

УЧЁТ ФОРМЫ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЕЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Долматов А.В. * ^{1,2}, Маклаков С.С.¹, Гаранов В.А.¹, Беляйков И.Н.¹, Петров Д.А.¹,
Ширяев А.О.¹, Осипов А.В.¹, Старостенко С.Н.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, Москва, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 31.01.2023

Одобрена после рецензирования 15.02.2023

Принята к публикации 14.03.2023

Аннотация

Несмотря на устоявшуюся в отрасли производства порошковых материалов практику применения метода лазерной дифракции для гранулометрического анализа частиц, результаты, получаемые таким образом, могут оказаться ошибочными. При помощи трёх модельных порошков, отличающихся формой и размером частиц, показано, что недостаточная дезагрегация при применении метода лазерной дифракции завышает средний размер частиц более чем на 30 % от истинного значения, которое было получено при помощи электронной микроскопии. Также показано, что оценочные значения диэлектрической проницаемости с учётом несферичности частиц порошка, определенной на основе данных электронной микроскопии, совпадают с экспериментально измеренными значениями диэлектрической проницаемости композитов, где исследованные порошки служат наполнителем. Это указывает на необходимость проведения при детальном анализе диэлектрической проницаемости композитных материалов статистического анализа данных электронной микроскопии частиц включений.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, формулы смешения, электронная микроскопия, коэффициенты деполяризации, функциональные материалы

EDN CVVKBB

Введение

Электродинамические характеристики в СВЧ диапазоне композитов с включениями микронного размера во многом определяются размером и формой частиц включений [1]-[2]. Точное определение размеров и формы частиц порошковых наполнителей, а также распределения частиц по размерам, являются актуальными задачами для анализа и оптимизации свойств материалов в современной электродинамике.

Наиболее распространенным методом определения распределения частиц по размерам является лазерный дифракционный анализ. Метод основан на рассеянии лазерного луча на частицах, распределённых в потоке иммерсионной жидкости или воздуха. Прибор регистрирует угловую зависимость интенсивности рассеянного частицами лазерного излучения и определяет диаметр «эквивалентной сферы», которая занимает тот же объём в пробе, что и исследуемая частица. Для частиц микронного и субмикронного размера при анализе дифракционной картины от ансамбля частиц используют теорию рассеяния Ми. Среди достоинств данного метода: экспрессность, возможность применения для анализа широкого класса порошковых материалов, долговечность применяемой аппаратуры, воспроизводимость данных при одинаковых условиях анализа, возможность одновременного анализа частиц с размерами от долей микрометров до сотен микрон. Ограничения данного метода состоят в низком разрешении частиц с близкими размерами и низкой чувствительности при определении частиц субмикронного размера. При выполнении анализа данным методом существенную роль играют условия проведения

* Автор, ответственный за переписку: Артур Викторович Долматов, dolmatov.av@phystech.edu

измерений. Поскольку измерения проводят в потоке иммерсионной жидкости (воздуха), необходима дезагрегация частиц, которая осуществляется ультразвуковым воздействием. Условия дезагрегации частиц порошковых материалов существенно влияют на конечный результат. Особенностью данного метода является отсутствие возможности анализировать форму частиц [3]-[4].

Существуют и другие методы исследования размеров частиц порошков: метод фракционирования просеиванием через сита (который наиболее эффективен для частиц более 1 мм) и метод динамического рассеяния света (предназначен для исследования субмикронных частиц). Эти методы неприменимы к задачам данного исследования. Для анализа распределения частиц порошков по размерам и одновременно для анализа формы частиц возможно применение электронной микроскопии. Данный метод основан на обработке массива изображений частиц порошков, полученных при помощи электронного микроскопа.

В настоящей работе на примере трёх типов порошковых материалов экспериментально показано, что игнорирование формы частиц при анализе их размеров приводит к количественно различным результатам при исследовании диэлектрической проницаемости в композитах с диэлектрической матрицей.

Экспериментальная часть

В работе исследовали три типа частиц – несферические частицы на основе аморфных сплавов ферромагнитных материалов с размерами 0-40 мкм и 90-125 мкм (фракционирование осуществлено при помощи сит с ячейками квадратного сечения с размером ячейки 40, 90 и 125 мкм соответственно) и сферические частицы карбонильного железа (средний размер 3 мкм).

Распределение частиц по размерам исследовали двумя методами. Анализ при помощи лазерной дифракции осуществляли с использованием прибора Fritsch Analyzette. Для анализа использовали 2 г порошка, в качестве иммерсионной жидкости использовали дистиллированную воду. Ультразвуковая обработка пробы проводилась в течение 30 секунд.

Второй метод заключался в исследовании изображений сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEOL JCM-7000. Для получения изображений порошок насыпали на электропроводящий скотч, после чего избыток частиц удаляли потоком сжатого воздуха. Для каждого типа порошка получали 10 изображений с одинаковым увеличением. Полученные массивы изображений обрабатывали в программе «topview 3.7» для считывания размеров частиц.

Измеряли наибольший и наименьший (в перпендикулярных направлениях) размеры частиц. По полученным данным строили гистограмму распределения частиц по размерам (в случае несферических частиц полученные размеры усредняли), а также гистограмму распределения отношения максимального размера к минимальному, т.е. по вытянутости. Суммарная выборка для каждого типа порошка составила 300 частиц, данные о которых были получены из изображений с электронного микроскопа.

Для измерений частотных дисперсий комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей исследуемые порошки смешивали с парафином для получения композиционного материала [5]. Перемешивание происходило выше температуры плавления парафина. Для достижения однородности распределения частиц в композите и предотвращения упорядочивания структурных элементов при охлаждении парафина ниже температуры плавления использовали непрерывное механическое перемешивание. Полученную композиционную массу формовали при помощи пресс-формы в тороид с внешним диаметром 7 мм и внутренним 3 мм. Толщина образцов составила 1-2 мм и была учтена при обработке результатов. Измерения проводили в коаксиальном волноводе, в диапазоне частот 0,1-20 ГГц при помощи векторного анализатора цепей. Комплексные значения диэлектрической и магнитной проницаемостей композита определяли по измеренным значениям комплексных S-параметров. Для анализа использовали экспериментально измеренное значение действительной части диэлектрической проницаемости при частоте 0,1 ГГц.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Сканирующая электронная микроскопия показывает, что исследуемые частицы аморфных сплавов имеют несферическую форму (далее – несферические частицы) (Рис. 1 А, Б). Частицы железа обладают сферической формой и размером существенно меньшим 10 мкм (Рис. 1 В). На отдельных изображениях отчётливо видны образования, представляющие собой не частицы, а цепочки пересекающихся («слипшихся») сфер (Рис. 2). Данная особенность характерна для процесса осаждения металлического железа из пентакарбонила железа. Следует различать факт существования в составе порошка подобных образований и агрегацию частиц порошка при хранении. Данные явления приводят к завышению среднего размера частиц при гранулометрии. При этом агрегация может быть устранена

воздействием ультразвука, а цепочки слипшихся частиц являются неотъемлемой составляющей образца и под воздействием ультразвука не разрушаются.

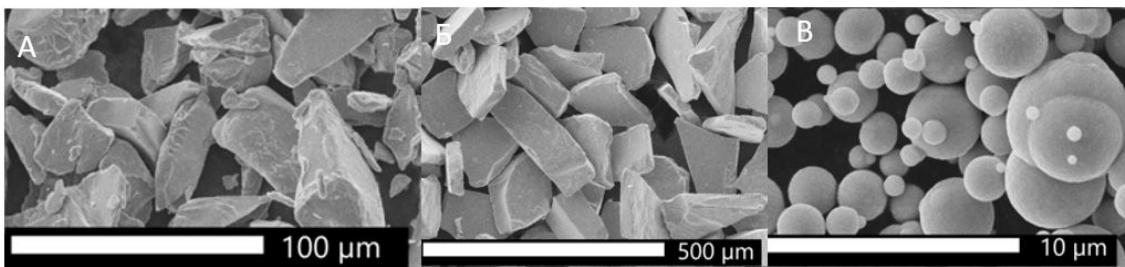


Рисунок 1 – Изображения с электронного микроскопа. А – несферические частицы, малая фракция, Б – несферические частицы, крупная фракция, В – сферические частицы карбонильного железа

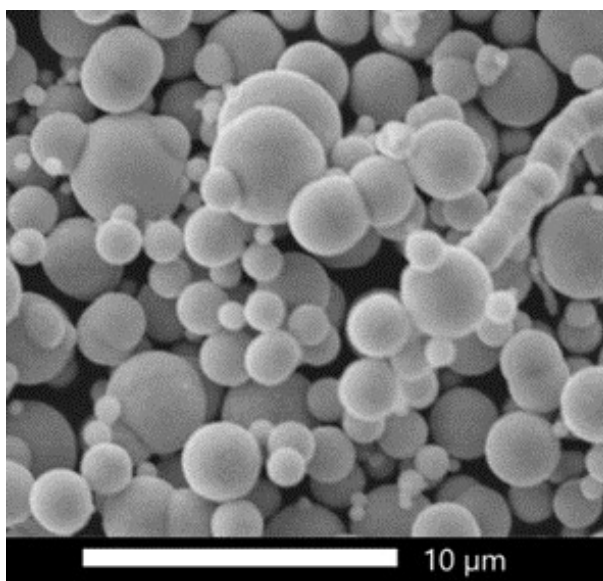


Рисунок 2 – Пример слипания нескольких частиц карбонильного железа

Гистограммы распределения несферических частиц по среднему размеру, полученные обоими применёнными методами для частиц крупных размеров, имеют одинаковое положение максимума (Рис. 3). Численные характеристики распределения размеров частиц, полученные обоими методами, также совпадают: 30 % общего количества частиц меньше в размере, чем 30 мкм, 50 % частиц меньше 40 мкм, 75 % частиц меньше 51 мкм (Таблица 1). Это означает, что данные о распределении частиц по размерам, полученные из изображений электронной микроскопии, являются корректными.

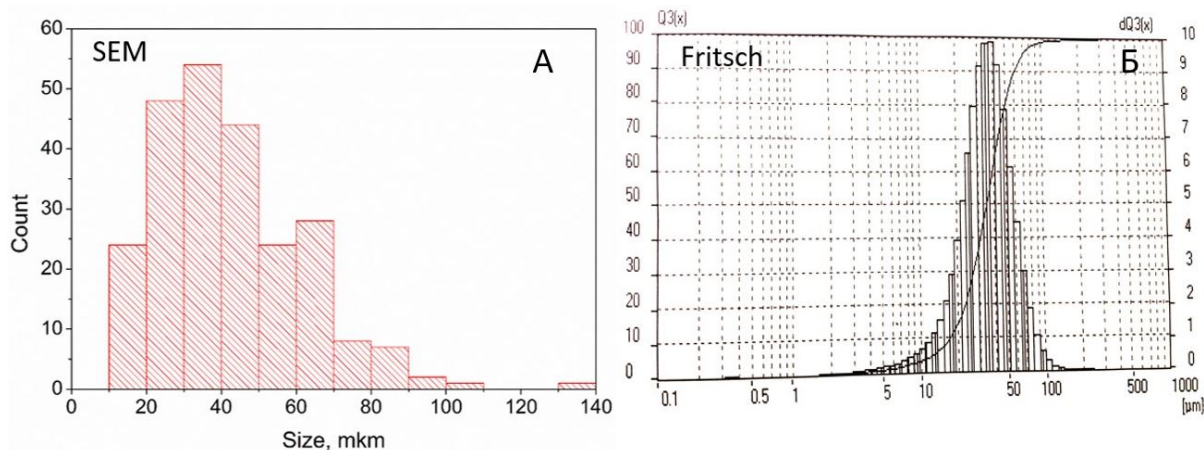


Рисунок 3 – Распределение несферических частиц, полученное а) методом обработки микроскопических изображений, б) методом лазерной дифракции

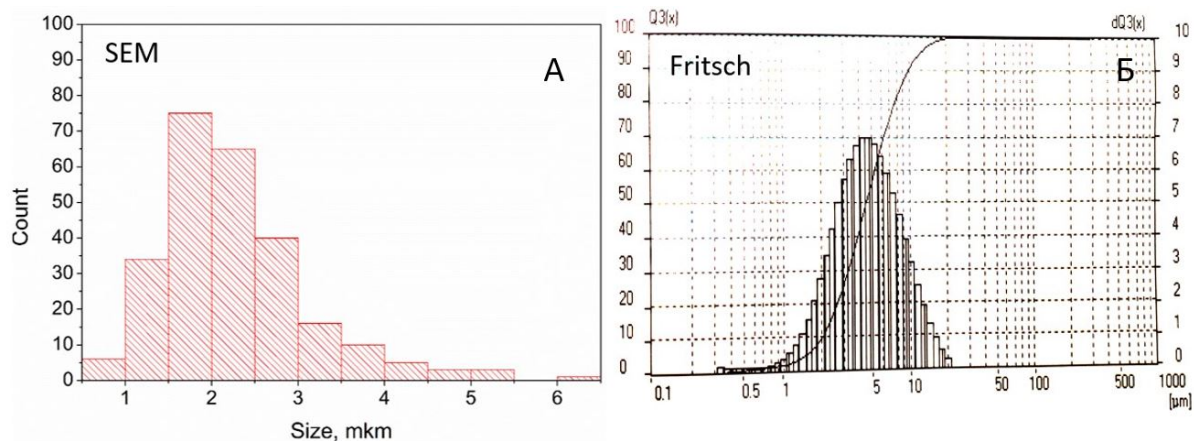


Рисунок 4 – Распределение сферических частиц, полученное а) методом обработки микроскопических изображений, б) методом лазерной дифракции

Таблица 1 – Данные по распределению размеров несферических и сферических частиц

Процент частиц меньше определённого размера, в мкм	Средние размеры несферических частиц методом микроскопии, мкм	Средние размеры несферических частиц методом дифракции, мкм	Средние размеры сферических частиц методом микроскопии, мкм	Средние размеры сферических частиц методом микроскопии, мкм
30 %	30	31	1,7	3,0
50 %	41	40	2,0	4,5
75 %	53	50	2,6	7,0
100 %	135	150-200	6,4	12,0

Для получения количественных характеристик частицы несферической формы описывали эллипсоидами. Измеряли наименьший и наибольший размеры каждой частицы в перпендикулярных направлениях. Отношение длины большей полуоси эллипса к меньшей представляет собой параметр «вытянутость» (elongation), который по смыслу соответствует эксцентриситету эллипса. Учитывая большую выборку полученных данных, гистограмма, демонстрирующая разделение полученных величин по классу размеров, иллюстрирует распределение частиц по параметру вытянутости.

Полученные данные показывают, что по вытянутости частиц крупная и мелкая фракции порошков отличаются незначительно, следовательно, стоит ожидать одинаковые значения ϵ' композитов на основе этих двух сплавов. (Рис. 5).

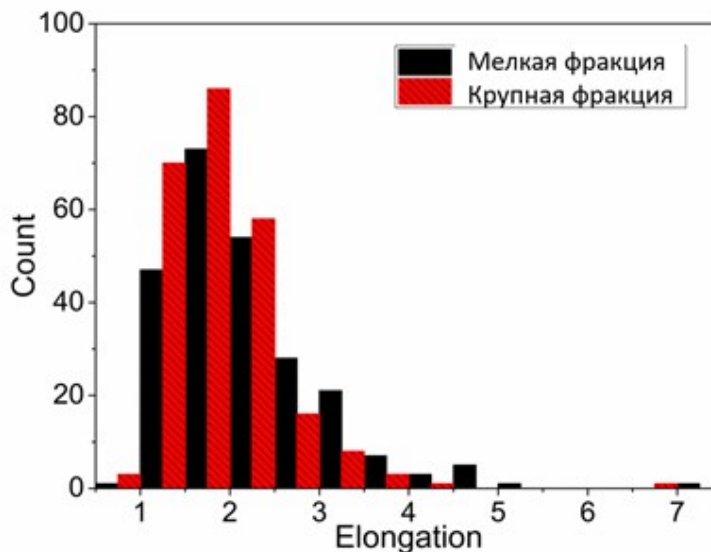


Рисунок 5 – Распределение двух фракций несферических частиц по форме (вытянутости)

Измеренные частотные дисперсии диэлектрической и магнитной проницаемостей

Результаты измерений динамических магнитных характеристик композитов представлены на рисунке 6.

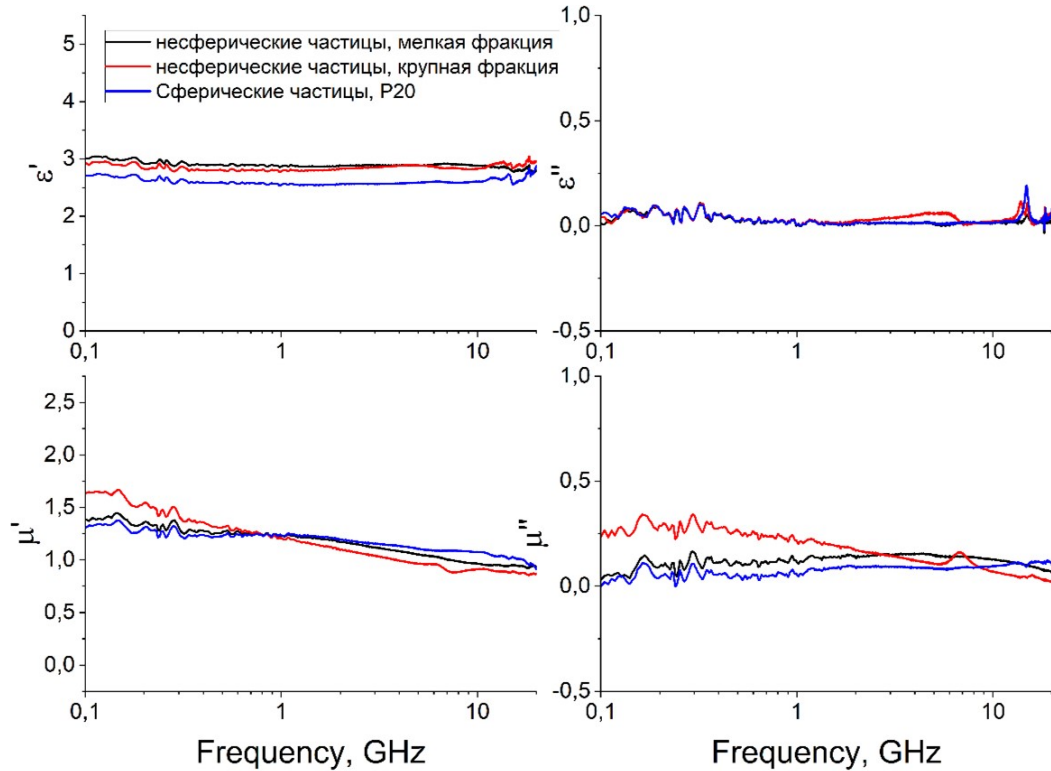


Рисунок 6 – Распределение двух фракций несферических частиц по форме (вытянутости)

Частотная дисперсия действительной части диэлектрической проницаемости ε' в исследуемом диапазоне частот отсутствует. Значения ε' для композитов с несферическими частицами превышают значения для композитов с частицами P-20. Различие в значении величины ε' композитов на основе аморфных сплавов составляет менее 3 %, поскольку частицы не отличаются по форме. По причине низкой концентрации включений электропроводность в исследованных композитах отсутствует. Значения μ' для карбонильного железа согласуются с ранее полученными данными [6].

Оценка значения диэлектрической проницаемости, аппроксимация включений эллипсоидами и параллелепипедами

Для оценки диэлектрической проницаемости композитов (ε_{eff}) использовали формулу (Формула 1), где ε_{eff} - значение ε' композита, ε_e - значение ε' матрицы, в данном случае это парафин, и $\varepsilon = 2$, ε_i - диэлектрическая проницаемость включений, в нашем случае – металлические включения и $\varepsilon_i = \infty$, f - объемная концентрация включений, диапазон от 5 до 25 %, N_i - коэффициенты деполяризации включений. Формула позволяет рассчитать значения ε' в композитах при малых концентрациях включений, когда взаимодействием между ними можно пренебречь [7].

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_e + (f/3) \sum_i \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_e)\varepsilon_e}{\varepsilon_e + N_i(\varepsilon_i - \varepsilon_e)} \quad (1)$$

Коэффициенты деполяризации несферических включений рассчитывали двумя способами – в первом случае частицы аппроксимировали эллипсоидами, значения N_i , для которых выводятся аналитически [8]. Во втором случае включения аппроксимировали параллелепипедами. Для параллелепипедов N_i не вычисляются аналитически, но могут быть рассчитаны приближенно, численными методами, исходя из связи полного магнитного момента образца с приложенным магнитным полем [9]. Так, один из коэффициентов деполяризации вычисляли по формуле 2 [9], где a, b, c – длины сторон параллелепипеда. Остальные коэффициенты вычисляли из соображений о том, что наибольший вклад в поляризуемость частицы даёт наименьший из коэффициентов деполяризации и сумма $N_i = 1$.

$$N^{-1} = 1 + \frac{3c}{4a} \left(1 + \frac{a}{b}\right) \quad (2)$$

При расчёте для сферических частиц $N_i = 1/3$ и при концентрации включений в парафиновой матрице 5 % следует ожидать значение эффективной диэлектрической проницаемости композита 2.5-2.6. Данная оценка полностью совпадает с экспериментальными данными.

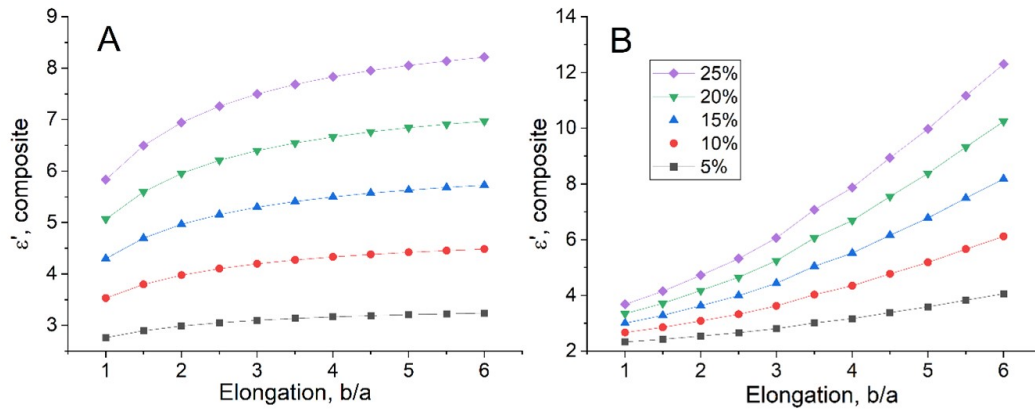


Рисунок 7 – Рассчитанные значения ϵ' композита для несферических включений при разной концентрации и вытянутости частиц в композите. А – аппроксимация частиц параллелепипедами, Б – аппроксимация частиц эллипсоидами

При расчёте ϵ' композитов для несферических частиц (Рис. 7) можно заключить, что для композитов с более вытянутыми частицами следует ожидать большее значение ϵ' . При концентрации наполнителя 5 % и аппроксимации включений параллелепипедами формула смешения предсказывает значение $\epsilon' = 3 \pm 0,2$ в зависимости от вытянутости включений в композите. При аппроксимации включений эллипсоидами диапазон значений ϵ' немного шире: $3,1 \pm 0,7$ в зависимости от вытянутости частиц. При больших концентрациях результаты расчёта, полученные при помощи различных подходов к определению коэффициентов деполяризации, начинают расходиться. Вероятнее всего, это связано с ограничениями использованной формулы смешения – она не учитывает взаимодействие включений между собой.

При сравнении с экспериментальными данными (Рис. 6) (при 5 % наполнении получили $\epsilon' = 3,0$ для несферических частиц) оба метода аппроксимации с учётом погрешностей дают количественное согласие с экспериментом. Величина диэлектрической проницаемости, рассчитанная при описании частиц параллелепипедами, оказалось ближе к измеренному значению, чем при описании частиц эллипсоидами.

Заключение

Исследованы три типа порошковых материалов, отличающиеся размером и формой частиц. Проведено сравнение результатов гранулометрического анализа, проведённого с использованием лазерной дифракции и обработки массива изображений электронной микроскопии. Показано, что статистическая обработка изображений электронной микроскопии позволяет получать корректную информацию о распределении частиц по средним размерам. Данная техника имеет два преимущества перед методикой, основанной на лазерной дифракции. При исследовании электронной микроскопией нет необходимости проводить дезагрегацию частиц, поскольку разрешение микроскопа позволяет зафиксировать границы каждой частицы. Обнаружено, что для порошка карбонильного железа метод лазерной дифракции завышает средний размер частиц на 1 мкм. Также электронная микроскопия позволяет оценивать форму частиц.

Измеренная комплексная диэлектрическая проницаемость композитов, наполненных исследованными порошками, зависит от формы частиц. Аппроксимация несферических частиц эллипсоидами и параллелепипедами для расчёта коэффициентов деполяризации позволяет оценивать значения ϵ' композитов при низких концентрациях с высокой точностью.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 21-19-00138, <https://rscf.ru/project/21-19-00138/>.

Список литературы

- [1] Osipov, A.V., Rozanov, K.N., Simonov, N.A., Starostenko, S.N. Reconstruction of intrinsic parameters of a composite from the measured frequency dependence of permeability. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002, 14, 9507.
- [2] Rozanov, K.N., Osipov, A.V., Petrov, D.A., Starostenko, S.N., Yelsukov, E.P. The effect of shape distribution of inclusions on the frequency dependence of permeability in composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009, 321, 738-41.
- [3] Hegel, C., Jones, C., Cabrera, F., Yañez, M.a., Bucalá, V. Particle size characterization: Comparison of laser diffraction (LD) and scanning electron microscopy (SEM). *Acta Microscopica*. 2014, 23, 11-7.
- [4] Grubbs, J., Tsaknopoulos, K., Massar, C., Young, B., O'Connell, A., Walde, C., et al. Comparison of laser diffraction and image analysis techniques for particle size-shape characterization in additive manufacturing applications. *Powder Technology*. 2021, 391, 20-33.
- [5] Старостенко С.Н., Петров Д.А., Ширяев А.О. Влияние температуры на СВЧ магнитный спектр композита с порошком гадолиния. *Современная электродинамика*. 2022, 2, 23-31.
- [6] Maklakov, S.S., Lagarkov, A.N., Maklakov, S.A., Adamovich, Y.A., Petrov, D.A., Rozanov, K.N., et al. Corrosion-resistive magnetic powder Fe@SiO₂ for microwave applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, 706, 267-73.
- [7] Landau, L.D., Bell, J.S., Kearsley, M.J., Pitaevskii, L.P., Lifshitz, E.M., Sykes, J.B. *Electrodynamics of Continuous Media*, Elsevier Science, 2013.
- [8] Sihvola, A.H., Engineers, I.o.E. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*, Institution of Electrical Engineers, 1999.
- [9] Prozorov, R., Kogan, V.G. Effective Demagnetizing Factors of Diamagnetic Samples of Various Shapes. *Physical Review Applied*. 2018, 10, 014030.

STUDYING THE SHAPE OF A FILLER OF A COMPOSITE MATERIAL DURING GRANULOMETRIC ANALYSIS, TO EVALUATE THE PERMITTIVITY VALUE

Dolmatov A.V.^{1,2*}, Maklakov S.S.¹, Garanov V.A.¹, Belyaikov I.N.¹, Petrov D.A.¹, Shiryayev A.O.¹, Osipov A.V.¹, Starostenko S.N.¹

¹ Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics of RAS, Moscow, Russia

² Moscow institutes of physics and technology, Moscow region, Russia

* dolmatov.av@phystech.edu

Abstract

It is shown that despite the well-established practice in the powder materials industry to apply the laser diffraction method for granulometric analysis of particles, the results obtained in this way may turn out to be inaccurate. Using three model powders differing in particle shape and size, it was shown that insufficient desaggregation using the laser diffraction method overestimates the average particle size by more than 30 % of the true value, which was obtained using electron microscopy. It is also shown that the estimated values of the permittivity, taking into account the nonsphericity of the powder particles, determined on the basis of electron microscopy data, coincide with the experimentally measured values of the permittivity of composites, where the studied powders serve as a filler. This indicates the need for a detailed analysis of the permittivity of composite materials of a statistical analysis of the electron microscopy data of inclusion particles.

Key words: permittivity, mixing formulas, electron microscopy, depolarization coefficients, functional materials