

УДК 621.351

DOI 10.53403/9785951505170_2021_26_2_74

Применение метода импедансной спектроскопии для исследования перемешивания порошковых смесей для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

М. В. Царев, В. В. Мокрушин,
К. В. Коршунов, А. М. Шаповалов,
А. Ю. Постников, И. А. Царева,
О. Ю. Забродина, Д. Г. Иванов,
Е. В. Забавин, А. Е. Канунов

Представлены результаты исследования процессов, протекающих при перемешивании в шаровой мельнице модельной двухкомпонентной порошковой смеси горючее–окислитель, с помощью метода импедансной спектроскопии. Использование данного метода позволило установить интервалы времени при смешивании компонентов, в течение которых определяющий вклад в величину комплексного сопротивления смеси последовательно вносят: сопротивление металлических контактов, образованных непосредственно между частицами горючего, сопротивление непроводящих «прослоек» окислителя и сопротивление продуктов механохимических реакций, накапливающихся на поверхности частиц горючего. Данные, полученные методом импедансной спектроскопии, свидетельствуют также о том, что переход от «глобулярной» к «каркасной» токопроводящей структуре в исследуемой смеси происходит после примерно 15 ч перемешивания в шаровой мельнице.

Введение

Как известно (например, [1, 2]), степень или качество перемешивания исходной порошковой смеси для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) может влиять на скорость распространения фронта и структуру волны горения, а также на температуру горения смеси и однородность твердого целевого продукта, получаемого данным способом. В соответствии с этим, изучение качества перемешивания исходной реакционной смеси для СВС и характера

изменения свойств поверхности дисперсных компонентов в процессе перемешивания имеет важное практическое значение.

Ранее в работах [3–10] был предложен подход к изучению свойств поверхности частиц порошков, основанный на измерении удельного электрического сопротивления на постоянном токе (резистометрия) [3–8] и переменном токе (импедансная спектроскопия) [8–10] в процессе ступенчатого сжатия. В частности, в работах [7, 8] с помощью резистометрии исследовалась модельная двухкомпонентная смесь для СВС горючее–окислитель, в которой горючим являлся металлический порошок с размером частиц <10 мкм, который хорошо проводит электрический ток, а окислитель представлял собой наноразмерный порошок с низкой электропроводностью. В работах [7, 8] было показано, что при смешивании исходных компонентов в шаровой мельнице активное сопротивление смеси, измеряемое на постоянном токе, сначала возрастает, а потом снижается. Это обусловлено тем, что на начальных стадиях смешивания из-за перераспределения компонентов друг относительно друга более мелкие частицы окислителя «обволакивают» более крупные частицы горючего. В результате из-за «экранирования» контактов между частицами металла прослойками из плохо проводящего ток окислителя сопротивление смеси растет. При дальнейшем перемешивании в шаровой мельнице под воздействием шаров твердые частицы окислителя начинают «вдавливаться» в поверхностные слои более пластичных частиц горючего, и в результате «наклепа» площадь контактной поверхности между частицами металла начинает возрастать и сопротивление смеси снижается. Кроме того, еще одним фактором, также способствующим снижению сопротивления, является накопление на поверхности частиц горючего продуктов механохимических реакций, обладающих металлической проводимостью, количество которых увеличивается с ростом времени перемешивания исходных компонентов.

Целью настоящей работы являлось более глубокое изучение процессов, протекающих при перемешивании в шаровой мельнице ранее исследованной в работах [7, 8] модельной двухкомпонентной смеси горючее–окислитель, с применением метода импедансной спектроскопии порошковых материалов [8–10].

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлась модельная двухкомпонентная смесь горючее–окислитель, аналогичная ранее исследованной в работах [7, 8]. Обработку исходных компонентов в шаровой мельнице осуществляли в инертной среде в течение 50 ч с отбором проб на разных стадиях перемешивания. Измерения импеданса отобранных проб порошков проводили при разных плотностях в процессе ступенчатого сжатия по методике, описанной в работах [8, 9], с использованием автоматизированного измерительного комплекса на базе диэлектрического спектрометра BDS40 и специально разработанного контактного устройства [11]. Измерения осуществляли на воздухе при температуре 20–22 °С и относительной влажности 50–60 %. Шаг перемещения подвижного электрода при уплотнении образцов составлял 200 мкм. При каждом значении плотности образца время измерения импеданса составляло ~4–5 мин. При получении спектра импеданса исследуемых образцов диапазон частот и пропускаемого через образец переменного тока составлял $10^{-1} \leq \omega \leq 4 \cdot 10^7$ Гц. Контроль степени уплотнения образцов в процессе измерений импеданса осуществляли цифровым индикатором перемещения. Результатом измерений каждой пробы являлась совокупность годографов импеданса, полученных при разных плотностях смеси, каждый из

которых представляет собой зависимость реактивной (Z'') составляющей импеданса от ее активной составляющей (Z').

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам теоретического моделирования, проведенного в работе [9], годограф импеданса исследуемой двухкомпонентной смеси, состоящей из проводящего горючего и непроводящего окислителя, должен представлять собой полуокружность с центром, расположенным на оси абсцисс. С увеличением плотности смеси диаметр полуокружности должен уменьшаться и приводить к сдвигу правой (низкочастотной) составляющей годографа влево. Отрезок, отсекаемый на этой оси левой (высокочастотной) составляющей годографа, должен оставаться постоянным при любых значениях плотности.

Полученные результаты показали, что именно такой вид годографов характерен для исследуемой смеси при перемешивании компонентов до 15 ч (рис. 1, а-в). В то же время при дальнейшем перемешивании вид годографов принципиально меняется и они представляют собой прямые, практически параллельные оси ординат, которые с ростом частоты переменного тока «уходят» в область положительных значений Z'' (рис. 1, г).

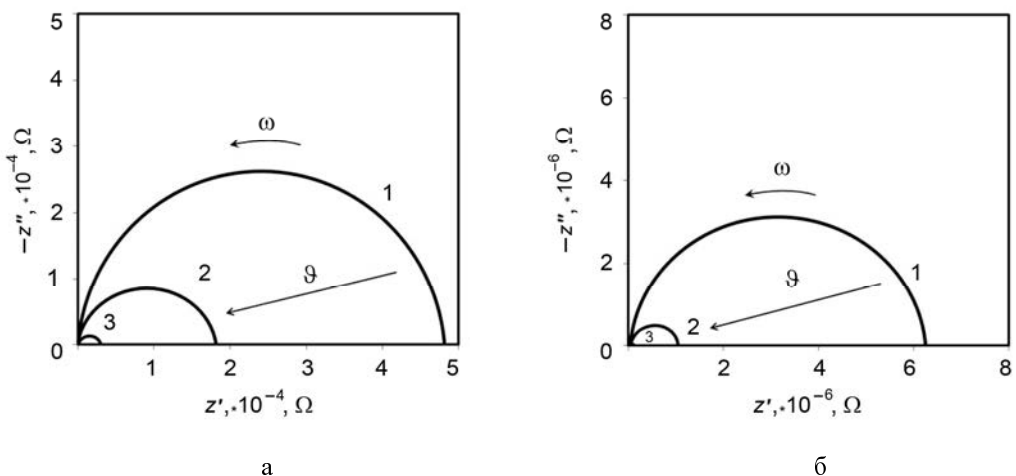


Рис. 1. Экспериментальные годографы импеданса порошковой смеси для СВС при разных значениях плотности: 1 – 0,50 отн. ед.; 2 – 0,55 отн. ед.; 3 – 0,60 отн. ед.; время смешивания: 0,5 ч (а); 3 ч (б); 15 ч, пунктир – экстраполяция (в); 50 ч (г). Окончание рисунка на с. 77

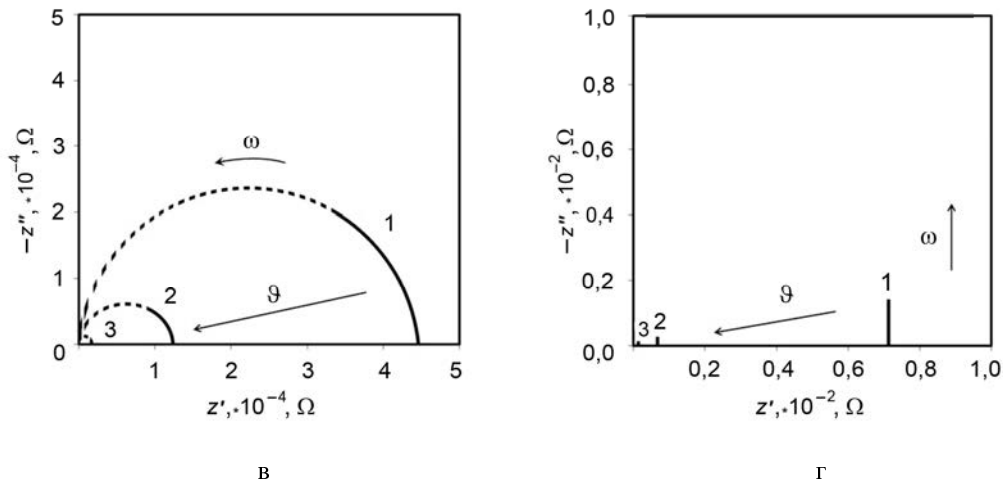


Рис. 1. Окончание

Известно, что первый тип годографа (см. рис. 1, а-в) отвечает токопроводящей структуре смеси, в которой контакт между частицами горючего осуществляется через «прослойки» окислителя («глобулярная» структура [5, 9, 12]). Второй тип годографа (см. рис. 1, г) отвечает токопроводящей структуре, характеризующейся наличием перколяционного кластера, пронизывающего весь объем образца, который образован контактирующими между собой частицами горючего и находящимися на их поверхности электропроводящими продуктами механохимических реакций («каркасная» структура [5, 9, 12]).

Для описания полученных годографов в настоящей работе использовали эквивалентные электрические схемы [13–15], приведенные на рис. 2 [12]. В случае «глобулярной» структуры (см. рис. 2, а) эквивалентная схема включала в себя два активных сопротивления ($R_1; R_2$) и емкость (C). R_1 отвечает сопротивлению частиц горючего; R_2 соответствует сопротивлению «прослоек» окислителя, а C характеризует электрическую емкость, образуемую между соседними частицами горючего, поверхность которых играет роль обкладок конденсатора [12]. В случае «каркасной» структуры (см. рис. 2, б) эквивалентная схема включала в себя активное сопротивление (R_1) и индуктивность (L), характеризующие проводящие свойства перколяционного кластера [12].

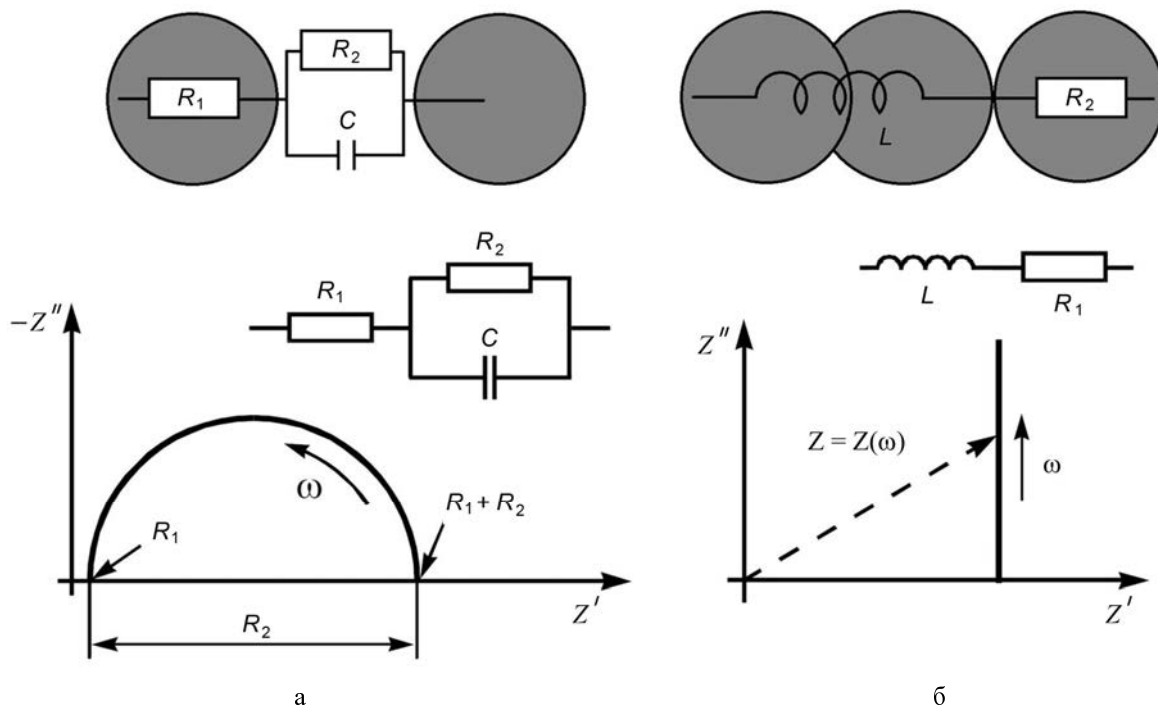


Рис. 2. Годографы импеданса и эквивалентные электрические схемы «глобулярной» (а) и «каркасной» (б) токопроводящих структур

Обработка результатов измерений позволила получить численные значения параметров эквивалентных схем, приведенных на рис. 2, и оценить вклад R_1 и R_2 в общее сопротивление смеси (рис. 3). Из рис. 3 видно, что значения удельного комплексного сопротивления смеси в процессе перемешивания проходят через максимум, что хорошо согласуется с данными, ранее полученными методом резистометрии [7, 8]. При этом из рисунка следует, что на начальном этапе смешивания компонентов этот параметр почти не зависит от частоты протекающего тока. Это свидетельствует о том, что его значение определяется, в основном, сопротивлением металлических контактов между частицами горючего, которые соприкасаются между собой во всем объеме образца. При перемешивании от 1 до 10 ч определяющий вклад в значение удельного комплексного сопротивления смеси вносит сопротивление «прослойки» окислителя, которые изолируют друг от друга частицы горючего и обуславливают наличие элемента емкости на схеме на рис. 2, а. При этом из кривых А и Б на рис. 3 видно, что при ~ 3 ч смешивания разница между удельным комплексным сопротивлением смеси, измеренным при 10 и 100 кГц, становится наибольшей. Это свидетельствует о достижении максимальной степени экранирования поверхности частиц металла «прослойками» окислителя. При перемешивании более 15 ч удельное комплексное сопротивление вновь перестает зависеть от частоты тока. На данной стадии его значение определяется сопротивлением контактов, образованных между соседними частицами горючего через проводящие «пленки», состоящие из продуктов механохимических реакций, которые обуславливают появление элемента индуктивности на схеме на рис. 2, б. Количество этих продуктов растет со временем обработки в шаровой мельнице, и при длительных временах смешивания (примерно 50 ч) удельное комплексное сопротивление смеси по порядку величины достигает значений, характерных для компактных металлов.

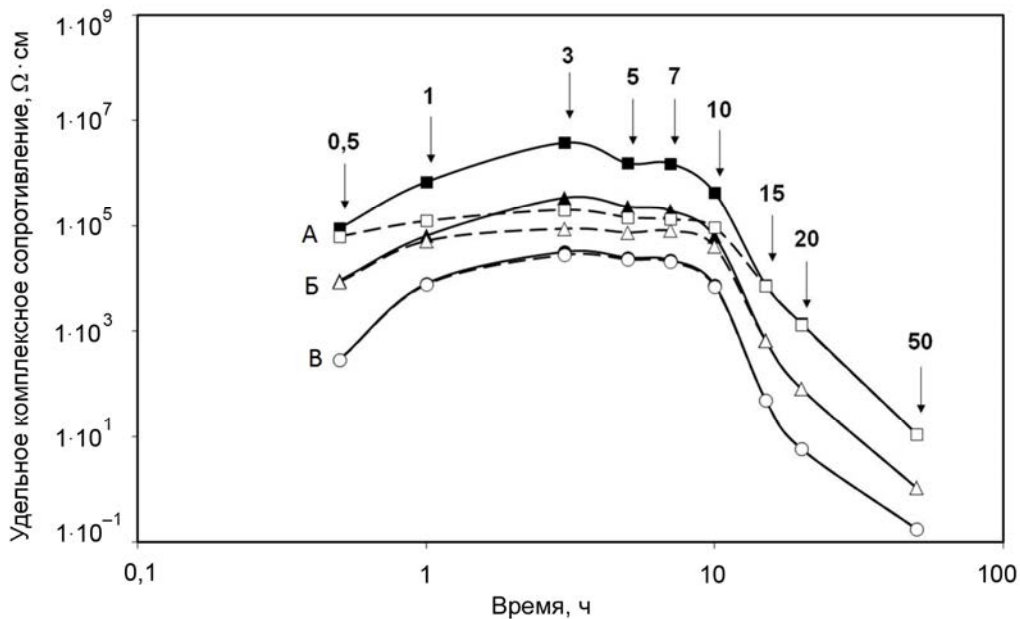


Рис. 3. Зависимость удельного комплексного сопротивления смеси для СВС от логарифма времени перемешивания компонентов при разных частотах переменного тока и разных значениях плотности: А – 0,50 отн. ед.; Б – 0,55 отн. ед.; В – 0,60 отн. ед; время перемешивания (часы) указано над стрелками

Заключение

Таким образом, показано, что зависимость удельного комплексного сопротивления исследованной в работе модельной двухкомпонентной смеси для СВС горючее–окислитель от времени перемешивания в шаровой мельнице проходит через максимум. При этом метод импеданной спектроскопии порошковых материалов позволил установить временные интервалы смешивания компонентов, на которых определяющий вклад в величину комплексного сопротивления смеси последовательно вносят: сопротивление металлических контактов между частицами горючего, сопротивление непроводящих «прослоек» окислителя и сопротивление продуктов механохимических реакций, накапливающихся на поверхности частиц горючего. Полученные данные свидетельствуют о том, что переход от «глобулярной» к «каркасной» токопроводящей структуре в исследуемой смеси происходит после примерно 15 ч перемешивания.

Авторы благодарят А. А. Потанина, П. Г. Бережко, И. В. Дудорова, А. А. Потехина, Д. В. Чулкова и М. В. Поспелова за оказанную поддержку, интерес к данной работе и полезные замечания, сделанные при обсуждении полученных результатов.

Список литературы

1. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 6–45.
2. Сычев А. Е., Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. 2004. Т. 73, вып. 2. С. 157–170.
3. Мокрушин В. В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов // Доклады Академии наук. 1997. Т. 357, № 3. С. 332–334.
4. Емельянов А. Н., Шкиро В. М., Рогачев А. С., Рубцов В. И. Электросопротивление и теплопроводность порошковых смесей на основе титана для СВС материалов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2002. № 2. С. 67–70.
5. 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.
6. Tsarev M. V., Mokrushin V. V. Effect of Granulometric Properties of Metallic Scandium Powder on Its Conductivity // Technical Physics. 2007. Vol. 52, N 3. P. 369–375.
7. Mokrushin V. V., Tsarev M. V. Resistivity Measurements for Characterization of SHS Powders // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2007. Vol. 16, N 2. P. 96–104.
8. Mokrushin V. V., Tsarev M. V., Korshunov K. V. et al. Resistometry and Impedance Spectroscopy for Characterization of Powders Used in SHS Reactions // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2014. Vol. 23, N 1. P. 26–35.
9. Мокрушин В. В., Царев М. В., Забавин Е. В. Комплексная проводимость матричных двухфазных систем при наличии зон контакта между включениями // Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2014. Вып. 19, ч. 1. С. 284–297.
10. Korshunov K. V., Tsarev M. V., Mokrushin V. V. et al. Application of impedance spectroscopy to study oxidized powders of titanium hydride // J. Alloys Comp. 2015. Vol. 645. P. 140–143.
11. Пат. 2546994 РФ. Контактное устройство для определения электрического сопротивления порошкового материала при его сжатии / А. М. Шаповалов, В. В. Мокрушин, К. В. Коршунов, М. В. Царев, И. В. Дудоров, В. В. Горелов, Е. В. Забавин // Бюллетень изобретений. 2015. № 10.
12. Поклонский Н. А., Горбачук Н. И. Основы импедансной спектроскопии композитов. Минск: Изд-во БГУ, 2005.
13. MacDonald J. R. Binary electrolyte small-signal frequency response // J. Electroanal. Chem. 1974. Vol. 53, N 1. P. 1–55.
14. Armstrong R. D., Dickinson T., Willis P. W. The A. C. impedance of powdered and sintered solid ionic conductors // J. Electroanal. Chem. 1974. Vol. 53, N 3. P. 389–405.
15. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.

Application of the Impedance Spectroscopy Method to Study Mixing of Powder Mixtures for Self-propagating High-Temperature Synthesis

**M. V. Tsarev, V. V. Mokrushin, K. V. Korshunov, A. M. Shapovalov, A. Yu. Postnikov,
I. A. Tsareva, O. Yu. Zabrodina, D. G. Ivanov, E. V. Zabarin, A. E. Kanunov**

The results of using the impedance spectroscopy for investigation the processes occurring when mixing the two-component model powder SHS composition fuel-oxidizer in a ball-mill are presented. This method enabled setting component mixing time intervals, at which a significant contribution to the mixture complex resistance value is consistently made by: resistance of metal contacts formed directly between the fuel particles, resistance of the oxidizer non-conducting «layers» and resistance of mechanochemical reaction products accumulated on the fuel particles' surface. Also the obtained data indicate that in the mixture under study the transition from the «globular» to the «frame» conductive structure occurs after about 15-hours mixing.