроводное состояние при его уплотнении подтверждаются также характером зависимостей удельного сопротивления в беспористом состоянии $\sigma_{\text{бп}}$ и относительного порога перехода в электропроводное состояние τ_c от среднего размера частиц, которые приведены на рис. 5. Эти результаты также находятся в согласии с результатами работ [1, 2] и позволяют сделать важный вывод о том, что зависимости ϑ_c ,

$\sigma_{\text{бп}}$ и τ_c от среднего размера частиц металлических порошков подчиняются общим закономерностям, не зависящим от их природы.

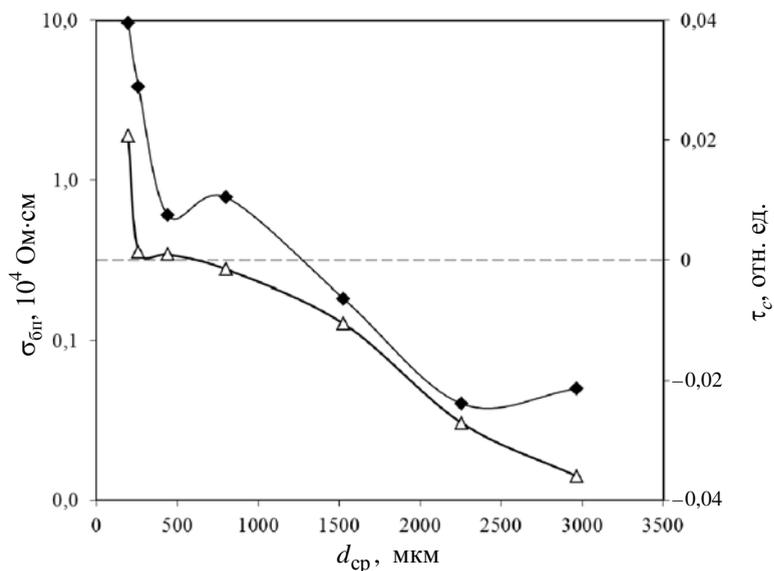


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления гипотетических беспористых проб ванадия $\sigma_{\text{бп}}$ (◆) и относительного порога перехода в электропроводное состояние τ_c (Δ) от среднего размера частиц каждой фракции d_{cp}

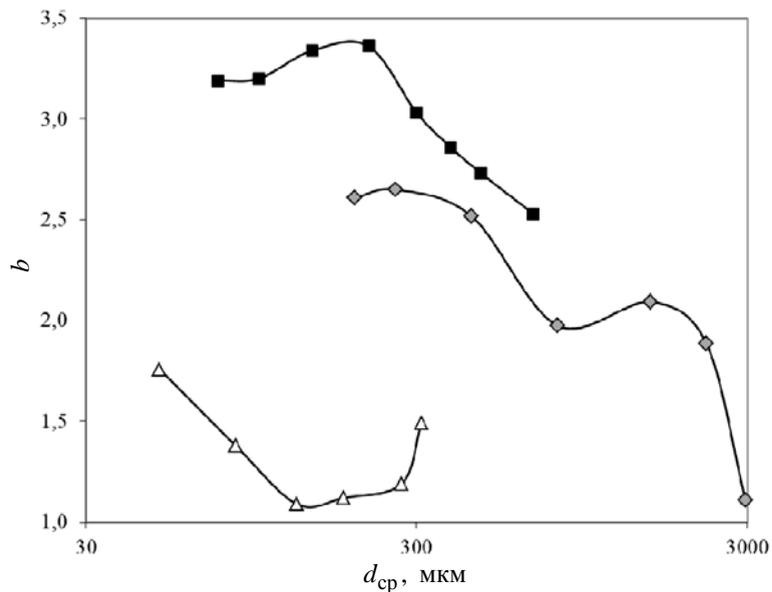


Рис. 6. Зависимости критических индексов проводимости b от среднего размера частиц d_{cp} для порошков различной природы: ванадий, исследованный в настоящей работе (◆); металлический скандий (■) [1]; гидрид циркония (Δ) [2]

Критический индекс проводимости b хоть и уменьшается с увеличением среднего размера частиц фракций ванадия (рис. 6), но происходит это не так монотонно, как изменение ϑ_c и $\sigma_{\text{бп}}$ (см. рис. 4, 5). Сравнение этой зависимости с аналогичными кривыми из работ [1, 2] для разных фракций порошков металлического скандия и гидрида циркония показывает, что эти зависимости не являются универсальными для различных порошковых материалов. С учетом данных работы [6] можно утверждать, что эти зависимости индивидуальны и в каждом конкретном случае их вид обусловлен совокупным влиянием ряда факторов, определяющих проводимость межчастичных контактов: формой и рельефом поверхности частиц, толщиной, сплошностью и прочностью экранирующего покрытия и т. п.

Резистометрические исследования позволяют оценивать численный показатель целостности оксидного покрытия в местах контакта частиц и толщину покрытия на их поверхности [7]. В качестве показателя целостности в [7] установлен параметр α_m – относительная площадь проекции контактной поверхности частиц материала в беспористом состоянии, которая не экранирована оксидным покрытием. Параметр α_m рассчитывается как отношение электропроводности исследуемого порошкового материала в беспористом состоянии $\gamma_{\text{бп}}$ к электропроводности того же материала в беспористом состоянии γ_m при отсутствии экранирующего покрытия на его частицах. Толщина покрытия рассчитывается по формуле

$$\delta = \frac{1 - \left(1 - \frac{4K_{nt}}{Z_{\text{п}}} (1 - \alpha_m) \right)^{3/2}}{S_{\text{уд}} \rho_m}, \quad (4)$$

где δ – толщина покрытия на частицах порошкового материала; K_{nt} – эмпирический коэффициент, связанный с геометрической неидеальностью контактов и туннельным эффектом электропроводности в покрытии; $Z_{\text{п}}$ – среднестатистическое координационное число проводящих контактов частиц материала в беспористом состоянии; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность порошкового материала; ρ_m – кристаллическая плотность материала. Данные проведенных микроскопических исследований и резистометрических измерений позволяют определить значения параметров, входящих в формулу (4), и обеспечивают возможность установить толщину, содержание и целостность оксидного покрытия на частицах исследуемого порошкового материала (рис. 7).

Измерение удельной поверхности материала в данной работе проводили с использованием прибора «Сорботметр-М002». Электропроводность материала без покрытия устанавливали по справочным данным для чистого ванадия [8]. Среднестатистическое координационное число проводящих контактов частиц оценивали по электронно-микроскопическим изображениям случайных сколов прессованных образцов, принимая во внимание то, что при плотностях, значительно превышающих значения, соответствующие вибрационному уплотнению, необходимо исключить из рассмотрения образование новых контактных поверхностей за счет перемещения частиц [9].

Согласно полученным результатам условная толщина непроводящей (оксидной) фазы на поверхности частиц оценивается на уровне 40–60 нм. Значения объемного содержания непроводящего (оксидного) покрытия и показателя его целостности в зависимости от среднего размера частиц фракций представлены на рис. 7. Из рисунка видно, что низкая проводимость более мелких фракций связана с более высоким содержанием поверхностной непроводящей фазы, например высших оксидов, обладающих практически диэлектрическими свойствами при комнатной температуре [10].

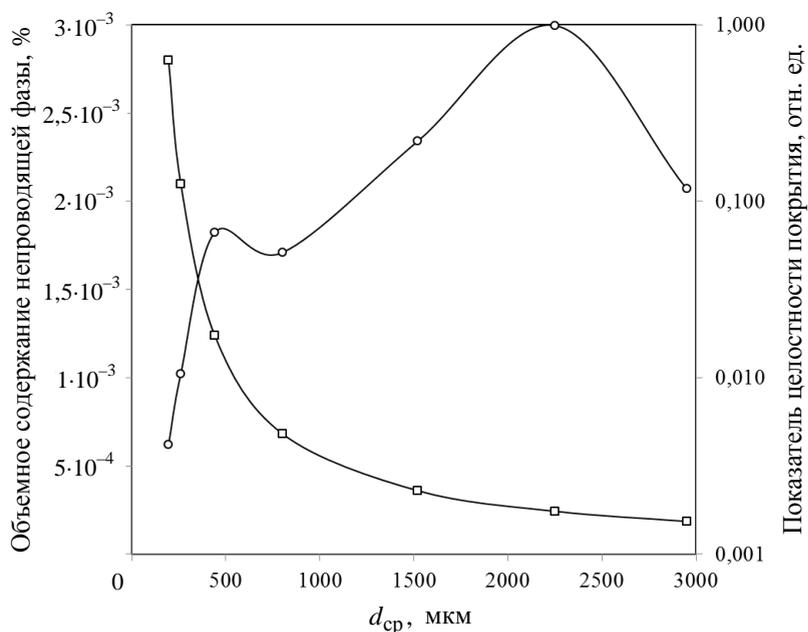


Рис. 7. Зависимость объемного содержания непроводящего оксидного покрытия (\square) и показателя его целостности (\circ) в зависимости от среднего размера частиц d_{cp} различных фракций

Выводы

1. Получены экспериментальные зависимости удельного электрического сопротивления различных фракций порошка электролитического ванадия, химически очищенного от поверхностного оксида, от плотности в процессе ступенчатого сжатия. Установлено, что все фракции очищенного порошка начинают проводить электрический ток при плотности, близкой к плотности после утряски, т. е. при приложении вибрационной уплотняющей нагрузки, что свидетельствует о высокой эффективности проведенной очистки металлической поверхности.

2. На основе полученных результатов и их сравнения с данными других работ установлено, что характер зависимостей резистометрических параметров – критической плотности и удельного электрического сопротивления в беспористом состоянии – от среднего размера частиц является универсальным для металлических порошков различной природы. В то же время характер зависимости критического индекса проводимости от среднего размера частиц индивидуален для каждого конкретного порошкового материала, а ее вид определяется совокупным воздействием различных факторов, влияющих на электропроводность межчастичных контактов.

3. По данным резистометрических измерений определены значения средней толщины, объемного содержания и показателя целостности непроводящего оксидного покрытия на поверхности частиц различных фракций, которые характеризуют состояние проводящих контактов частиц порошковых материалов. Показано, что увеличение проводимости и снижение порога перехода в электропроводное состояние с ростом среднего размера частиц порошка обусловлено уменьшением объемного содержания непроводящей фазы и увеличением площади контактной поверхности, незкранированной оксидным покрытием.

Список литературы

1. Царев М. В., Мокрушин В. В. Влияние гранулометрических свойств порошка металлического скандия на его электропроводность // ЖТФ. 2007. Т. 77, № 3. С. 80–86.
2. Царев М. В., Мокрушин В. В., Забавин Е. В. Исследование электропроводящих свойств гидрида циркония с различным размером частиц // Журнал функциональных материалов. 2008. Т. 2. № 5. С. 192–197.
3. Царев М. В., Забавин Е. В., Мокрушин В. В. и др. Химическая очистка поверхности металлического ванадия для его использования в термодесорбционных генераторах изотопов водорода // Сб. докл. 11-й научно-техн. конф. «Молодежь в науке». – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2012. С. 464–467.
4. А. с. 1598600. Способ определения толщины покрытия на частицах порошкообразных материалов / В. В. Мокрушин, П. Г. Бережко, В. В. Ярошенко, В. А. Голубев, В. А. Баландин // Изобретения. 1999. № 23.
5. Мокрушин В. В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов // Докл. РАН. 1997. Т. 357, № 3. С. 332–334.
6. Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Обобщенная проводимость порошковых гетерогенных систем и теория перколяции // Докл. РАН. 1999. Т. 368, № 4. С. 470–473.
7. Пат. РФ № 2 522 757, МПК G01N13/00. Способ определения коэффициента диффузии в порошковых материалах и способ определения толщины и показателя целостности покрытия на частицах порошковых материалов / В. В. Мокрушин, М. В. Царев // Бюл. изобретений. 2014. № 20.
8. Справочник химика / Под ред. Никольского Б. П. – М. –Л.: Госхимиздат, 1962. Т. 1. С. 932.
9. Жданович Г. М. Теория прессования металлических порошков. – М.: Металлургия, 1969.
10. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Мир. 1975.

Effect of Particles Size of Metallic Vanadium Powder on Its Conductivity

M. V. Tsarev, V. V. Mokrushin, Yu. S. Ivanushkin, D. A. Grigor'eva,
I. A. Tsareva, O. Yu. Yunchina

The experimental dependences of the electrical resistivity on density of various fractions of electrolytic vanadium powder cleaned chemically from the surface oxide during step compression were obtained. The main resistometric parameters of these materials which include critical density, resistivity in free-pore state and critical index of conductivity were determined by processing of experimental data. The analysis of dependences of resistometric parameters on vanadium average particle size in combination with similar data obtained for other materials in earlier studies allowed determining the general patterns of this relationship for all metal powders.