

з дисоціацією сполук при випаровуванні у міжвузлових атомів свинцю в локальних областях квазірівноважних умовах і накопленням конденсату.

Таблиця 1 – Константи рівноваги квазіхімічних реакцій $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$

Константи	K_0	ΔH , еВ
$K_{PbX}(T_e), \text{Па}^{3/2}$	$1,44 \cdot 10^{18}$	3,53
$K'_{Pb,V}(T_s), \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1}$	$5,53 \cdot 10^{30}$	-1,05
$K_a(T_s), \text{см}^{-3}$	$6,54 \cdot 10^{20}$	0,16

1. М.А.Кривоглаз, А.И.Карасевский. О возможности существования равновесной дисперсной фазы, содержащей металлические частицы // ЖЭТФ, 63 (2). 1972. – С. 670-683. 2. М.А.Кривоглаз. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. – К.: Наукова думка; 1984. 3. A.Lopez-Otero. The use of a phase diagram as a guide for the growth of PbTe films // Appl. Phys. Lett. 26 (8). 1975. – P.470-472. 4. Д.М.Фреик, М.А.Галуцук, Л.И.Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: Вища школа, 1988. 5. A.Lopez-Otero, L.D.Naas. High mobility of as-grown PbTe films prepared by the hot-wall technique // Thin Solid Film, 23 (1). 1974. – P.1-6. 6. В.В.Прокопів. Виділення фаз компонентів при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами // Вісник Прикарпатського університету, Математика. Фізика. Хімія, 2. 1999. – С. 41-49. 7. Б.М.Рувинський, Д.М.Фреик, М.А.Рувинський. Кристаллохимия собственных дефектов в плёнках

халькогенидов свинца с учетом механических напряжений и рода подложек // Фізика і хімія твердого тіла, 1 (2). 2000. – С. 185-193. 8. В.П.Зломанов, А.В.Новоселова. Р-Т-х – диаграммы состояния системы металл-халькоген. – М.: Наука, 1987. 9. В.П.Зломанов. Р-Т-х – диаграммы двухкомпонентных систем. – М.: МГУ, 1980. 10. А.М.Гаськов, В.П.Зломанов, А.В.Новоселова. Область гомогенности теллурида свинца // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 15 (8). 1979. – С. 1476-1478. 11. Ф.Крэггер. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. 12. В.Ф.Мастеров, С.И.Бондаревский, Ф.С.Насрединов, Н.П.Серегин, П.П.Серегин. Антиструктурные дефекты в полупроводниках типа PbTe // ФТП, 33(7). 1999. – С.772-773. 13. Б.М. Рувінський, Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, М.О. Галуцук. Уворення металічної фази при синтезі плівок халькогенідів свинцю нерівноважними методами // Фізика і хімія твердого тіла, 2 (1). 2001. – С. 153-159.

УДК 62-492.2

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК ПОРОШКОПОДІБНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Голдак А., 2006

Національний університет „Львівська політехніка”

Розглянута проблема методології визначення процентного розподілу розмірів частинок порошкоподібних матеріалів та наводиться порівняльна характеристика пропонуваніх методів

На даний час не втратила актуальності проблема вимірювання параметрів матеріалів у порошкоподібному стані, зокрема, матеріалів порошкової металургії, цементів та матеріалів, що використовуються для виготовлення різноманітних будівельних сумішей та розчинів, сировини для лаків та фарб, подрібненого кам'яного вугілля, що використовується як сировина для теплових

електростанцій тощо.

Так, наприклад, розміри гранул цементного порошку визначають якість самого цементу [1], а саме:

18–26 мкм – для звичайного цементу „Портланд”;

12–18 мкм – для швидкотвердіючих цементів;

9–10 мкм – для дуже швидкотвердіючих

цементів;

2,5; 3,1; 5,2; 8,0 мкм – для високоякісних або мікроцементів.

До параметрів, які необхідно вимірювати, відносяться розміри гранул порошкоподібних матеріалів, їх діелектрична та магнітна проникність. У переважній більшості випадків, коли мова йде про гранулометрію, мають на увазі власне вимірювання розмірів гранул, і значно рідше вимірювання інших параметрів порошоків.

Над визначенням параметрів порошкоподібних матеріалів працюють вже давно, та переважно всі публікації, присвячені цьому питанню, стосуються вимірювання розмірів гранул порошкоподібних матеріалів. Під визначенням розмірів гранул порошкоподібного матеріалу розуміють знаходження $\omega(\phi)$ – функції густини ймовірності випадкової величини ϕ – діаметру частинки. Ця функція є вичерпною статистичною характеристикою дисперсного складу порошку.

Задача знаходження $\omega(\phi)$ може розв'язуватися різними методами, наведемо переваги та недоліки основних з них:

Методи, які пов'язані з застосуванням різноманітних сит, є найдавнішими, адже сита використовувалися ще з доісторичних часів. За допомогою сит вимірюють частинки розмірами від 5 мкм до 10 см [2].

Незважаючи на свою простоту та поширеність, ці методи мають кілька значних недоліків. Частинки розподіляються лише за двома вимірами, тобто дві циліндроподібні частинки однакових діаметрів, але різної довжини можуть бути класифіковані, як частинки однакових розмірів. Крім цього, проходження частинки довільної форми через сито випадковим чином залежить від рухів при пересіванні, від часу пересівання, а також від фізичних властивостей частинок (крихкість, твердість та форма частинок).

Седиментаційні методи ґрунтуються на вимірюванні швидкості осідання частинок в рідині в стані спокою під дією гравітаційної або відцентрової сили. Основою седиментаційних експериментів для визначення розмірів частинок є рівняння Стокса при малих числах Рейнольдса:

$$d_{St} = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot u}{(\rho_s - \rho_l)}}, \quad (1)$$

де d_{St} – діаметр Стокса, що дорівнює еквівалентному діаметру сферичної частинки такої самої густини та швидкості вільного падіння, як і досліджувана частинка, в тій самій рідині в умовах ламінарного потоку. Величини η , u , ρ_s , ρ_l та g – це відповідно в'язкість середовища, в якому знаходяться частинки, ефективна густина частинок, густина

рідини, в якій знаходяться частинки та прискорення руху частинки. Прискорення буде дорівнювати прискоренню вільного падіння у випадку, коли частинки осідають під впливом гравітаційної сили, або $g = \omega^2 \cdot r$ у випадку осідання частинок під впливом відцентрової сили, де ω – кутова швидкість, а r – відстань від осі обертання до частинки. Рівняння (1) чинне для частинок сферичної форми, що повільно осідають в рідині, яка знаходиться в резервуарі безмежних розмірів, та не взаємодіють з іншими силами. Для виконання цих умов експерименти повинні проводитися при низьких концентраціях частинок, а розміри частинок повинні знаходитися в визначених межах.

Для більшості порошкоподібних речовин у водних розчинах розміри частинок, які можна виміряти за допомогою гравітаційно-седиментаційних методів, знаходяться в межах від 0,5 до 100 мкм, та в межах від 0,05 до 5 мкм для методів, в яких використовується відцентрова сила.

Седиментаційні методи широко використовуються вже протягом тривалого часу, але їм притаманні деякі суттєві обмеження. Так, наприклад, складно досягнути виконання умов ламінарного потоку як для дуже великих частинок, швидкості котрих є настільки великими, що ці частинки утворюють турбулентності, так і для дуже малих частинок, яким перешкоджає осідати броунівський рух молекул середовища. Якщо похибка діаметра Стокса не повинна перевищувати 3%, то осідання частинок повинно відбуватися при числах Рейнольдса, менших ніж 0,25 [2].

Крім цього орієнтація несферичних частинок в розчині при низьких числах Рейнольдса є випадковою. Частинки осідають з швидкостями, що можуть змінюватися в широких межах. Із зростанням числа Рейнольдса частинки, що осідають, будуть прагнути поміняти свою орієнтацію так, щоб створити максимальний опір, і отже, будуть осідати з найменшою швидкістю. Таким чином для полідисперсної вибірки несферичних частинок буде мати місце зміщення в розподілі частинок за розмірами в сторону більших розмірів і отриманий розподіл частинок буде мати ширші межі, ніж реальний. Проте всі частинки, що аналізуються такими методами, повинні мати однакову та відому густину, інакше частинки різних розмірів можуть осідати з однаковою швидкістю. Крім цих недоліків слід зазначити також, що при седиментаційному аналізі необхідні додаткові дослідження, такі як піпетковий метод, метод седиментаційного балансу і інші, які є достатньо складними та вимагають тривалого часу для їх проведення.

Кондуктометричні методи ґрунтуються на залежності електропровідності гетерогенних

середовищ від концентрації, ступеня дисперсності та співвідношення між електропровідностями частинок і середовища, в якому вони перебувають [3].

До недоліків цього методу можна віднести неможливість визначення справжньої форми частинок, придатність для визначення лише $\omega(\phi)$, неможливість визначення електричної та магнітної провідності порошкоподібних матеріалів. Крім цього, застосування цих методів ускладнене необхідністю підбору електроліту, провідність якого для досягнення найбільшої зміни опору при проходженні частинки через канал повинна бути в два рази меншою, ніж провідність самих частинок. Ця умова не може бути виконаною у більшості випадків, оскільки опір електроліту повинен бути або надто малим (провідні частинки), або навпаки – дуже великим (діелектричні частинки) [3].

Метод чутливої електричної зони можна вважати різновидом кондуктометричних методів. У цьому методі використовується трубка з отвором, яка занурена в розчин електроліту, що містить невелику концентрацію досліджуваних частинок. Прилад має два електроди: один ззовні, а другий всередині трубки. Отвір в трубці створює так звану „чутливу зону”. Частинки проходять через чутливу зону, коли рідина випомповується з одного боку трубки. Потрапляючи в межі чутливої зони, частинка витісняє звідти таку кількість електроліту, що відповідає її об'єму. Це спричиняє короткотермінову зміну опору в межах отвору. Така зміна опору може бути виміряна як у вигляді імпульсу струму, так і у вигляді імпульсу напруги. Підраховавши кількість таких імпульсів та вимірявши їх амплітуду, можна визначити кількість частинок та об'єм кожної частинки. Кількість імпульсів на протязі вимірювання визначає кількість частинок, а амплітуда цих імпульсів пропорційна об'єму частинки:

$$U = \frac{V \cdot \rho_0 \cdot I \cdot f}{\pi^2 \cdot R^4}, \quad (2)$$

де U – амплітуда імпульсу напруги, V – об'єм частинки, I – струм через отвір, ρ_0 – опір електроліту, f – коефіцієнт форми частинки, R – радіус отвору.

Електричні імпульси, що вимірюються, залежать лише від об'єму частинки, та жодним чином не залежать від розмірів частинки. Похибка вимірювання розмірів звичайно знаходиться в межах 1-2% [6].

Нижня межа вимірювань для цього методу визначається можливістю виділяти корисний сигнал з шумів усіх типів. Одним із джерел завад є електричний шум, створений самим отвором. Отвори, які є меншими за 15 мкм, складно

використовувати для вимірювання розмірів частинок в зв'язку з високим рівнем шумів. Верхня межа вимірювань визначається можливістю однорідно розділити частинки по об'єму резервуара, де проводяться вимірювання. Кожен отвір може бути використаний для вимірювання в межах від 2% до 60% від його номінального діаметру, тобто в межах динамічного діапазону 30:1. В той час, як значення розмірів отворів лежать в межах від 20 до 2000 мкм, загальний діапазон розмірів частинок, що можна виміряти таким методом, лежить в межах від 0,4 мкм до 1200 мкм.

Даний метод є придатним лише для тих частинок, що можуть бути відповідним чином розподілені в розчині електроліту. Верхня межа вимірювань може скласти 500 мкм для піску, та лише 75 мкм для карбиду вольфраму через різницю в їх густинах. Для досягнення зваженого стану деяких великих частинок може виникнути потреба додавання в розчин загущувача, наприклад, гліцеролу чи сахарози для збільшення в'язкості розчинника.

Мікроскопічні методи передбачають отримання зображення частинок, його обробку та аналіз. Отримання зображення може бути здійснене шляхом оптичної мікроскопії (ОМ) або електронної мікроскопії (ЕМ). Залежно від енергії електронів та способу опрацювання інформації ЕМ може бути розділена на просвічуючу та скануючу. Одним з сучасних ЕМ методів, що використовується для дослідження частинок, є метод растрової просвічуючої електронної мікроскопії з контрастом атомного числа (РПЕМ з Z-контрастом). У цьому методі для сканування досліджуваного зразка використовується малий чутливий елемент ($\sim 2\text{Å}$) [2]. Розсіяна інтенсивність випромінювача є пропорційною квадрату атомного числа досліджуваного елемента. Цьому методу притаманна висока роздільна здатність. Використовуючи цей метод можна отримати інформацію про розташування атомів та хемічний склад зразків.

Для отримання зображення за допомогою ОМ може використовуватися як розсіяне випромінювання, так і випромінювання, що пройшло крізь досліджуваний зразок. Зокрема для отримання зображення маленьких частинок можуть бути використані електронні мікроскопи, принцип дії яких ґрунтується на використанні випромінювання, що пройшло крізь зразок. На практиці нижньою межею вимірювань для традиційної ОМ є приблизно 3 мкм. З розвитком близькозонної оптичної мікроскопії, в якій оптоволоконний зонд розташовується настільки близько до зразка, що світло взаємодіє із зразком до того, як дифракційні ефекти знизять роздільну

здатність, вдалося досягнути субмікронних меж вимірювання.

Традиційно зображення, отримані цими методами, фіксуються на фотопрозірці. Останнім часом завдяки розвитку комп'ютерної техніки зображення можуть бути представлені в цифровому вигляді та згодом опрацьовані за допомогою відповідного програмного забезпечення.

Основною перевагою мікроскопічних методів вимірювань стосовно інших методів вимірювань є те, що вони надають детальну інформацію про розміри, форму, структуру поверхні та деякі оптичні властивості окремих частинок в широкому діапазоні розмірів. Основним недоліком цих методів є те, що кількість частинок, властивості яких можна досліджувати одночасно, є обмеженою. Тому завдання адекватного опису статистичного розподілу полідисперсного зразка є складним.

У цілому мікроскопічні методи здатні давати точну та вичерпну інформацію про розміри та форму частинок, але визначення інших властивостей, таких як діелектрична та магнітна проникність, цими методами є неможливим.

Хроматографічні методи призначені для дослідження сумішей та ґрунтується на розподілі компонентів цих сумішей між двома фазами – нерухомою та рухомою (елюент), що протікає крізь нерухому. При взаємодії з нерухомою фазою частинки суміші розподіляються у просторі відповідно до їх фізичних або хемічних властивостей, що так чи інакше пов'язані з їх розмірами[4]. Розподілені частинки детектуються згодом за допомогою різноманітних методів. В загальному хроматографічні методи можна розділити на ексклюзійну хроматографію (ЕХ) і гідродинамічну хроматографію (ГДХ).

ЕХ відома також як гель-проникаюча хроматографія (ГПХ). В цьому методі як нерухома фаза використовується стовпець, заповнений кульками гелю однорідної мікропористості. Частинки, що переносяться рухомою фазою, проходячи по стовпцю, розділяються в залежності від їх розмірів. Більші частинки досягають дна першими, оскільки є завеликими, щоб потрапити в мікропори, та переміщуються між кульками гелю. Менші частинки затримуються гелем залежно від об'єму пор, в які частинки можуть потрапити. Чим менші розміри рухомих частинок, тим в більший об'єм пор ці частинки здатні потрапити і тим довша затримка.

Для калібрування ЕХ застосовуються стандартні матеріали, розміри котрих відомі, а детектуюча схема повинна бути виконана таким чином, щоб вимірювальний сигнал був пропорційним рухомій масі полімеру. ЕХ є одним з найбільш популярних методів для визначення

молекулярної ваги макромолекул. Обмеження діапазону вимірювання розмірів частинок для цього методу (0,001 – 0,5 мкм) викликано взаємодією частинок з матеріалом наповнення та їх втратою внаслідок захоплення більших частинок кульками гелю. Ефективність розділення зменшується, коли розміри частинок перевищують мікронні[2].

При проведенні ГДХ частинки розділяються за допомогою гідродинамічної взаємодії з потоком рідини (рухомою фазою). При русі рідини крізь вузький канал швидкість рідини буде меншою біля стінок і більшою по центру каналу. Більші частинки через їх об'єм будуть зосереджені далі від стінок каналу, ніж менші і матимуть більшу швидкість відносно частинок менших розмірів. Практично існує два види ГДХ. В одному з них, де використовується стовпець, заповнений непористими бульбашками, гідродинамічна взаємодія виникає між частинками та криволінійною поверхнею. За допомогою цього виду ГДХ досліджуються частинки субмікронних розмірів (0,03–2 мкм). В іншому виді ГДХ як хроматографічний шлях використовується довгий капіляр. Гідродинамічна взаємодія виникає між стінками капіляра та частинками.

Хроматографічні методи є більш придатними для лабораторних умов, ніж до умов виробництва. Крім цього, не слід забувати також про проблему хемічної нейтральності середовища відносно частинок, а також про те, що хроматографічними методами неможливо визначити електричну та магнітну проникність частинок.

Значна частина згаданих вище методів ґрунтується на використанні розчинів, але в деяких випадках необхідно, щоб класифікація частинок здійснювалась в природному середовищі (без використання розчинників), де динамічні процеси (агломерація, флокуляція та ін.) можуть відбуватися значно швидше. В інших випадках розбавлення є неприпустимим, оскільки воно здатне змінити саму систему. Так як звукові хвилі проходять через скупчення частинок, то акустичні методи також можуть використовуватися для дослідження розмірів частинок при їх концентрації до 60% об'єму[2].

Одним з різновидів акустичних методів є акустична спектроскопія. За допомогою цього методу можна визначити розміри частинок в межах 0,01–1000 мкм.

Метод ґрунтується на вимірюванні частотної залежності загасання звукових хвиль у діапазоні частот 1–150 МГц. Передача коливань крізь середовище з концентрованою суспензією здійснюється за допомогою ультразвукового перетворювача, інший ультразвуковий перетворювач приймає послаблені звукові хвилі.

Послаблення звукових хвиль зумовлене частинками, які для звукових хвиль є порушенням неперервності середовища, та може бути розділене на наступні типи: захоплення енергії звукової хвилі, що спостерігається, коли розміри частинок є значно меншими за довжину хвиль, резонанс – коли розміри частинок є співмірними з довжиною хвиль, та розсіяння – коли розміри частинок значно перевищують довжину хвиль.

Іншим різновидом акустичних методів є електроакустичний спектральний аналіз (ЕСА). На відміну від акустичної спектроскопії в ЕСА звукові хвилі генеруються внаслідок дії електричного поля високої частоти на колоїдну суспензію, що переміщує заряджені частинки. Вимірюючи амплітуди та фазові зсуви акустичних хвиль на різних частотах (типово від 1МГц до 10МГц), можна визначити динамічну рухомість частинки. У свою чергу, з динамічної рухливості частинок можна визначити дзета-потенціал частинок та розподіл частинок за розмірами, вважаючи при цьому, що дзета-потенціал усіх частинок є однаковим, а їх розподіл за розмірами підпорядковується відомому аналітичному співвідношенню.

Основними обмеженнями цього методу є те, що частинки повинні бути заряджені, їх густина повинна суттєво відрізнятися від густини середовища, в якому вони знаходяться, та бути достатньо малими, щоб генерувати акустичні хвилі під впливом зовнішнього електромагнітного поля. Акустичні методи є непридатними для визначення інших властивостей порошків.

Основним недоліком акустичних методів є необхідність знати механічні, термодинамічні та кінетичні властивості системи, що досліджується, з похибкою, меншою за 5%. До цих параметрів відносяться густина, коефіцієнт поглинання звуку, коефіцієнт теплового розширення, теплопровідність, теплоємність та ін. Зміни хоча б одного з цих параметрів можуть призвести до значних змін у результаті вимірювань.

Таким чином, можна зробити висновок, що акустичні методи хоча і є цілком придатними для вимірювання розмірів частинок, але в багатьох випадках використовувати їх недоцільно з огляду на їх складність.

Оптичні методи ґрунтуються на визначенні характеристик порошкоподібних матеріалів шляхом вимірювання параметрів світла, розсіяного частинками, з яких складається порошок. При цьому теоретичною основою для визначення функції $\omega(\phi)$ розподілу розмірів частинок в першому наближенні є теорія Мі. Її використання стало можливим, якщо припустити, що відбувається однократне розсіяння. Тобто кожна частинка розсіює світло незалежно від інших. При цьому ми дотримуємося припущень,

наведених, зокрема, в [5,6].

Для здійснення вимірювань параметрів порошкоподібних матеріалів за допомогою оптичних методів, які ґрунтуються на ефектах розсіяння світла, необхідно, щоб частинки досліджуваного порошку знаходилися в зваженому стані. Цього можна досягнути двома шляхами: розташуванням гранул в хімічно нейтральному та оптично прозорому середовищі, густина якого приблизно рівна густині матеріалу частинок, або створенням газового потоку, в якому частинки знаходяться у зваженому стані. Перший варіант є більш прийнятним, оскільки було зроблено припущення про те, що в цьому випадку має місце лише однократне розсіяння світла. Слід зазначити, що підбір такого хімічно нейтрального та оптично прозорого середовища в загальному випадку є непростюю задачею та потребує додаткових досліджень.

Для визначення $\omega(\phi)$ достатньо виміряти та опрацювати лише кутовий розподіл інтенсивності розсіяного світла, в той час, як для визначення діелектричної та магнітної проникності необхідно виміряти всі параметри вектора Стокса [5,6,7].

З усіх вище наведених методів для вимірювання розмірів частинок, їх діелектричної та магнітної проникності, найбільш ефективними можна вважати оптичні методи.

Враховуючи швидкі темпи розвитку комп'ютерної техніки та постійне покращення існуючої елементної бази як в напрямку підвищення її робочої частоти, так і напрямку її мініатюаризації, можна прогнозувати підвищення інтересу до частинок малих розмірів та їх фізичних властивостей власне в області високих частот. В зв'язку з цим, можна стверджувати, що задача вимірювання діелектричної та магнітної проникності поряд з вимірюванням розмірів гранул порошку є перспективною та потрібною.

1. <http://www.uni-weimar.de/Bauing/aufber/Literatur/Stark-Mueller-Durban03.pdf>.
2. Renliang Xu: *Particle Characterization: Light Scattering Methods*. – Kluwer Academic Publishers, 2002.
3. Мяздріков О. *Электрические способы объемной гранулометрии*. – М.: Энергия, 1968.
4. <http://www.chemport.ru/>.
5. Leung Tsang, Jin Au Kong, Kung-Hau Ding. *Scattering of Electromagnetic Waves: Theories and Applications*, Copyright 2000 John Wiley & Sons, Inc. ISBNs: 0-471-38799-1, (Hardback); 0-471-22428-6 (Electronic).
6. Michael I., Mishchenko Larry D., Travis Andrew A. *Lacis. Scattering, Absorption, and emission of Light by Small Particles Revised electronic edition*. – Goddard Institute for Space Studies, New York, 2004.
7. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. – М.: Мир, 1986.