

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая

**МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ
ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Утверждено Редакционным
советом университета
в качестве учебного пособия

Москва
2012

УДК 54.07

ББК 24.6
Г12

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор Химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

В. Н. Матвеев

Доктор технических наук, профессор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Н. А. Макаров

Гаврилова Н. Н.

Г12 Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 52 с.
ISBN 978-5-7237-1055-9

Рассмотрены различные формы частиц и параметры, которыми можно охарактеризовать их размер. Приведены наиболее часто используемые уравнения статистических распределений, используемых для описания дисперсного состава. Кратко рассмотрены основы оптической, электронной и зондовой микроскопии. Отмечены особенности пробоподготовки при исследовании дисперсных материалов, указаны возможности и ограничения данных методов. Рассмотрен алгоритм проведения дисперсионного анализа по микрофотографиям, включающий описание программы обработки изображения Image Tool, расчет и построение кривых распределения, а также определение параметров статистических распределений.

Предназначается для студентов, аспирантов, научных сотрудников, занимающихся определением размеров элементов дисперсной фазы в таких дисперсных системах, как порошки, золи, суспензии, эмульсии и др.

УДК 54.07
ББК 24,6

ISBN 978-5-7237-1055-9

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Характеристики дисперсных материалов.....	4
2. Функции распределения и их графическое представление.....	12
3. Статистические распределения, используемые для описания дисперс- ного состава.....	15
4. Оптическая микроскопия.....	17
5. Электронная микроскопия.....	22
5.1. Просвечивающая электронная микроскопия.....	23
5.2. Сканирующая электронная микроскопия.....	28
6. Сканирующая зондовая микроскопия.....	31
6.1. Сканирующая туннельная микроскопия.....	33
6.2. Атомно-силовая микроскопия.....	33
7. Проведение дисперсионного анализа по микрофотографиям	35
8. Пример расчета и построения кривых распределения.....	39
9. Пример расчета параметров статистических распределений.....	46
Заключение.....	51
Библиографический список.....	51

ВВЕДЕНИЕ

В химической технологии широко применяются различные дисперсные системы: высокодисперсные порошки, суспензии, золи, эмульсии и др. Определение размеров и формы частиц дисперсных систем (в общем случае – элементов дисперсной фазы) имеет первостепенное значение, поскольку именно эти параметры определяют многие свойства, а следовательно, и области применения данных систем.

Методы проведения дисперсионного анализа очень разнообразны и в свою очередь подразделяются на прямые, с помощью которых происходит определение непосредственно размера частиц, и косвенные, которые позволяют измерить какой-либо параметр, зависящий от размера частиц.

К прямым методам относят ситовой анализ и микроскопию, к косвенным – седиментацию, измерение коэффициента диффузии (светорассеяние), турбидиметрию и т.д.

В лабораторной практике широкое распространение получили микроскопические методы исследования. Большое разнообразие современных типов микроскопов позволяет не только с высокой точностью определять размеры частиц, описать их морфологию, но также и исследовать их структуру и строение. Немаловажным достоинством данных методов является возможность наблюдения за объектом измерений.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Важнейшими характеристиками многих дисперсных систем (особенно дисперсных систем с жидкой и газообразной дисперсионными средами) являются размер и форма элементов дисперсной фазы (частиц), так как большая часть других свойств таких систем зависит именно от этих параметров. Определение этих параметров и есть цель дисперсионного анализа. Реальные дисперсные системы, как правило, полидисперсны и могут содержать частицы, минимальный и максимальный размер которых отличается на несколько порядков. Для таких систем определение некоторого среднего размера частиц считается недостаточным и для более полного описания конкретной системы необходимо установить распределение частиц по размерам, что также входит в задачу дисперсионного анализа.

Прежде чем приступить к определению размеров частиц, необходимо установить их форму. В простейшем случае частицы могут быть представлены сферической формой, однако высокодисперсные порошки и золи со сферическими частицами встречаются достаточно редко. Не часто можно встретить и частицы правильной геометрической формы: цилиндр, куб, параллелепипед и др. Как правило, преобладают частицы неправильной формы. На рис. 1 в качестве примера, иллюстрирующего разнообразие форм частиц, представлены микрофотографии частиц золь различных соединений.

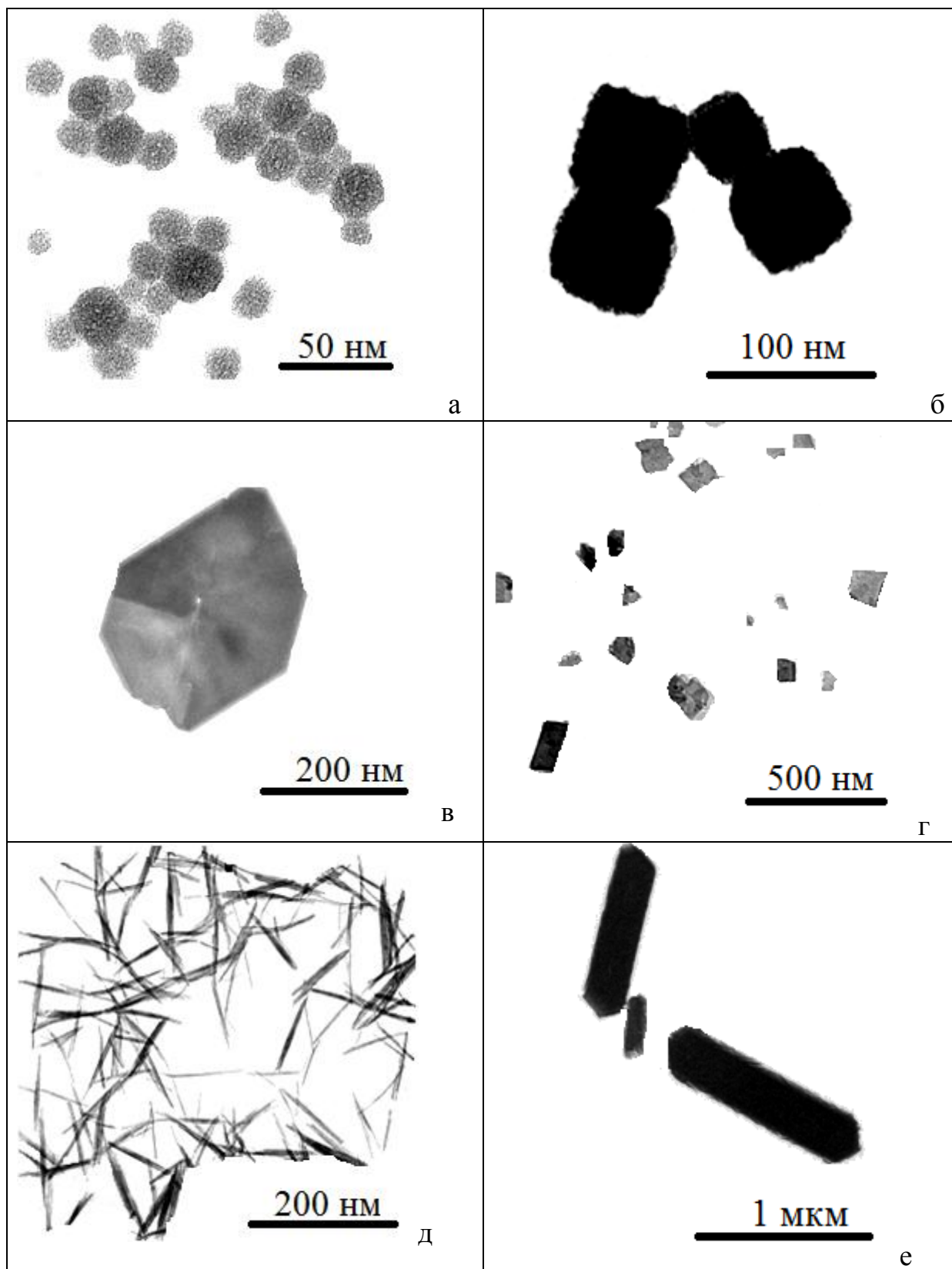


Рис. 1. Микрофотографии частиц золы: SiO_2 (а), Co_2O_3 (б), CuO (в), AlOOH (г), LaOOH (д), $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (е)

Для численной характеристики формы частиц обычно используют такие параметры, как фактор формы, коэффициент несферичности или коэффициент шарообразности.

Разнообразие форм частиц обусловлено как условиями и способом их получения (диспергирование, конденсация), так и оборудованием, используемым для измельчения уже готовых материалов.

По форме частицы принято разбивать на три класса, исходя из размеров по трем измерениям:

- изометрические частицы, у которых все три размера примерно одинаковы (сфера, правильные многогранники);
- пластины – частицы, у которых два размера преобладают над третьим (осколки, чешуйки, пленки);
- волокна – частицы, у которых преобладает один размер (нити, иглы, стержни).

Под размером частицы обычно понимают ее диаметр. С помощью этой величины однозначно можно охарактеризовать лишь частицы, имеющие сферическую форму. В случае, когда частица имеет неправильную форму, вводят понятие эквивалентного диаметра.

В простейшем случае, когда можно измерить все три линейных размера (см. рис. 2): длину l , ширину b и высоту h , эквивалентный диаметр $\bar{d}$ рассчитывается как среднее арифметическое из них:

$$\bar{d} = \frac{(l+b+h)}{3}. \quad (1)$$

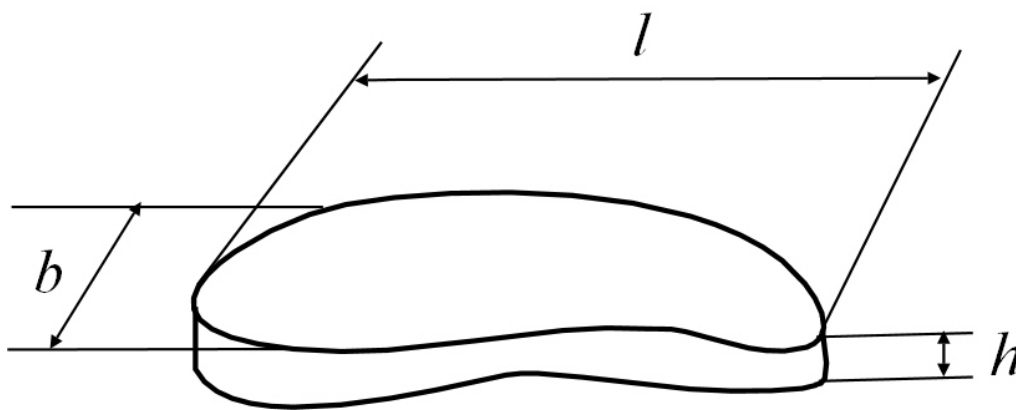


Рис. 2. Основные линейные размеры частицы

Поскольку измерение высоты частицы обычно сопровождается значительными экспериментальными трудностями, то чаще всего эквивалентный диаметр определяют с использованием длины и ширины частицы:

$$\bar{d} = \frac{(l+b)}{2}. \quad (2)$$

Иногда прибегают к следующему приему – реальную частицу заменяют на эквивалентную (по какому-либо параметру – объему, поверхности и т.д.) ей

частицу правильной геометрической формы.

Одним из вариантов определения эквивалентного диаметра частиц является использование среднего проектированного диаметра, который представляет собой диаметр круга, площадь которого равна площади изображения проекции частицы. Так как площадь проекции сферической частицы равна:

$$S_{\pi} = \frac{\pi d^2}{4}, \quad (3)$$

то средний проектированный диаметр рассчитывается как:

$$d_{\pi} = \sqrt{\frac{4S_{\pi}}{\pi}}. \quad (4)$$

Еще одним распространенным способом считается определение статистического диаметра, который, как правило, принимается за статистическую длину хорд. На рис. 3 представлены возможные варианты измерения статистической длины хорд [1].

Статистическая длина хорд может быть измерена:

- как длина проекции изображения частицы на прямую в заданном направлении d_F , измеряемая как расстояние между касательными к контуру изображения, проведенными параллельно выбранному направлению, и называемая средним диаметром Фере (рис. 3, а);
- длина хорды в заданном направлении d_M , делящая площадь проекции частицы на две равные части (диаметр Мартина) (рис. 3, б);
- наибольшая длина хорды в заданном направлении $d_{\text{макс}}$ (рис 3, в);
- сопоставление изображения частицы с кругом, площадь которого примерно одинакова с площадью изображения частицы $d_{\text{ч}} = d_{\text{кр}}$ (рис 3, г).

Использование статистического диаметра применяется только при измерении большого числа частиц при их случайном расположении и ориентации.

Как правило, результаты анализа размеров частиц, полученные с помощью микроскопии, выражаются численным распределением частиц по размерам. Для морфологического описания частиц неправильной формы бывает вполне достаточно охарактеризовать частицы с помощью формфактора (отношение длины к ширине).

Однако для технологических расчетов или проектирования оборудования необходимо установить массовое распределение частиц по размерам. Для проведения такого расчета необходимо знание объема частицы и плотности. В случае, если частица имеет правильную геометрическую форму, расчет ее объема не вызывает существенных затруднений. Если же частица имеет неправильную форму, то расчет объема значительно усложняется.

В числовом выражении форму частиц обычно характеризуют с помощью различных коэффициентов, учитывающих степень неправильности формы.

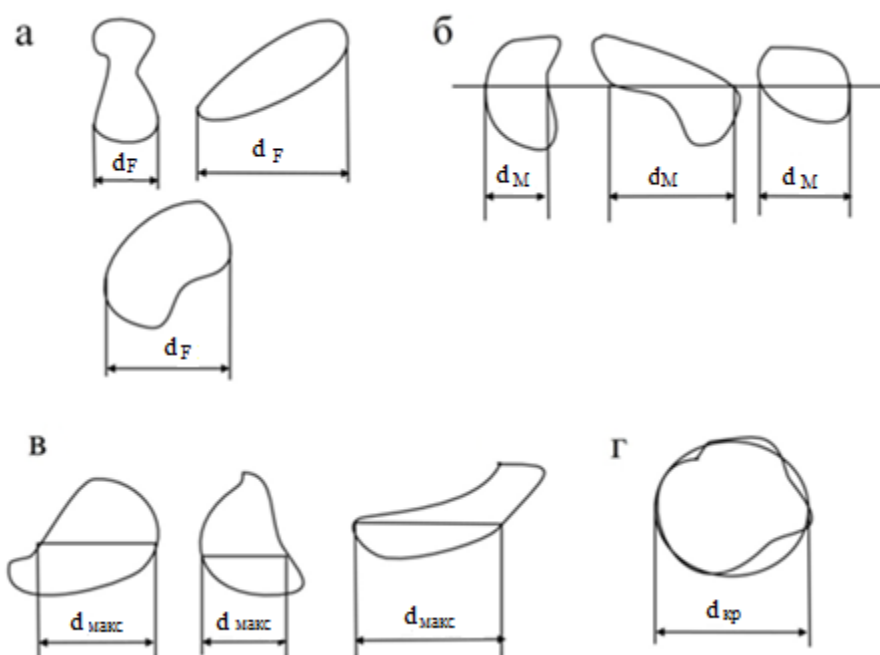


Рис. 3. Виды статистических хорд [1]

Чаще всего из таких коэффициентов используется объемный коэффициент формы частиц – a_v . Данный коэффициент определяется по уравнению:

$$a_v = \frac{0,455c}{\sqrt{a'}}, \quad (5)$$

где c – отношение толщины частицы к ее проектированному диаметру, a' – отношение длины частицы к ее проектированному диаметру.

В табл. 1 приведены значения коэффициента a_v для частиц наиболее распространенных форм.

Таблица 1

Значение a_v для некоторых форм частиц [1]

Форма частиц	Размеры частиц			a_v
	проектированный диаметр, у.е.	толщина (с), у.е.	длина (а), у.е.	
Шар	1,0	1,0	1,0	0,455
Куб	1,3	1,0	1,7	0,303
Пластина	1,9	1,0	2,0	0,231
Осколок	2,0	1,0	3,0	0,183
Чешуйка	3,0	0,8	4,0	0,104
	8,0	0,8	10,0	0,040
Игла	1,5	1,0	3,0	0,212
	4,0	1,0	8,0	0,079
Волокно	2,5	1,0	5,0	0,127
	2,5	1,0	50,0	0,013

Данные значения позволяют рассчитать объем частицы неправильной формы:

$$V = a_v d_{np}^3. \quad (6)$$

Коэффициент формы a_v позволяет рассчитать объем частицы, а следовательно, и вычислить массу частицы по уравнению:

$$m = V \cdot \rho, \quad (7)$$

где ρ – плотность частиц.

Еще одним параметром, используемым для характеристики несимметричности частиц, является коэффициент шарообразности. Данный коэффициент рассчитывается как отношение толщины частицы к ее проектированному диаметру. Значения коэффициента шарообразности для различных форм частиц приведены в табл. 2. Данный коэффициент также используется для расчетов объема и массы частиц.

Таблица 2

Приближенные значения коэффициента шарообразности для некоторых форм частиц [1]

Форма частиц	Относительные размеры		Коэффициент шарообразности	Примеры порошков, частицы которых имеют данную форму
	толщина	проект. диаметр		
Шар	1	1	1	ПВХ, крахмал, парафин, Zn, CeO_2
Куб	1	1,2–1,3	0,834–0,769	Органические красители, мука, ZrO_2 , CdO
Пластинка	1	1,9–2,0	0,527–0,500	Кварц, SiC, W, Fe
Осколок	1	2,0–2,5	0,500–0,400	Канифоль, цемент, Al_2O_3
Чешуйка	0,6–0,8	3–8	0,270–0,075	Уголь, графит, слюда, стекло
Игла	1	3–8	0,344–0,125	Древесная мука, тальк, H_2MoO_4
Волокно	1	5–50	0,200–0,020	Целлюлоза, асбест

В некоторых случаях используется коэффициент сферичности φ , который рассчитывается как отношение площади поверхности шара S , имеющего объем, одинаковый с объемом данной частицы, к площади поверхности исследуемой частицы S' :

$$\varphi = \frac{S}{S'}. \quad (8)$$

Значения этого коэффициента для некоторых геометрических фигур приведены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты сферичности некоторых геометрических фигур [1]

Геометрические фигуры	ϕ^*	Геометрические фигуры	Φ
Шар	1,000	Призма	
Куб	0,806	(длина/ширина/высота)	
Диск		$a \times a \times 2a$	0,767
(толщина h /радиус r)		$a \times 2a \times 2a$	0,761
$h = r$	0,827	$a \times 2a \times 3a$	0,725
$h = r/3$	0,594	Цилиндр	
$h = r/10$	0,323	(высота h /радиус r)	
$h = r/15$	0,220	$h = 3r$	0,860
		$h = 10r$	0,691
		$h = 20r$	0,580

* ϕ – коэффициент сферичности

Данный коэффициент используется как поправочный при расчете удельной поверхности порошков, а также гидродинамических характеристик аппаратов с кипящим слоем.

В качестве одной из характеристик полидисперсной системы часто применяют средний диаметр частиц системы или ее фракции. Именно средний диаметр используют для оценки удельной поверхности частиц, а также при расчетах параметров технологических процессов и оборудования.

Возможны различные способы усреднения размеров частиц. Вид усреднения зависит от используемого метода дисперсионного анализа, вследствие чего найденные различными методами значения средних размеров частиц могут не совпадать.

Наиболее часто используются следующие виды усреднения размеров частиц в полидисперсных системах [2]:

Среднечисленный диаметр $\bar{d}_n$ соответствует диаметру частиц такой монодисперсной системы, у которой при том же числе частиц одинаковая сумма диаметров, что и в данной дисперсной системе:

$$\bar{d}_n = \sum_i \frac{n_i}{\sum_i n_i} d_i = \sum_i f_{ni} d_i, \quad (9)$$

где n_i – число частиц в i -ой фракции (диаметром d_i); $\sum_i n_i$ – суммарное число частиц в системе; $f_{ni} = n_i / \sum_j n_j$ – численная доля i -ой фракции.

Среднеповерхностный диаметр $\bar{d}_s$ соответствует диаметру частиц в монодисперсной системе, которая имеет такую же суммарную поверхность, что и данная полидисперсная система:

$$\bar{d}_s = \sum_i \frac{n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i^2} d_i = \sum_i f_{si} d_i \quad (10)$$

где $f_{si} = n_i d_i^2 / \sum_i n_i d_i^2$ – поверхностная доля i -ой фракции.

Среднемассовый (или среднеобъемный) диаметр d_w соответствует диаметру частиц в такой монодисперсной системе, в которой суммарная масса (или объем) частиц такие же, как и в данной полидисперсной системе:

$$\bar{d}_w = \sum_i \frac{n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^3} d_i = \sum_i f_{wi} d_i, \quad (11)$$

где $f_{wi} = n_i d_i^3 / \sum_i n_i d_i^3$ – массовая (объемная) доля i -ой фракции.

Среднемассовый диаметр частиц рассчитывают, например, по данным седиментационного анализа. Значения $\bar{d}_w$ могут быть найдены также методами ситового анализа и рассеяния света. Среднеповерхностный диаметр $\bar{d}_s$ определяют, изучая адсорбцию на частицах дисперсной фазы. Среднечисленный диаметр $\bar{d}_n$, чаще всего, находят методами оптической и электронной микроскопии.

Усредненные размеры частиц $\bar{d}_n$, $\bar{d}_s$ и $\bar{d}_w$ одинаковы лишь для монодисперсных систем, а в полидисперсных системах они различны. При этом всегда $\bar{d}_w > \bar{d}_s > \bar{d}_n$ и чем более полидисперсна система, тем в большей степени различаются их значения. Поэтому степень полидисперсности систем часто характеризуют параметром:

$$P = \frac{\bar{d}_n}{\bar{d}_w}. \quad (12)$$

Очевидно, что для монодисперсных систем $P = 1$, а для полидисперсных систем $P < 1$.

В отсутствии данных о средних размерах частиц, найденных с использованием разных методов усреднения, для характеристики степени полидисперсности исследуемой системы может использоваться коэффициент вариации:

$$K_n = \frac{\sigma}{\bar{d}_n} \times 100\%, \quad (13)$$

где σ – стандартное отклонение, которое характеризует широту распределения частиц по размерам.

Стандартное отклонение может быть определено на основе тех же исходных данных, что и средний размер частиц. Например, стандартное отклонение для среднечисленного диаметра рассчитывается по следующему соотношению:

$$\sigma = \left\{ \sum_i \frac{n_i}{\sum_i n_i} (d_i - \bar{d}_n)^2 \right\}^{1/2} = \left\{ \sum_i f_{ni} (d_i - \bar{d}_n)^2 \right\}^{1/2}. \quad (14)$$

Обычно система рассматривается как монодисперсная, если коэффициент вариации составляет менее 5 % (или, как максимум, 10 %).

2. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ИХ ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ

Помимо наибольшего, наименьшего и среднего размеров частиц более полно полидисперсность материала характеризуется дисперсным (гранулометрическим, зерновым) составом. Данная характеристика позволяет определить не только перечисленные параметры, но и установить процентное содержание частиц с определенным интервалом размеров.

С точки зрения математической статистики, диаметр частиц можно рассматривать как одномерную случайную величину. В этом случае свойства полидисперсного материала описывают функцией распределения числа (массы, площади и пр.) частиц от их размера.

Как правило, процентное содержание отдельных фракций представляют в виде гистограммы – ступенчатого графика зависимости относительного содержания фракций частиц от их размера.

Гистограмму строят в виде диаграммы, состоящей из нескольких прямоугольников (их число соответствует числу фракций), основания которых находятся между значениями диаметра от $d_i - \Delta d_i/2$ до $d_i + \Delta d_i/2$ (рис. 4). Такие гистограммы дают наглядное представление о степени полидисперсности анализируемых систем и содержании в них каждой фракции, поскольку интервалы диаметров во фракциях берутся одинаковыми.

При построении дифференциальных кривых распределения частиц по размерам по оси абсцисс также отсчитываются значения их диаметров, а по оси ординат – отношение процентного содержания частиц в каком-то интервале размеров ΔQ_i к этому интервалу Δd_i , т.е. плотность распределения. Здесь величины интервалов размеров Δd_i могут быть неодинаковыми. Дифференциальную кривую распределения частиц по размерам получают, построив на графике отдельные для каждого интервала от $d_i - \Delta d_i/2$ до $d_i + \Delta d_i/2$ прямоугольники и соединив средние точки их верхних оснований плавной кривой (рис. 5).

Для получения дифференциальной кривой численного распределения по оси ординат откладывают отношения $\Delta Q_{ni}/\Delta d_i$. Значение численного содержания каждой фракции в процентах вычисляют по формуле:

$$\Delta Q_{ni} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot 100 = f_{ni} \cdot 100. \quad (15)$$

Для построения дифференциальных кривых массового и поверхностного распределения по размерам по оси ординат наносят, соответственно, $\Delta Q_{wi}/\Delta d_i$ и $\Delta Q_{si}/\Delta d_i$. Значения массового и поверхностного содержания фракций в процентах рассчитывают как

$$\Delta Q_{wi} = \frac{n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^3} \cdot 100 = f_{wi} \cdot 100; \quad (16)$$

$$\Delta Q_{si} = \frac{n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i^2} \cdot 100 = f_{si} \cdot 100. \quad (17)$$

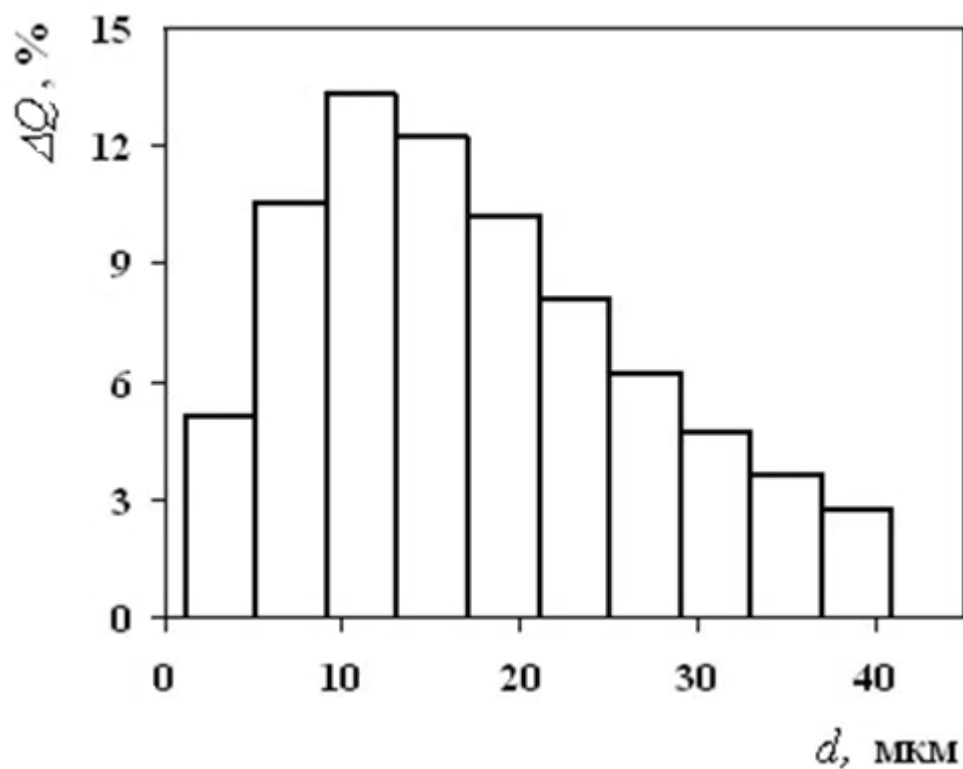


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц по размерам

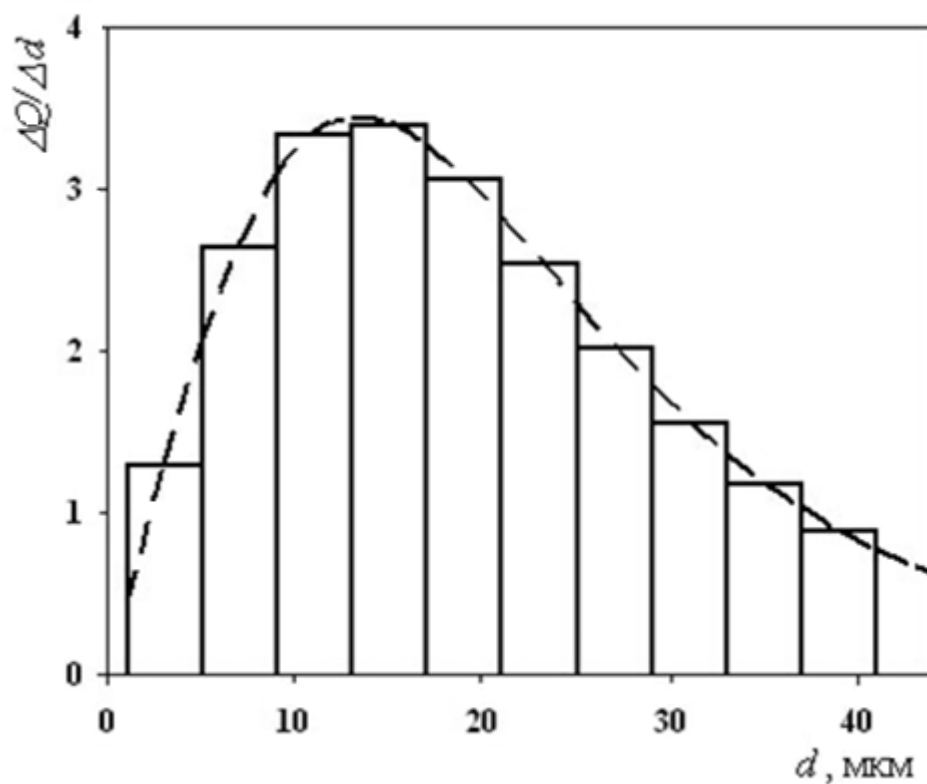


Рис. 5 Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам

Дифференциальные кривые численного, поверхностного и массового распределения частиц по размерам для одной и той же полидисперсной системы имеют вид, показанный на рис 6. С уменьшением степени полидисперсности

систем ширина дифференциальных кривых распределения становится уже, а их максимум увеличивается.

В пределе, при бесконечном числе фракций, имеем:

$$\lim_{\Delta d_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q_i}{\Delta d_i} \right) = \frac{dQ}{dd} = F(d_i), \quad (18)$$

где $F(d_i)$ – функция распределения (а точнее, численное значение функции распределения в i -ой точке).

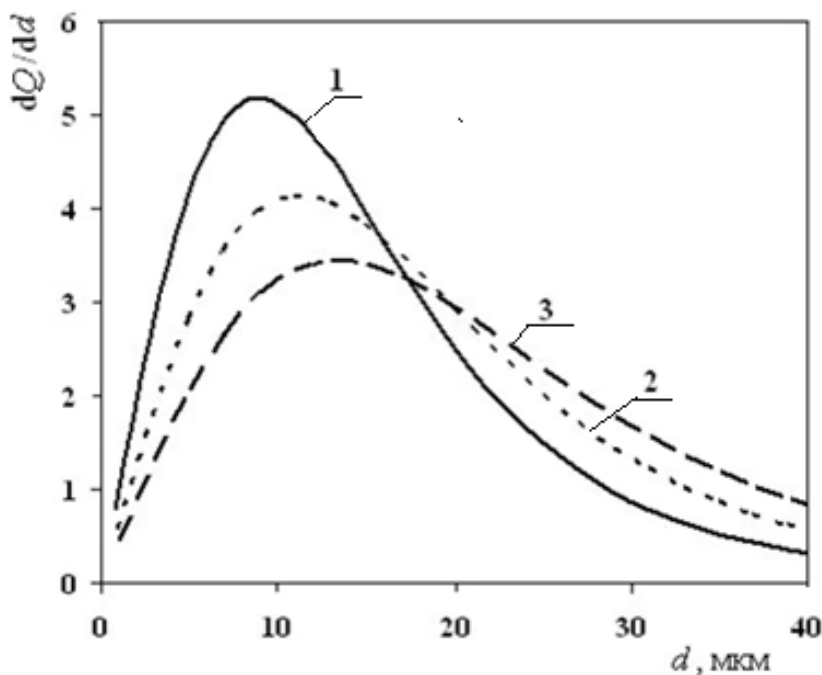


Рис. 6. Дифференциальные кривые численного (1), поверхностного (2) и массового (3) распределения частиц по размерам

В соответствии со свойствами функции распределения можем записать:

$$df_i = F(d_i) dd_i \quad (19)$$

и

$$f_{12} = \int_{d_1}^{d_2} F(d_i) dd_i, \quad (20)$$

где df_i – доля частиц (в процентах) с размерами от d_i до $d_i + dd_i$; f_{12} – доля частиц (в процентах) с размерами от d_1 до d_2 .

Графически эта доля частиц f_{12} равна площади под кривой функции распределения, ограниченной с двух сторон диаметрами d_1 и d_2

3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА

Для полного описания дифференциальной кривой и расчета основных параметров распределения удобнее использовать непрерывную функцию распределения $F(d)$ в аналитическом виде. Были предложены различные функции $F(d)$ для описания дифференциальных кривых распределения, получаемых при дисперсионном анализе реальных систем. Вид кривых распределения может быть различным в зависимости от физико-химических свойств порошка и, в основном, от способа его получения.

Для аналитического описания кривых распределения существуют различные формулы. Используемые формулы могут быть одно-, двух- и трех параметрическими и подразделяются на теоретические и эмпирические. Теоретические формулы выведены на основе некоторых физических представлений о закономерностях распределения частиц дисперсных материалов. Эмпирические получены на основе описания экспериментальных результатов дисперсионного анализа.

Среди теоретических наиболее часто используется нормальное (распределение Гаусса) и логарифмическое нормальное (логнормальное) распределения.

Принимая общее содержание частиц за 100%, уравнение нормального распределения может быть записано как

$$F_G(d) = \frac{100}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{d - \bar{d}}{\sigma} \right)^2 \right\}, \quad (21)$$

где $\bar{d}$ – средний диаметр частиц, величина которого, как это отмечалось ранее, зависит от метода усреднения; σ – стандартное отклонение распределения вокруг среднего.

Для построения кумулятивной (интегральной) кривой распределения уравнение (21) должно быть проинтегрировано:

$$Q(d \leq d_i) = \frac{100}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{d_i} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{d - \bar{d}}{\sigma} \right)^2 \right\} dd = \frac{100}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{t_i} \exp \left(-\frac{t^2}{2} \right) dt, \quad (22)$$

где $t = (d - \bar{d}) / \sigma$; $Q(d \leq d_i)$ – доля частиц (в процентах) с размерами от $-\infty$ до d_i .

Для расчета доли частиц $Q(d \geq d_i)$ интегрирование должно быть проведено в пределах от d_i до $+\infty$.

Логарифмическое нормальное распределение получается, если в нормальную Гауссову функцию распределения подставить в качестве аргумента не диаметр частиц, а логарифм диаметра. В таком случае функция F имеет вид:

$$F_L(\ln d) = \frac{100}{d \ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d - \ln \bar{d}_g}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right\}, \quad (23)$$

где σ_g – геометрическое стандартное отклонение (логарифм величины σ_g ра-

вен стандартному отклонению величины $\ln d$); $\bar{d}_g$ – средний геометрический диаметр частиц, логарифм которого равен значению среднего логарифма диаметров $\ln \bar{d}_g = \overline{\ln d}$.

Следует отметить, что применимость того или иного распределения для описания состава конкретной дисперсной системы определяется главным образом способом получения этой системы. Так, в частности, распределение частиц по размерам, получаемых помолом, очень близко к логарифмически нормальному.

Из эмпирических уравнений распределения часто используются формулы Годена и Розина–Раммлера [3].

Формула Годена, выведенная на основе обобщения результатов ситового анализа минералов, измельченных различными методами, имеет вид:

$$Q = A \cdot d_{\min}^l, \quad (24)$$

где $d_{\min}$ – минимальный диаметр для данной фракции частиц (нижняя граница диапазона диаметров частиц данной фракции), A и l – константы уравнения.

Из формулы (24) следует, что она не предназначена для описания интегральных кривых распределения частиц по размерам, у которых есть точка перегиба, соответствующая, например, максимуму на дифференциальной кривой распределения. Это означает, что она может быть использована для описания только какой-то части полной интегральной кривой распределения.

Для описания интегральных кривых распределения по данным ситовых анализов может быть использована формула Розина–Раммлера:

$$Q = 100 \exp \left[- \left(\frac{d}{d_e} \right)^a \right], \quad (25)$$

где a – постоянная этого уравнения, характеризующая ширину распределения, d_e – такой диаметр, при котором масса частиц с диаметрами $d > d_e$ составляет 36,8 %.

Следует отметить, что как формула Годена, так и Розина–Раммлера в основном хорошо описывают характеристики порошков, полученных измельчением с помощью определенного оборудования [3]. Так, например, было установлено, что формула Годена описывает данные для порошков, полученных при использовании валковых и щековых дробилок, а также стержневой мельницы. Те же самые материалы, но измельченные в шаровой мельнице, описывались данным уравнением лишь в ограниченном интервале размеров.

4. ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Оптический или световой микроскоп представляет собой оптическую систему с двумя ступенями увеличения – объективом и окуляром. Объектив представляет собой первую ступень увеличения.

Принципиальная схема микроскопа приведена на рис. 7. Объект освещается источником света через оптическую систему коллектор-конденсор. Конденсор представляет собой короткофокусную линзу или систему линз, используемую в оптическом приборе для освещения рассматриваемого или проецируемого предмета. Конденсор собирает, усиливает и превращает поток света в пучок равномерных параллельных лучей в границах всей площади конденсора, который рассчитывается для освещения площади исследуемого предмета. Конденсор направляет на предмет лучи от источника света, в том числе и такие, которые в его отсутствие проходят сквозь предмет. В результате такого уплотнения светового потока резко возрастает освещенность предмета. Объектив создает действительное перевернутое и увеличенное изображение объекта, которое рассматривается через окуляр. Окуляр предназначен для создания дополнительного увеличения и создает мнимое изображение [3].

Существует большое количество разнообразных объективов, их классификация основана на степени исправления оптических искажений – хроматических и сферических aberrаций. Хроматические aberrации обусловлены тем, что световые волны с разной длиной фокусируются в разных точках на оптической оси. В результате изображение оказывается окрашенным. Сферические aberrации связаны с тем, что свет, проходящий через центр объектива, и свет, идущий через его периферийную часть, фокусируются в разных точках на оси. В результате изображение оказывается нечетким. Ахроматические объективы являются наиболее распространенными на данный момент. В них хроматические aberrации подавляются при помощи стеклянных элементов с разной дисперсией, обеспечивающих схождение крайних лучей видимого спектра – синих и красных – в одном фокусе. Небольшая окрашенность изображения остается и видна иногда в виде слабых зеленых полос вокруг объекта. Сферическая aberrация может быть скорректирована только для одного цвета. Во флюоритовых объективах при помощи добавок к стеклу, улучшающих цветовую коррекцию, окрашенность изображения почти полностью устраняется. Апохроматические объективы – это объективы с самой сложной цветовой коррекцией. В них не только почти полностью устранены хроматические aberrации, но и коррекция сферических aberrаций выполнена не для одного, а для двух цветов.

Общее увеличение микроскопа определяется как произведение увеличения объектива на увеличение окуляра. Наиболее распространены объективы с увеличением от 3X до 90X и окуляры от 5X до 20X, таким образом, общее увеличение микроскопа в видимой области спектра можно изменять в пределах от 15X до 1800X. Разрешающая способность оптического микроскопа составляет порядка 0,2–0,3 мкм.

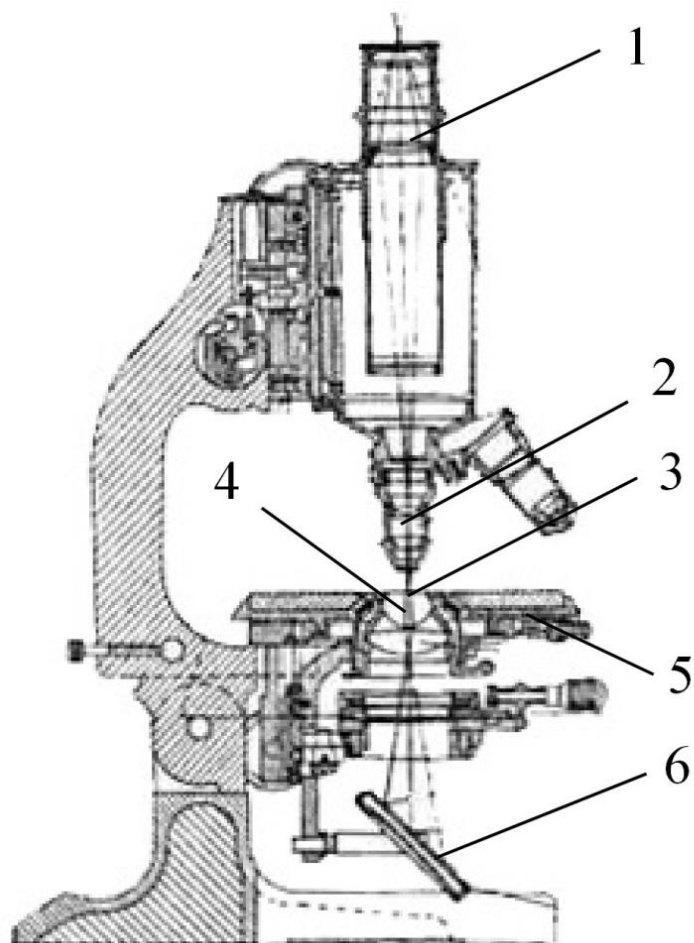


Рис. 7. Схематичное изображение оптического микроскопа: окуляр (1), объектив (2), исследуемый объект (3), конденсор (4), предметный столик (5), осветительное зеркало (6) [4]

Для наблюдения частиц меньших размеров необходимо увеличить разрешающую способность микроскопа. Это возможно осуществить двумя способами: применяя свет с меньшей длиной волны и увеличивая апертуру объектива. Апертура представляет собой действующее отверстие оптической системы, определяемое размерами линз или диафрагмами. Апертура определяется апертурным углом и показателем преломления среды между объектом и фронтальной линзой объектива.

Разрешающая способность микроскопа определяется выражением:

$$d_{\text{мкр}} = \frac{\lambda}{2A_c} = \frac{\lambda}{2n_D \sin \alpha}, \quad (26)$$

где λ – длина волны света, A_c – численная апертура объектива, n_D – показатель преломления среды, заполняющей пространство между объектом и фронтальной линзой объектива, α – половина угла между двумя крайними лучами.

Для увеличения апертуры пространство между линзой объектива и объектом заполняется иммерсионной жидкостью (рис. 8).

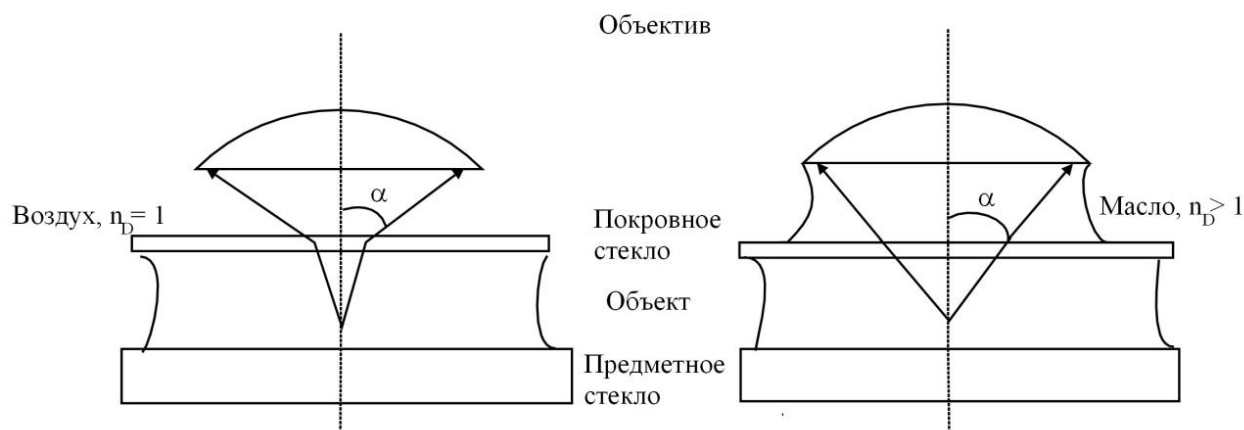


Рис. 8. Схема действия сухой и иммерсионной систем [5]

В качестве иммерсионной жидкости применяется кедровое масло, показатель преломления которого равен показателю преломления стекла ($n_D = 1,52$), вода ($n_D = 1,33$), глицерин ($n_D = 1,45$), бромнафталин ($n_D = 1,66$).

Так как показатели преломления иммерсионных жидкостей больше показателя преломления воздуха ($n_D = 1$), то в таком случае в объектив будут попадать лучи, составляющие с осью оптической системы больший угол, чем в случае сухой системы.

Минимальные размеры частиц, которые можно наблюдать при белом свете для средней длины волны видимого диапазона ($\lambda = 550$ нм), составляют: для сухой системы 0,28 мкм, при водной иммерсии – 0,2 мкм и при масляной – 0,18 мкм.

Разрешающую способность микроскопа можно также значительно повысить, применяя для освещения свет с более короткой длиной волны. Для этого используются светофильтры с различным спектральным пропусканием (зеленый $\lambda = 520$ нм, синий $\lambda = 455$ нм и др.). При использовании ультрафиолетового света можно добиться разрешающей способности до 0,1 мкм.

В зависимости от оптических свойств объекта оптической микроскопии применяются различные методы освещения [6]. Основной целью данного выбора является получение наиболее контрастного изображения.

Метод светлого поля в проходящем свете позволяет получать равномерно освещенное поле в плоскости изображения. При этом свет из конденсора проходит через объект и объектив. Изображение объекта становится видимым вследствие частичного поглощения и отклонения отдельными его элементами падающего на них света.

Метод светлого поля в отраженном свете основан на освещении объекта сверху через объектив, который одновременно выполняет роль конденсора. Как разновидность данного метода можно выделить метод косого освещения. Отличие между ними состоит в том, что свет на объект направляют под большим углом. Такой способ освещения придает изображению объекта высокую контрастность, а также иногда позволяет оценить рельеф исследуемого образца.

Метод темного поля в проходящем свете дает возможность точно опреде-

лить контуры рассматриваемых объектов, так как на темном фоне образуются светлые изображения объекта. При использовании метода темного поля в проходящем свете свет от осветителя и зеркала направляется на объект конденсором специальной конструкции. Основная часть лучей образует пучок в виде полого конуса и не попадает в объектив. Изображение в объективе формируется при помощи небольшой части лучей, рассеянных частицами внутрь конуса и прошедших в объектив.

Метод темного поля в отраженном свете основан на освещении объекта сверху с помощью специальной кольцевой системы, называемой эпиконденсором. В таком случае изображение образуется только рассеянными лучами, имеющими слабую интенсивность. Поэтому для освещения объекта используются яркие источники света. В этом случае изображение частиц имеет вид ярко светящихся тел на совершенно темном фоне. На рис. 9 приведены изображения частиц $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных методом светлого (а) и темного (б) поля.

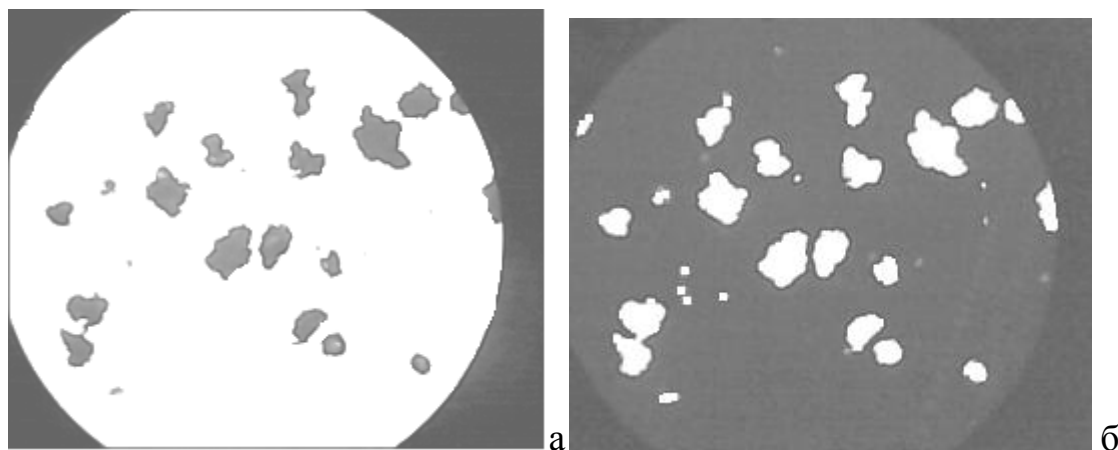


Рис. 9. Изображения частиц $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных методом: светлого поля в проходящем свете (а) и темного поля в отраженном свете (б).

Увеличение 900X

Метод исследования в поляризованном свете применяют для изучения объектов, элементы которого имеют неодинаковые оптические свойства по различным направлениям. Использование поляризационного света дает возможность исследовать структуру и оптические свойства частиц.

Метод фазового контраста основан на том, что при прохождении через элементы объекта с различными показателями преломления световая волна претерпевает изменения, приобретая так называемый фазовый рельеф. Это значительно увеличивает контрастность изображения. Фазовые изменения световой волны преобразуются с помощью специального устройства в изменение амплитуды волны, что приводит к изменению интенсивности света, которая и воспринимается наблюдателем.

Флюоресцентная микроскопия позволяет в объекте сложного состава рассмотреть частицы различных веществ. Вследствие освещения объекта снизу или сверху синие-фиолетовыми или ультрафиолетовыми лучами возбуждается флюоресценция объекта. При этом вещество испускает видимый свет с харак-

терным для него спектральным составом, и наблюдатель видит зелено-желтое свечение объекта. Для получения такого изображения в оптическую систему микроскопа вводят два светофильтра. Один из них помещается перед конденсором. Он пропускает от источника света излучение только тех длин волн, которые возбуждают люминесценцию самого объекта или красителя, которым обрабатывают объект. Второй светофильтр, установленный после объектива, пропускает к глазу наблюдателя только свет люминесценции.

Разнообразие методов микроскопии обусловило разработку как специально предназначенных для исследования того или иного метода микроскопов, так и приборов универсального назначения.

Микроскопы принято классифицировать: по назначению – биологические, металлографические, микроскопы сравнения и др.; по методу – микроскопы проходящего или отраженного света, поляризационные, люминесцентные, ультрафиолетовые и др.; по степени универсальности и сложности конструкций – универсальные, исследовательские, рабочие, лабораторные, упрощенные.

Приготовление препаратов. Для микроскопического анализа можно использовать эмульсии или суспензии порошков.

При использовании масел или глицерина в качестве дисперсионной среды для приготовления суспензии небольшое количество порошка (на кончике шпателя) вносят в каплю жидкости, помещенную на предметное стекло и смесь тщательно перетирают, затем накрывают покровным стеклом. Стекла должны быть предварительно тщательно вымыты хромовой смесью.

Если в качестве дисперсионной среды используют воду, то навеску порошка перетирают в ступке с небольшим количеством воды, после чего смесь переносят в цилиндр и разбавляют водой из расчета получения ~0,5 мас. %-ной суспензии. Для предотвращения агрегации частиц к суспензии добавляют несколько капель жидкого стекла или раствора дифосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Одну-две капли эмульсии или суспензии наносят на предметное стекло и накрывают покровным стеклом. Для закрепления частиц возможно применение пленкообразующего быстросохнущего 4 % раствора коллодия в амилацетате.

При анализе высокодисперсных частиц в водной среде следует увеличить вязкость дисперсионной среды, для чего одну-две капли приготовленной водной эмульсии (суспензии) вносят при перемешивании в 1 мл нагретого раствора желатины (3 г желатины на 1 л воды).

Из пробы для испытаний готовят два препарата и сравнивают их под микроскопом. Если они совпадают, то измерение проводят на одном из них. Считают, что приготовленные препараты совпадают, если в поле зрения, ограниченном полем основного прямоугольника или круга, находятся от 6 до 30 частиц.

Методика микроскопического анализа. Для анализа используют оптический микроскоп любого типа, предназначенный для лабораторных исследований, в окуляр которого вставляют микрометрическую сетку. Шкала микрометрической сетки разбивает поле зрения микроскопа на 100 квадратов, сторона каждого из которых составляет 5 делений сетки (рис. 10). Цена деления сетки

зависит от кратности увеличения окуляра и объектива и определяется с помощью окуляр-микрометра. Предметное стекло с образцом эмульсии или порошка помещают под объектив микроскопа и, перемещая тубус микроскопа по вертикали, добиваются наилучшей резкости изображения частиц.

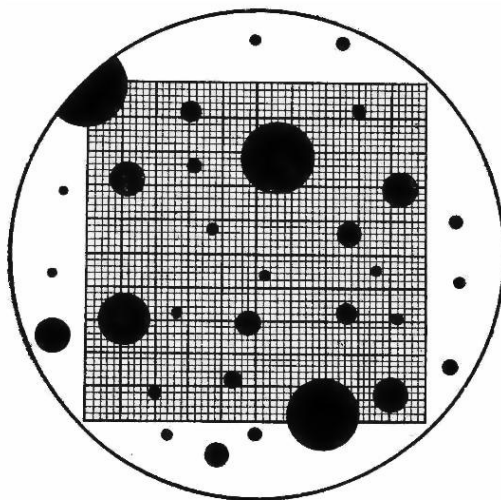


Рис. 10. Препарат в поле зрения окуляра микроскопа с микрометрической сеткой

Чтобы получить наилучшее для подсчета частиц увеличение, рассматривают образец с разными окулярами и выбирают такой, чтобы в пределах микрометрической сетки находилось не более 30 – 40 и не менее 15 частиц.

5. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Первые электронные микроскопы появились в 30–40-х годах XX века в Европе. Однако широкое применение этих приборов для научных исследований началось спустя 30 лет, когда они достигли значительного технического совершенства.

В настоящее время на базе электронных микроскопов создаются аналитические комплексы, позволяющие определить не только размер и форму частиц, но также и элементный или фазовый состав, оценить межплоскостное расстояние, обнаружить дефекты кристаллической решетки и многое другое. Данные возможности достигаются за счет подключения к электронному микроскопу дополнительных блоков, таких как: спектрометр характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ или EELS), энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС или EDS), электронная дифракция (ЭД или ED), электронная голография и др. В табл. 4 приведены аналитические методы и получаемая с их помощью информация.

Аналитические методы в электронной микроскопии и получаемая с их помощью информация [7]

Аналитические методы	Получаемая информация
Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов	Электронная структура, состав, толщина образца
Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия	Состав, примеси, толщина образца
Электронная микроскопия высокого разрешения	Расположение атомов, дефекты кристаллической решетки, морфология поверхности
Электронная дифракция	Кристаллическая структура, кристаллическая ориентация, толщина образца
Лоренцева электронная микроскопия	Магнитная структура
Электронная голография	Магнитная структура, внутренний потенциал
Сканирующая (растровая) электронная микроскопия	Морфология поверхности
Метод Z-контраста	Состав, расположение атомов

Электронные микроскопы существуют двух типов: просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ, или ТЕМ) и сканирующий (растровый) электронный микроскоп (СЭМ, или SEM).

5.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Работа просвечивающего электронного микроскопа базируется на волновой природе электрона. Подобно преломлению и фокусировке света оптической линзой электронный пучок можно отклонить и фокусировать магнитным или электрическим полем. Схематичное изображение принципа работы электронного микроскопа представлено на рис. 11.

Изображение формируется за счет прохождения пучка электронов через анализируемый образец. При этом используются быстрые электроны, для получения которых применяют ускоряющее напряжение порядка 100–200 кВт. На рис. 12 приведена схема просвечивающего электронного микроскопа с указанием его основных составных частей.

Электронный пучок испускается электронной пушкой, установленной в верхней части колонны просвечивающего электронного микроскопа. Внутри колонны путем откачки воздуха поддерживается высокий вакуум. Характеристики электронного пучка (диаметр, разброс электронов по энергии) зависят от типа электронной пушки. По типу эмиссии различают два вида электронных пушек: пушка с термоэлектронной эмиссией и пушка с полевой эмиссией.

Долгое время в электронных микроскопах использовалась пушка с термоэлектронным типом эмиссии, оснащенной эмиттером на основе вольфрамовой нити накаливания. В последнее время чаще применяются монокристаллические катоды из гексаборида лантана, которые по сравнению с вольфрамовой нитью

имеют большую яркость.

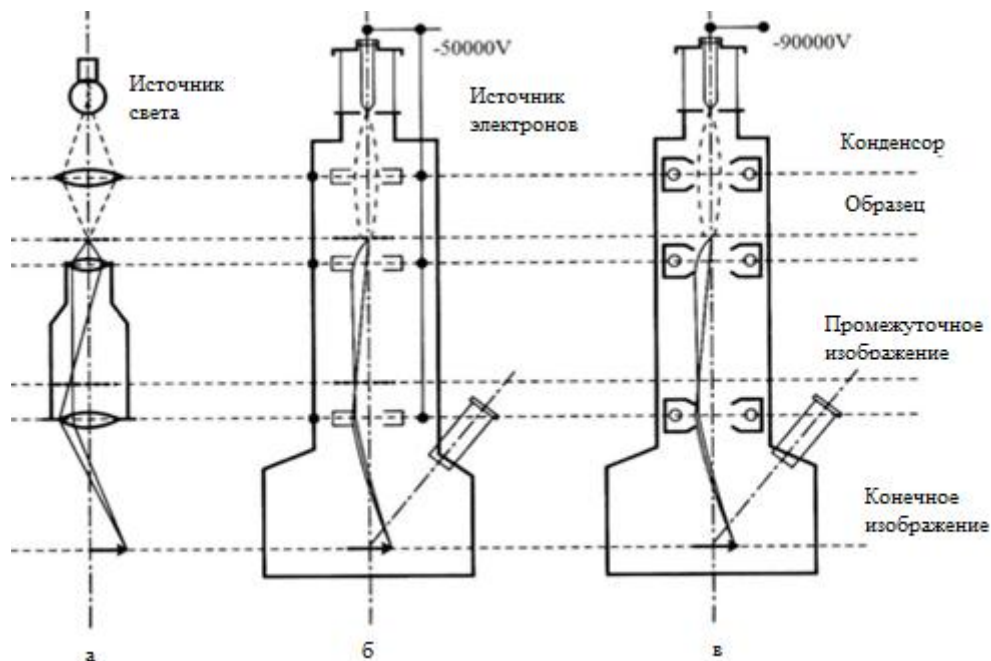


Рис. 11. Принцип работы оптического микроскопа (а), электронного микроскопа с электростатической фокусировкой (б) и электронного микроскопа с магнитной фокусировкой (в) [5]

Пушки с полевой эмиссией генерируют электроны высокой яркости и когерентности, что позволяет проводить исследования методом электронной голографии. Эти типы электронных пушек встречаются менее часто из-за сложного технического обслуживания и достаточно высокой стоимости.

Испускаемые пушкой электроны ускоряются в трубке ускорителя по направлению к апертурной диафрагме. Затем пучок проходит через электромагнитные линзы осветителя и попадает на образец.

Образец располагается на прозрачной для электронов подложке. Пучок электронов ослабляется за счет рассеяния или поглощения различными частями образца пропорционально локальной плотности, что в свою очередь зависит от толщины и состава объекта. После прохождения через образец электронов в объективной линзовой системе формируется изображение.

Формирующая линзовая система состоит из объективной линзы, увеличивающей изображение в 10–200 раз, и проекционной линзы, дающей дополнительное увеличение от 50 до 400 раз. Иногда встречаются конструкции микроскопов с дополнительными промежуточными линзами.

Получающееся в итоге изображение, формирующееся на флуоресцентном экране, можно наблюдать через окно камеры наблюдения, телевизионную камеру или экран ПК, можно записать на фотопластину, фотопленку. Общее увеличение в просвечивающем электронном микроскопе составляет от 100 до 1500000, что позволяет исследовать частицы размером до 1 нм.

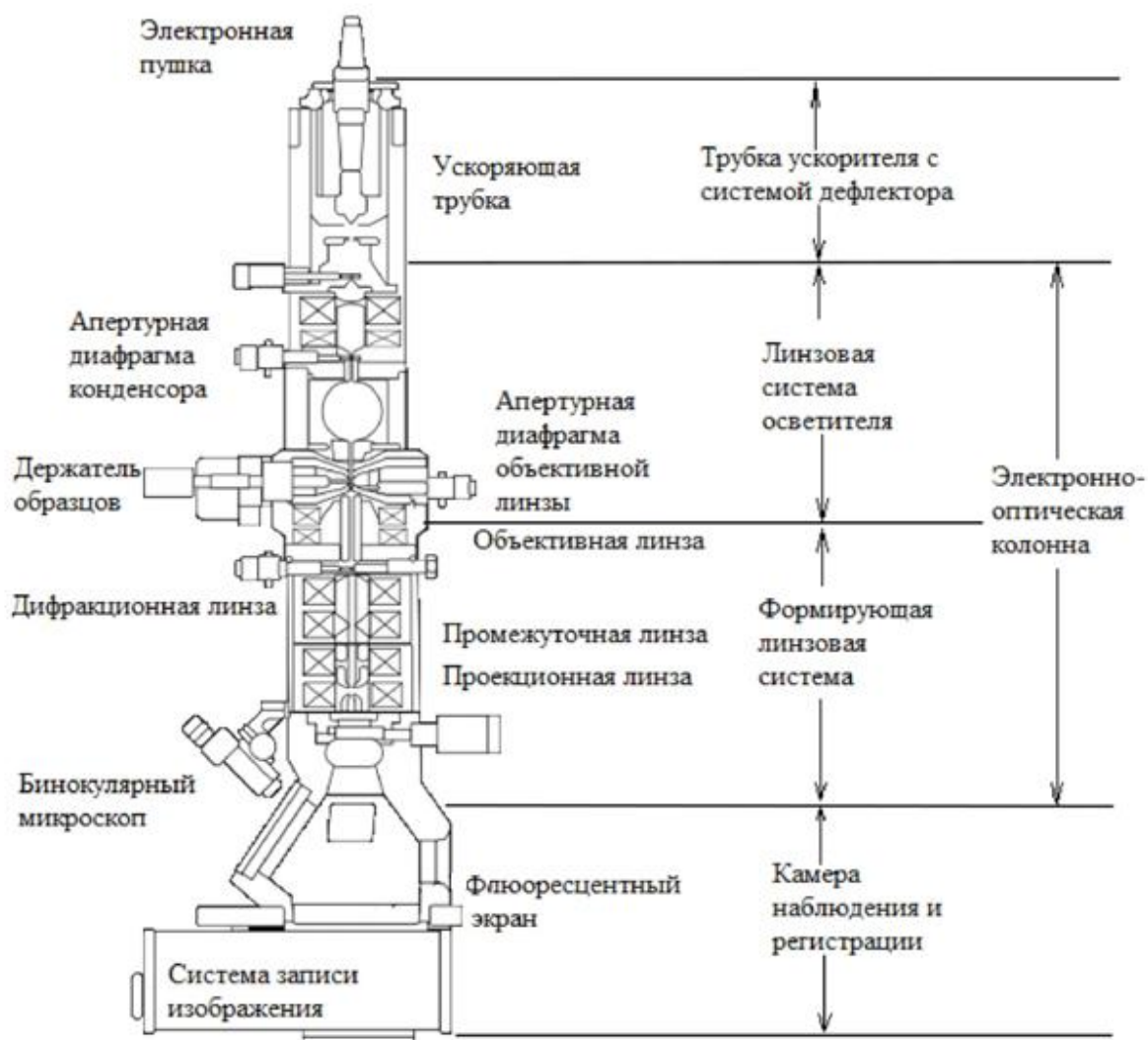


Рис. 12. Схема просвечивающего электронного микроскопа [7]

Существует просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР, или HRTEM), которая позволяет не только оценить размеры и форму частиц, но также обнаружить особенности микроструктуры образца (наличие микродефектов, границ сопряжения нескольких фаз, определить межплоскостное расстояние). Изображение, получаемое с помощью просвечивающего электронного микроскопа, является двухмерным представлением реальной структуры. Возможны два режима съемки образцов: светопольное и темнопольное изображение.

Светопольное изображение отображает морфологию исследуемого образца и формируется центральным пучком прошедших электронов. Данный вид съемки наиболее часто используется для определения формы и размера частиц.

Темнопольное изображение формируется не центральным пучком, а одним или несколькими дифракционными пучками. На изображении появляются светящиеся области, которые рассеивают электроны в данном дифракционном направлении. Обычно такое разрешение и используется для качественного анализа закристаллизованных областей. На рис. 13 приведены микрофотографии частиц WO_3 , полученных в режимах светлого и темного полей.

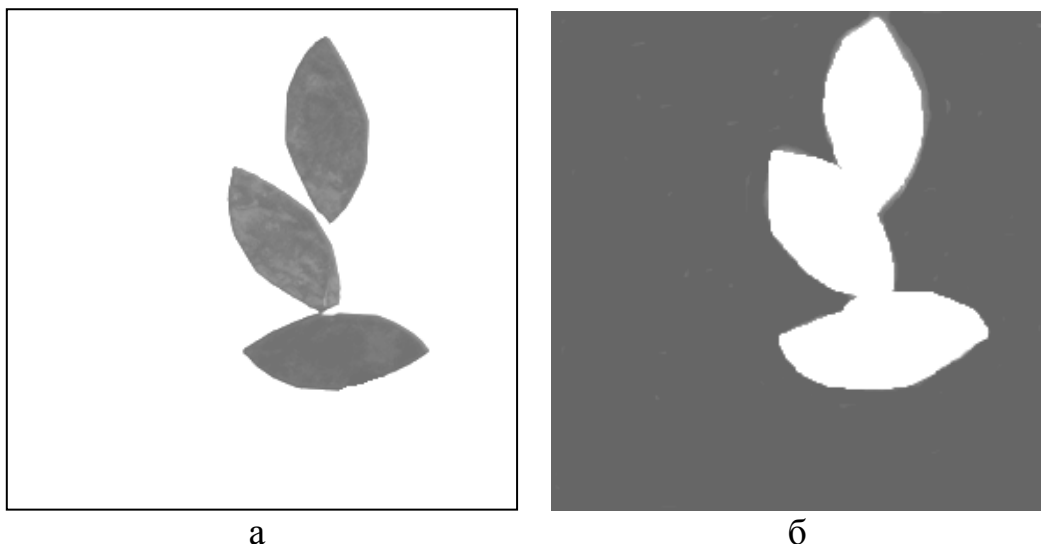


Рис. 13. Микрофотографии частиц WO_3 , полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа в режиме светлого (а) и темного (б) полей

Среди методов, достаточно часто используемых при исследовании образцов, следует отметить электронную дифракцию. Этот метод служит для получения кристаллографической информации о материале.

При фокусировании электронов возможно получение дифракционной картины исследуемого объекта – электронограммы. В зависимости от размера кристаллитов на электронограмме можно наблюдать кольцевые линии (рис. 14, б) или точечные рефлексы (рис. 14, г). Измеряя расстояния до рефлексов можно рассчитать межплоскостные расстояния и определить тип кристаллической решетки исследуемого объекта.

Несмотря на наличие некоторых трудностей при анализе частиц золей, основными из которых является проблема подготовки образца, данный метод на настоящий момент наиболее информативен.

Подготовка образца. Основные сложности при анализе частиц возникают при подготовке образца. Исследуемая система, как правило, наносится на сетку, покрытую полимерной пленкой, высушивается и помещается держателем в вакуумную камеру микроскопа (4–10 мм рт. ст.). Для получения достоверных результатов необходимо, чтобы во время вакуумирования и бомбардировки электронами исследуемый образец не претерпевал никаких структурных изменений. Проблем, связанных с электростатическим зарядом, плавлением, испарением и разложением образца под действием электронного пучка, иногда удается избежать, используя методики для исследования биологических объектов.

При исследовании частиц золей необходимо подобрать концентрацию дисперсной фазы, при которой на полученных снимках будет возможно анализировать первичные частицы, а не агрегаты. Концентрация золей для анализа каждой системы подбирается экспериментально и обычно не должна превышать 0,05–0,10 мас. %.

На рис. 15 представлены фотографии частиц золей с неправильно подобранными концентрациями. На рис. 15,а концентрация частиц настолько высока,

что невозможно четко разделить границы первичных частиц. На рис. 15,б в поле зрения присутствует всего одна частица, что является недостаточным для статистической обработки данных.

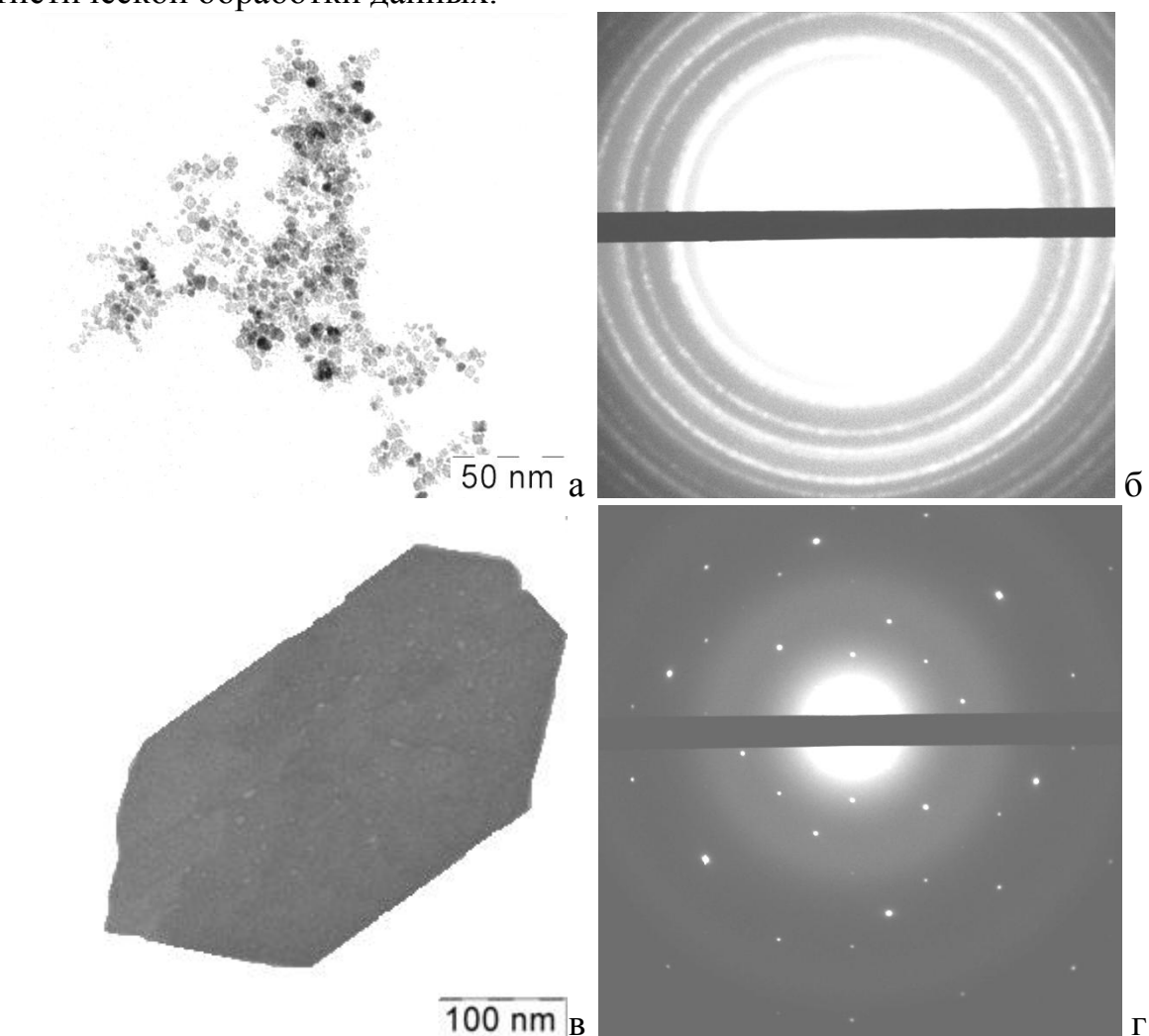


Рис. 14. Микрофотографии и электронограммы частиц CeO_2 (а,б) и CuO (в, г)

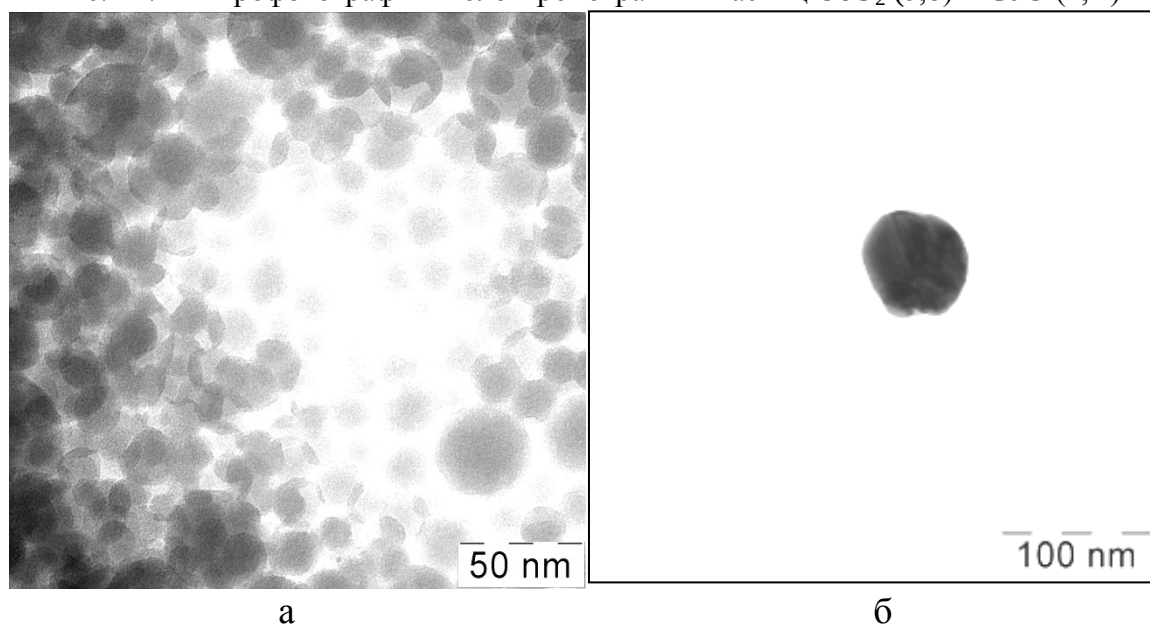


Рис. 15. Микрофотографии частиц золь SiO_2 с различной концентрацией дисперсной фазы

Еще одним важным условием получения качественных результатов является обеспыливание образцов, которое можно провести, используя соответствующие фильтры.

В том случае, когда необходимо провести анализ порошкообразных материалов, исследуемый порошок помещают в жидкость (вода, органические растворители) для образования взвеси и диспергируют путем воздействия ультразвуковых волн или обычным перемешиванием.

При анализе композиционных материалов, сплавов, нанесенных материалов необходимо подготовить тонкую пленку исследуемого материала. Сначала массивный образец разрезается на тонкие пластинки толщиной порядка 0,3 мм с помощью прецизионного отрезного устройства или многопроволочной пилы. Затем полученную пленку утоньшают либо механически (электрополировкой, ультрамикротомией), либо химически (химическим травлением) [7].

5.2. Сканирующая электронная микроскопия

В отличие от просвечивающей сканирующая электронная микроскопия позволяет получить трехмерное изображение исследуемого объекта. В сканирующем электронном микроскопе сфокусированный пучок электронов отклоняется магнитной системой от поверхности образца, которая находится под углом к пучку (рис. 16).

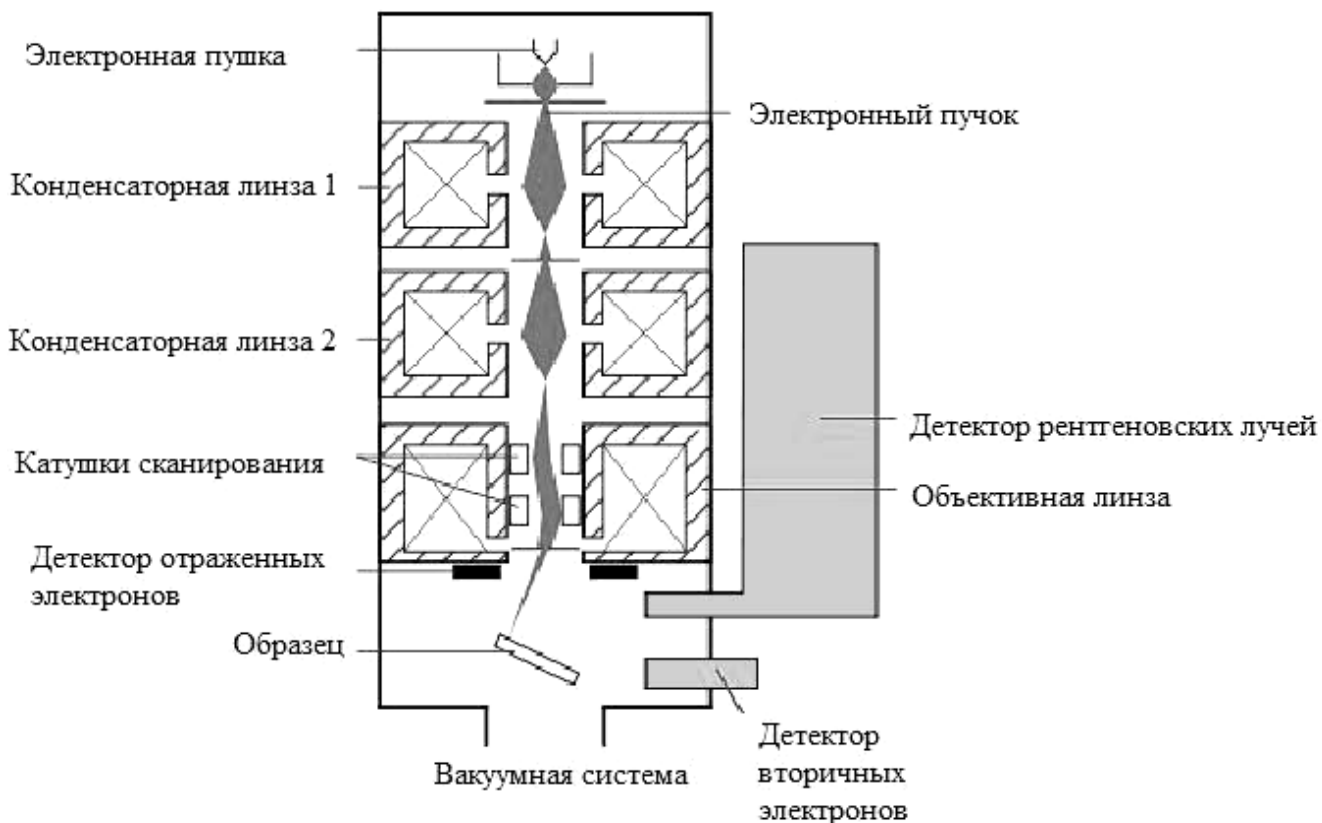


Рис. 16. Принципиальная схема работы сканирующего электронного микроскопа [4]

При этом регистрируются вторичные электроны низкой энергии ($E < 50$ эВ), возникающие в результате взаимодействия сканирующего пучка с поверхностью твердого тела. Они движутся по направлению к коллекторной решетке и попадают в чувствительный детектор. Сигнал от этого детектора используется для модуляции интенсивности электронного луча электронно-лучевой трубки. Этот луч сканирует поверхность трубки синхронно со сканированием образца первичным электронным лучом. Результатом является реконструированное изображение на экране электронно-лучевой трубки, подобное телевизионному изображению.

Вторичные электроны обладают очень малой энергией, поэтому они способны выходить из поверхностных участков с глубиной порядка 1–10 нм. Подобное свойство позволяет качественно характеризовать исследуемую поверхность образца с получением при этом объемных изображений. Однако следует отметить, что разрешающая способность сканирующего электронного микроскопа несколько ниже, чем просвечивающего.

Для анализа композиционных частиц или нанесенных материалов (катализаторов, пленок и покрытий) съемка образцов возможна в режиме фазового контраста, когда регистрируются не вторичные, а отраженные электроны. В таком режиме съемки материалы, имеющие различный химический состав, будут отличаться по контрасту. Участки с высоким атомным номером будут более яркими. На рис. 17 приведены фотографии нанесенных катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных в обычном режиме (регистрация вторичных электронов) и в режиме фазового контраста (регистрация отраженных электронов).

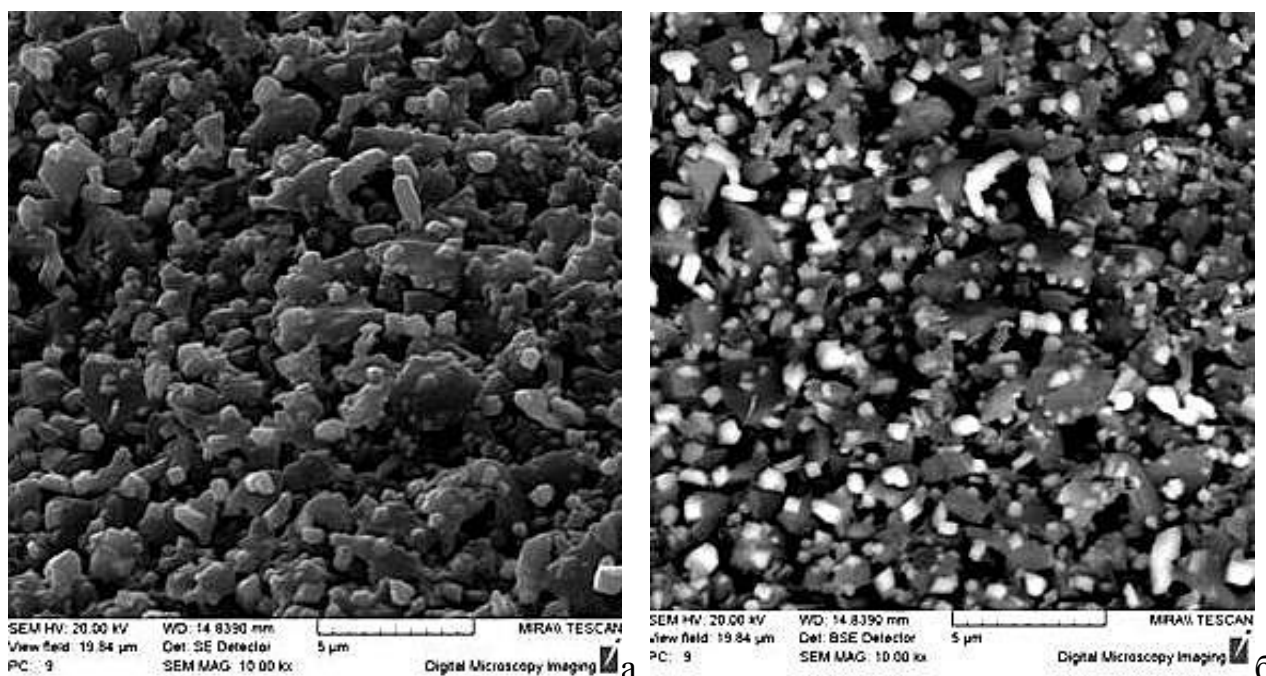


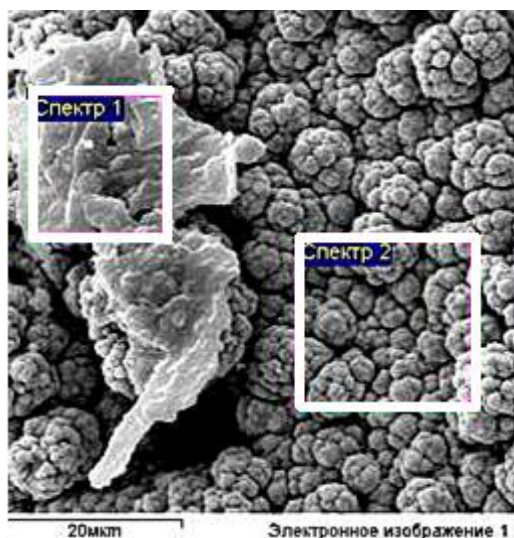
Рис. 17. Микрофотографии нанесенного катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа в обычном режиме (а) и режиме фазового контраста (б)

Как видно из представленных фотографий, в обычном режиме можно наблюдать только рельеф поверхности катализатора, в то время как при съемке в режиме фазового контраста на фотографии отчетливо видны светлые области – нанесенный материал, что позволяет определить размеры и распределение нанесенного материала – катализатора.

Как и в случае ПЭМ, в СЭМ возможно присоединение дополнительных аналитических блоков, самым распространенным из которых является анализатор энергии рентгеновских лучей. Данный метод анализа позволяет проводить элементный анализ в исследуемом образце.

Данный анализ можно проводить как точечно в определенной точке на поверхности, так и по заданному направлению. Результатом такого анализа может быть процентное содержание элементов (см. рис. 18), содержащихся в материале, либо распределение элемента по сечению материала.

Подготовка образца. Для получения информации о размере и форме частиц также необходимо провести тщательную подготовку образца. Анализуются только порошкообразные, монокристаллические или нанесенные материалы. Исследуемый порошок помещают на предметный столик. В случае, если образец не является проводником, на него напыляют тонкое покрытие проводящего материала (Au, Pt, Pd и пр.). Затем столик с подготовленным образцом помещают в камеру микроскопа и подвергают вакуумированию.



Спектр	C	O	Cr	Mo
Спектр 1	58.16	16.77	1.05	24.02
Спектр 2	32.07	12.74	1.99	53.2

Рис. 18. Микрофотография и результаты энергодисперсионного анализа образца

Несмотря на высокую разрешающую способность, при съемке очень малых объектов и при отсутствии на них дефектов нередко возникает проблема четкой фокусировки. Поэтому данный метод применим для анализа частиц размером от 20 нм.

6. СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Сканирующая зондовая микроскопия зародилась в начале 80-х годов XX столетия. В основе данного метода лежит исследование рельефа поверхности образца с помощью механического зонда. Размер острия зонда составляет порядка 10 нм. Расстояние между зондом и исследуемой поверхностью варьируется в пределах от 0,1 до 10 нм. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью. В зависимости от типа сканирующего зондового микроскопа контролируются различные характеристики контакта: туннельный или электрический ток между острием и поверхностью (сканирующая туннельная микроскопия), механическое взаимодействие (атомно-силовая микроскопия), магнитное взаимодействие (магнитно-силовая микроскопия) и т.д.

На рис. 19 представлена принципиальная схема работы силового микроскопа.

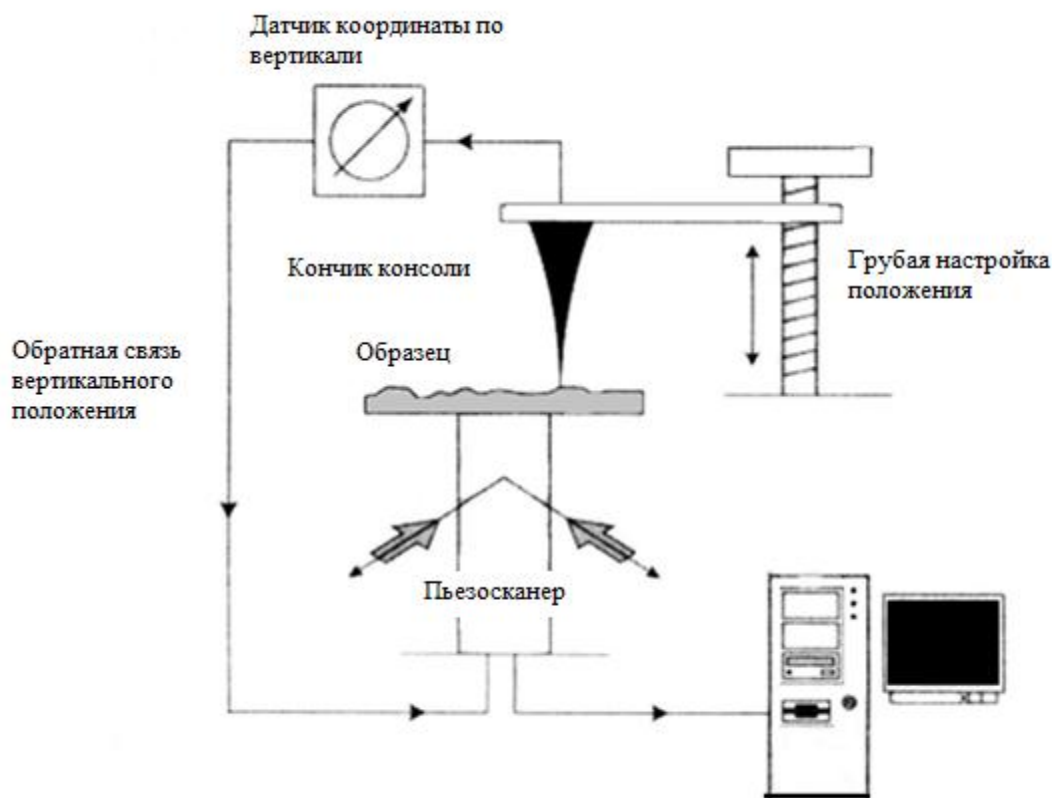


Рис. 19. Схема работы силового микроскопа [5]

Для работы зондовых микроскопов необходимо контролировать рабочее расстояние зонд–образец и осуществлять перемещения зонда в плоскости образца с высокой точностью. Эта задача решается с помощью специальных манипуляторов – сканирующих элементов (сканеров). Сканирующие элементы зондовых микроскопов изготавливаются из пьезоэлектриков, которые осуществляют сканирование в плоскости XY, а система обратной связи является основной для построения трехмерного изображения поверхности (см. рис. 20).

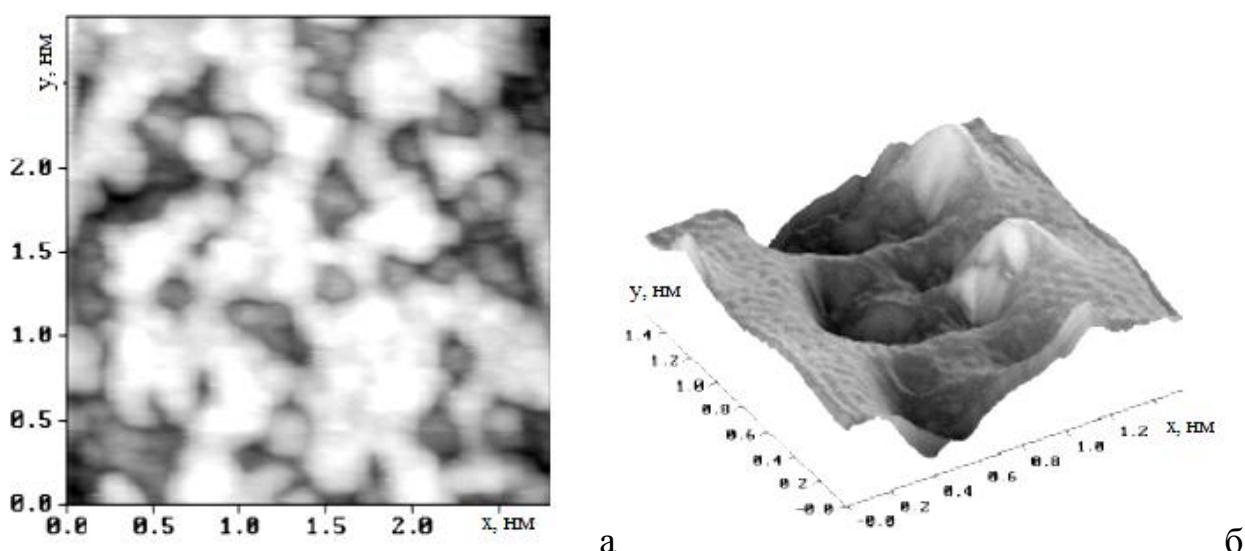


Рис. 20. Двух- (а) и трехмерные (б) изображения исследуемого образца, полученные с помощью СЗМ [9]

Существуют различные режимы сканирования зондового микроскопа. Они зависят от природы регистрируемых сил и расстояния от кончика иглы до поверхности образца. Возможно три варианта работы сканирующего зондового микроскопа: контактный, прерывно-контактный и бесконтактный (рис. 21).

При контактном режиме работы микроскопа контролируется сила отталкивания между образцом и кончиком иглы. Для жестких материалов сила отталкивания определяется топографией образца.

Бесконтактный и прерывисто-контактный режимы работы предотвращают механическое взаимодействие иглы и образца, а метод силовой модуляции позволяет изучать механические характеристики образца и строить форму поверхности при нулевой силе соприкосновения.



Рис. 21. Зависимость силы взаимодействия от расстояния между кончиком иглы и поверхностью образца [5]

Благодаря специальным силовым методам можно изучать даже жидкие фазы и мелкие капли на поверхности образца.

Высокая чувствительность зондов и точность сканеров позволяет получать изображение высокого разрешения $0,05 \text{ нм} \times 0,01 \text{ нм}$. Кроме того, для работы зондового микроскопа не требуется создание вакуума, их можно применять в стандартных лабораторных условиях или при погружении в жидкость.

В настоящее время наиболее распространенными видами зондовой микроскопии является сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопии.

6.1. Сканирующая туннельная микроскопия

В сканирующем туннельном микроскопе в качестве зонда используют тончайшее металлическое острие (как правило, вольфрамовое), кончик которого имеет размер порядка $0,2 \text{ нм}$.

Принцип работы туннельного микроскопа основан на прохождении электроном потенциального барьера, который образован разрывом электрической цепи небольшим промежутком между зондирующим острием и поверхностью образца. Если между металлическим зондом и поверхностью создать небольшую разность потенциалов (порядка 10 мВ) и приблизить зонд к поверхности, то при некотором расстоянии между ними появится слабый туннельный ток. Для получения изображения поверхности металлический зонд перемещают над поверхностью образца, поддерживая постоянное значение туннельного тока, таким образом, траектория движения зонда совпадает с профилем поверхности (рис. 22). Существует и другой вариант проведения анализа – в режиме постоянной высоты, он более быстрый, но менее точный.

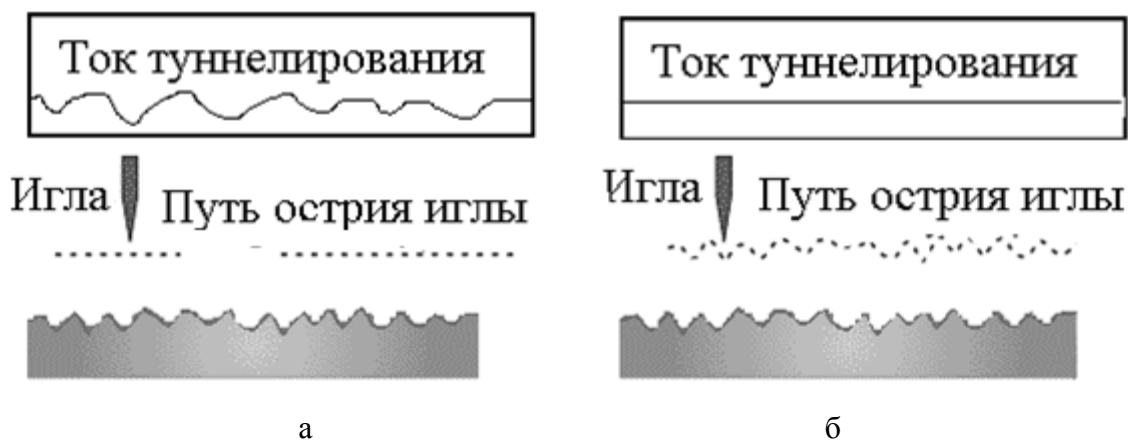


Рис. 22. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа: в режиме постоянной высоты (а), в режиме постоянного тока (б) [8]

6.2 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия представляет собой сверхчувствительный измеритель профиля поверхности любых типов материалов (рис. 23), основана на измерении величины межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса).

В качестве зонда в АСМ используют упругую пластинку (кантилевер), на свободном конце которой (методами литографии) формируют острие из твердого материала (кремния или нитрида кремния). При контакте острия иглы с поверхностью происходит изгиб пластины. Количественно определив этот изгиб, можно рассчитать силы, действующие между иглой и поверхностью, а также относительную высоту рельефа поверхности в точке контакта.

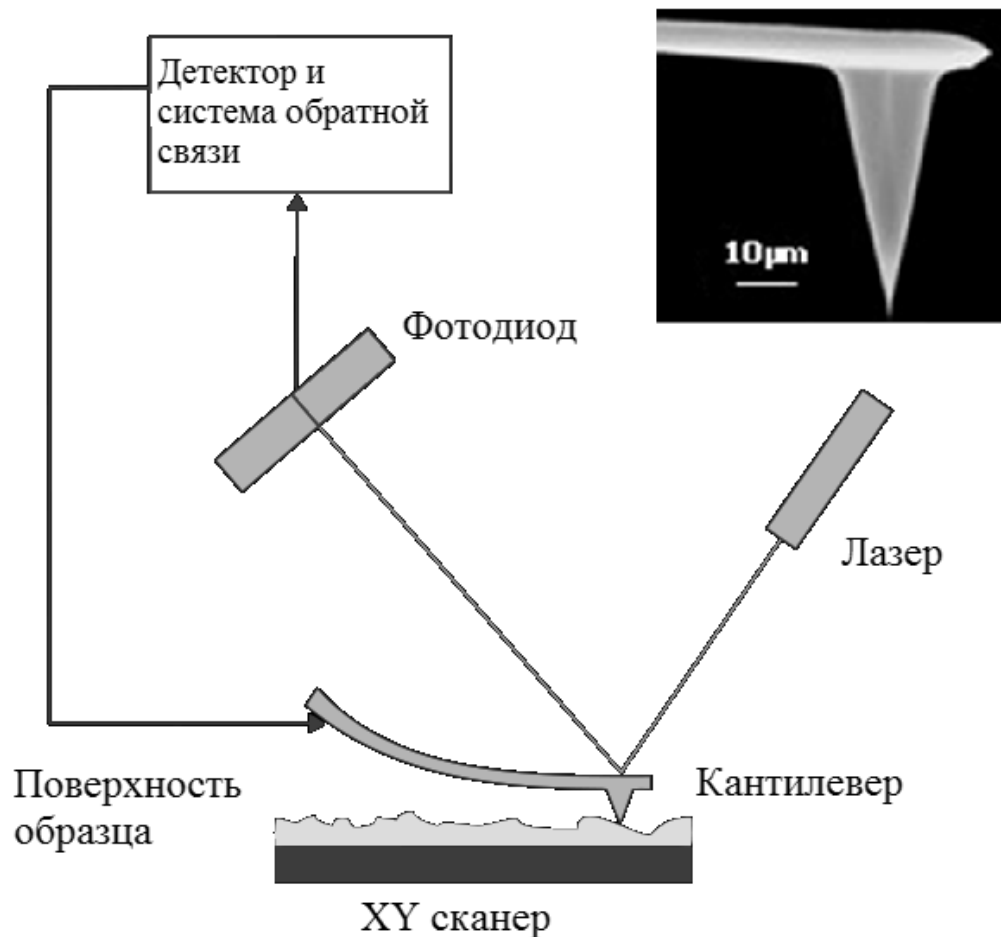


Рис. 23. Схема работы атомно-силового микроскопа [9]

Для детектирования отклонения используется полупроводниковый лазер с длиной волны 670 нм. Лазерный луч направляется на покрытую зеркальным слоем сторону кантилевера, обратную к исследуемой поверхности, и отражается от нее. Отраженный луч попадает в специальный фотодиод, регистрирующий амплитуду смещения кантилевера в ту или иную сторону.

Широко используется также такой режим работы АСМ, когда зонд колеблется в направлении нормали к поверхности образца с некоторой частотой. Из таких режимов наиболее часто применяется режим «обстукивания» поверхности и режим фазового контраста, позволяющие кроме рельефа поверхности измерять механические свойства поверхностного слоя.

Данный метод дает возможность исследовать практически любую поверхность от проводящих материалов до диэлектриков и полимеров.

7. ПРОВЕДЕНИЕ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА ПО МИКРОФОТОГРАФИЯМ

Независимо от используемого микроскопа, как правило, результаты исследований представляют собой микрофотографии исследуемых частиц.

Изучение дисперсного состава исследуемой системы заключается в определении размеров, числа и формы частиц по микрофотографиям.

Прежде чем проводить обработку результатов дисперсионного анализа, необходимо провести морфологическое описание. Уже на начальном этапе исследования даже при малых увеличениях, когда в поле зрения виден небольшой участок изучаемого материала, можно получить общее представление о характерных формах частиц. При переходе к большему увеличению можно наблюдать детали структуры отдельной частицы.

Морфологическое описание представляет собой краткую характеристику частиц материала, сопровождающую микрофотографию. Это описание должно содержать сведения о форме частиц, строении их граней, блеске, пористости, особенностях структуры и состава частиц. В данном описании также необходимо указать сведения о получении образца, а также об условиях подготовки пробы для анализа.

Частицу считают принадлежащей к рассматриваемому полю, если она расположена на одной из половинок границ поля. Например, в случае прямоугольного поля учитывают частицы, находящиеся внутри его, на левой вертикальной и верхней горизонтальной сторонах, на пересечении этих сторон и на другом конце одной из них. Частицы, обнаруженные на остальных сторонах и в углах, не учитывают. В случае поля в форме круга учитывают все частицы, расположенные внутри его, а также все частицы, находящиеся на одной полуокружности и на одном конце проведенного диаметра (рис. 24 а, б).

Измерение частиц на отдельных полях зрения производят с помощью линейки на матовом стекле или шкалы микрофотографии. Линейку перед применением следует откалибровать с помощью объект-микрометра. Измеряют максимальную хорду частиц в горизонтальном или вертикальном направлениях.

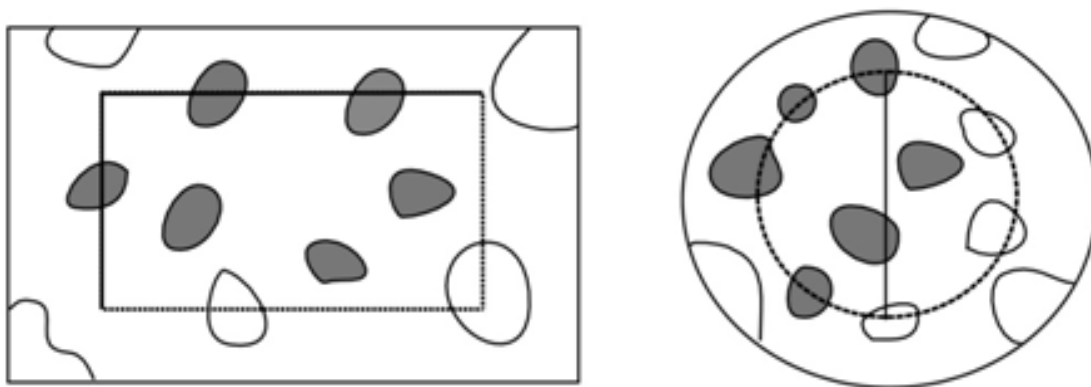


Рис. 24. Частицы, принадлежащие к полю зрения микроскопа

Если порошок содержит частицы в большом интервале размеров и это из-за недостаточной глубины резкости объектива микроскопа не позволяет получать резкое изображение одновременно всех частиц, то малые и большие частицы наблюдают и измеряют при разных увеличениях. Результаты измерений, полученные при различных увеличениях, обобщают относительно фракций частиц.

Для получения достоверных результатов подсчета частиц по фракциям следует проводить не менее 6 раз в разных местах данного препарата.

Определяется максимальный d_{max} и минимальный d_{min} размеры измеренных частиц. Рассчитывается ширина столбцов гистограммы

$$h = (d_{max} - d_{min})/N, \quad (27)$$

где N — число столбцов гистограммы (обычно при ручном счете $N = 10$).

Для удобства обработки результатов дисперсионного анализа частицы системы группируют по фракциям (см. табл. 5), которые соответствуют определенным интервалам размеров. При расчете по формулам число частиц n_i в интервале диаметра Δd_i , (от d_i до $d_i + \Delta d_i$) относят к среднему для этой фракции диаметру $d_{i\text{ ср}} = d_i + \Delta d_i/2$ (в дальнейшем изложении под d_i подразумевается $d_{i\text{ ср}}$).

Результаты микроскопического дисперсионного анализа чаще всего оформляют графически в виде гистограмм или интегральных и дифференциальных кривых численного распределения частиц по размерам. При построении гистограммы по оси ординат откладывают значения содержания частиц в принятых интервалах диаметров ΔQ_{nj} , а по оси абсцисс — диаметр частиц d . Такая гистограмма дает наглядное представление о распределении частиц по размерам при условии, что интервалы диаметров во фракциях одинаковы ($\Delta d_1 = \Delta d_2 = \Delta d_3 = \dots$). При построении дифференциальной кривой распределения по оси ординат откладывают значения $\Delta Q_n/\Delta d$, при этом интервалы Δd могут быть неодинаковыми.

При построении интегральной кривой распределения частиц по размерам для каждого значения d_i определяют величину $Q_{ni} = \sum_j \Delta Q_{nj}$, где ΔQ_{nj} — число частиц во фракциях с диаметрами $d_j \leq d_i$, (т.е. суммирование производится по всем фракциям с размерами частиц меньше данного). Значения Q_{ni} (в % от общего числа учтенных частиц) откладывают по оси ординат, значения диаметров — по оси абсцисс. Такая интегральная кривая характеризует численное распределение частиц по размерам $Q_n = f(d)$.

Для получения достоверных результатов подсчет частиц по фракциям следует проводить не менее 6 раз в разных местах данного препарата. Выбор нового поля зрения осуществляют произвольным перемещением образца под микроскопом. По данным микроскопического анализа могут быть построены также интегральные кривые массового (объемного) и поверхностного распределения частиц по размерам, соответственно $Q_w = f(d)$ и $Q_s = f(d)$.

При построении поверхностного распределения частиц определяют процентное содержание поверхности частиц данной фракции по отношению к их общей поверхности. Наиболее просто это сделать для систем с частицами сферической формы, знание диаметра которых позволяет рассчитать площадь поверхности частицы

$$s = \pi d^2 \quad (28)$$

и общую площадь поверхности частиц данной фракции

$$S_i = s \cdot n_i \quad (29)$$

где s – площадь поверхности одной частицы диаметром d , n_i – число частиц данной фракции.

Затем определяют процентное содержание поверхности частиц данной фракции по отношению к их общей поверхности

$$\Delta Q_{si} = \frac{s_i}{\sum s_i} \cdot 100 = \frac{n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i^2} \cdot 100 = f_{si} \cdot 100. \quad (30)$$

При построении массового (объемного) распределения определяют процентное содержание объема частиц данной фракции по отношению к их общему объему.

Объем сферической частицы рассчитывают по формуле:

$$V = \frac{1}{6} \pi d^3 \quad (31)$$

а общий объем частиц данной фракции вычисляется по выражению:

$$V_i = n_i \cdot V. \quad (32)$$

Затем рассчитывают процентное содержание объема частиц данной фракции по отношению к их общему объему:

$$\Delta Q_{wi} = \frac{V_i}{\sum V_i} \cdot 100 = \frac{n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^3} \cdot 100 = f_{wi} \cdot 100. \quad (33)$$

По полученным данным определяют средние диаметры d_n , d_s , d_w и коэффициент полидисперсности системы $П$. Затем рассчитывают интегральные $Q_n = f(d)$, $Q_w = f(d)$ и дифференциальные $\Delta Q_n / \Delta d = f(d)$, $\Delta Q_w / \Delta d = f(d)$ кривые распределения частиц. Исходные данные записывают в таблицы. При расчетах принимают, что интервал диаметров для каждой фракции одинаков. Пример таблиц данных, необходимых для построения кривых распределения, представлен в табл. 5–8.

Таблица 5

Результаты подсчета частиц (капель)

Номер фракции	Средний диаметр частиц фракции, м	Подсчитанное число частиц (капель) каждой фракции						
		поле 1	поле 2	поле 3	поле 4	поле 5	поле 6	n_i
1 $d < d_1$ 2 $d_1 < d < d_2$ 3 $d_2 < d < d_3$ и т.д.								
								$\sum n_i$

Таблица 6

Исходные данные для построения кривых численного распределения частиц по размерам

Средний диаметр частиц фракции d_i , м	Число частиц данной фракции n_i	$\Delta Q_n = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$	Содержание частиц с $d \geq d_i$ Q_n , %	$\Delta Q_n / \Delta d$, %/м
d_1	n_1	ΔQ_{n1}	ΔQ_{n1}	$\Delta Q_{n1} / \Delta d$
d_2	n_2	ΔQ_{n2}	$\Delta Q_{n1} + \Delta Q_{n2}$	$\Delta Q_{n2} / \Delta d$
d_3	n_3	ΔQ_{n3}	$\Delta Q_{n1} + \Delta Q_{n2} + \Delta Q_{n3}$	$\Delta Q_{n3} / \Delta d$
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
d_k	.	ΔQ_{nk}	$\Delta Q_{n1} + \Delta Q_{n2} + \Delta Q_{n3} + \dots + \Delta Q_{nk} = 100\%$	$\Delta Q_{nk} / \Delta d$

Таблица 7

Исходные данные для построения кривых поверхностного распределения частиц по размерам

Средний диаметр частиц фракции d_i , м	Число частиц данной фракции n_i	$\Delta Q_s = \frac{n_i d_i^2}{\sum n_i d_i^2} \cdot 100\%$	Содержание частиц с $d \geq d_i$ Q_s , % ,	$\Delta Q_s / \Delta d$, %/м
d_1	n_1	ΔQ_{s1}	ΔQ_{s1}	$\Delta Q_{s1} / \Delta d$
d_2	n_2	ΔQ_{s2}	$\Delta Q_{s1} + \Delta Q_{s2}$	$\Delta Q_{s2} / \Delta d$
d_3	n_3	ΔQ_{s3}	$\Delta Q_{s1} + \Delta Q_{s2} + \Delta Q_{s3}$	$\Delta Q_{s3} / \Delta d$
·	·	·	-	·
d_k	·	ΔQ_{sk}	$\Delta Q_{s1} + \Delta Q_{s2} + \Delta Q_{s3} + \dots + \Delta Q_{sk} = 100\%$	$\Delta Q_{sk} / \Delta d$

Таблица 8

Исходные данные для построения кривых массового распределения частиц по размерам

Средний диаметр частиц фракции d_i , м	Число частиц данной фракции n_i	$\Delta Q_w = \frac{n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^3} \cdot 100\%$	Содержание частиц с $d \geq d_i$ Q_m , % ,	$\Delta Q_w / \Delta d$, %/м
d_1	n_1	ΔQ_{w1}	ΔQ_{w1}	$\Delta Q_{w1} / \Delta d$
d_2	n_2	ΔQ_{w2}	$\Delta Q_{w1} + \Delta Q_{w2}$	$\Delta Q_{w2} / \Delta d$
d_3	n_3	ΔQ_{w3}	$\Delta Q_{w1} + \Delta Q_{w2} + \Delta Q_{w3}$	$\Delta Q_{w3} / \Delta d$
·	·	·	-	·
d_k	n_k	ΔQ_{wk}	$\Delta Q_{w1} + \Delta Q_{w2} + \Delta Q_{w3} + \dots + \Delta Q_{wk} = 100\%$	$\Delta Q_{wk} / \Delta d$

8. ПРИМЕР РАСЧЕТА И ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В качестве примера рассмотрим проведение дисперсионного анализа на основе обработки микрофотографий частиц золя SiO_2 , полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа. На рис. 25 приведена одна из серии микрофотографий. Как видно из представленных данных, частицы золя имеют сферическую форму, а их размер не превышает 50 нм. В качестве характеристики их размера будем использовать диаметр.

Для обработки полученных микрофотографий можно использовать специальные программы, например, Image Tool или ImageJ. Рассмотрим более подробно алгоритм измерения размеров частиц с помощью программы Image Tool v. 300.

В меню File (рис. 26) необходимо открыть изображение – микрофотографию. Изображение должно быть сохранено в следующих форматах - tiff, jpeg, bitmap, psx, png или raw.

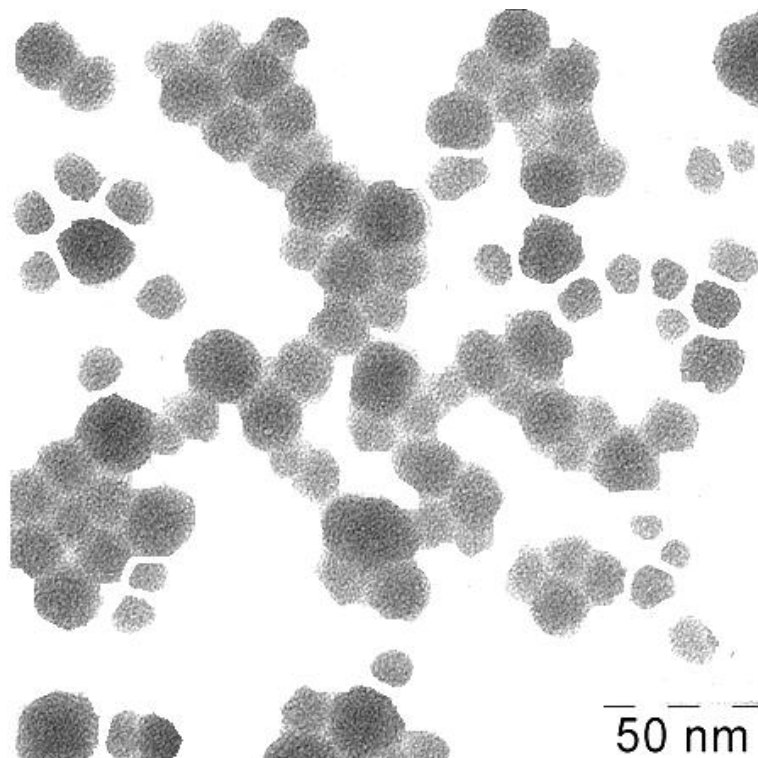


Рис. 25. Микрофотография частиц золя SiO_2 , полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа

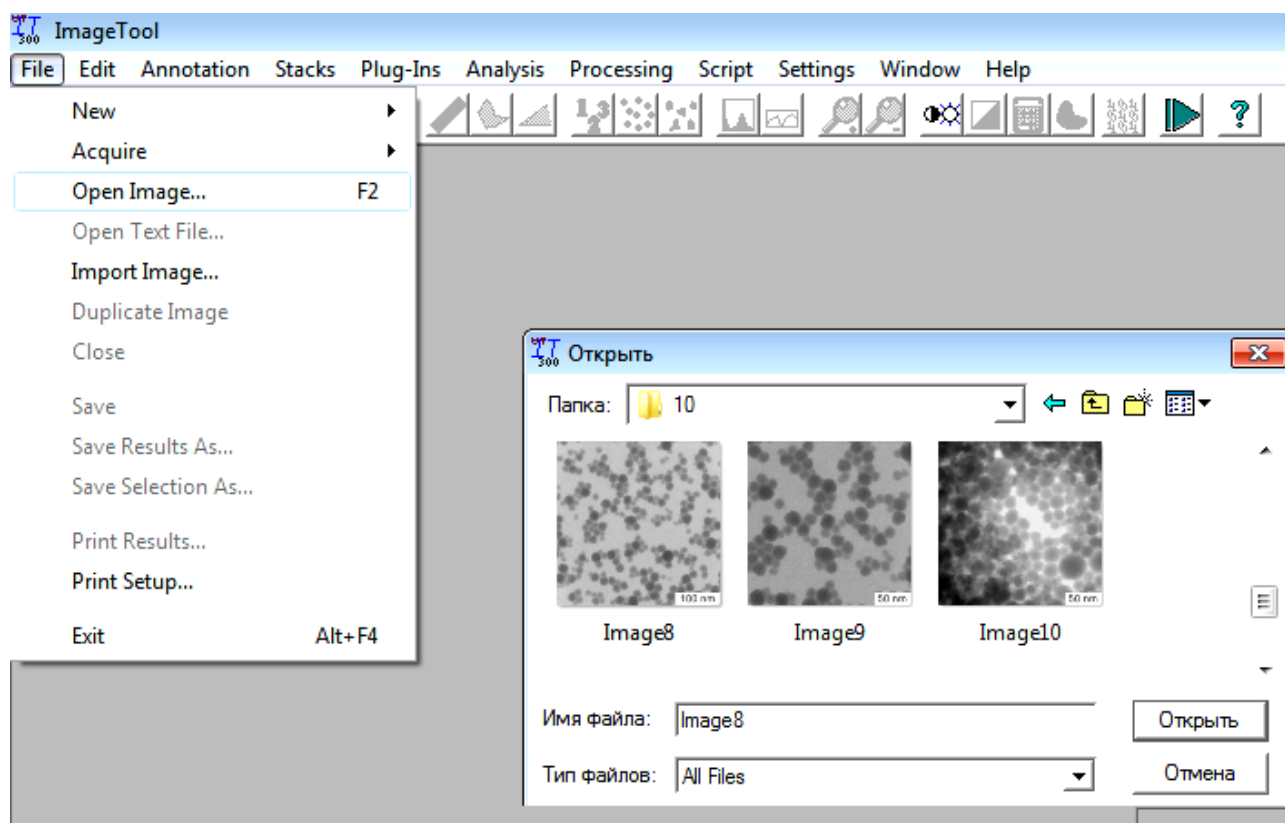


Рис. 26. Открытие графического файла

Для получения информации о размере частиц необходимо провести калибровку области изображения. В меню настройки (Settings) выбираем Calibrate Spatial Measurements, проводим линию известной нам длины. В качестве такой линии выбираем маркер, обычно находящийся в правом нижнем углу микрофотографии. В появляющемся (см. рис.27) диалоговом окне выбираем нужную размерность и задаем длину линии.

После того как проведена калибровка изображения, можно перейти непосредственно к измерению размеров частиц. На вкладке Analysis выбираем способ измерения – расстояние (distance) и проводим измерение диаметров исследуемых частиц. Для удобства измерений можно воспользоваться вынесенной на вспомогательной панели кнопкой – distance (см. рис. 28).

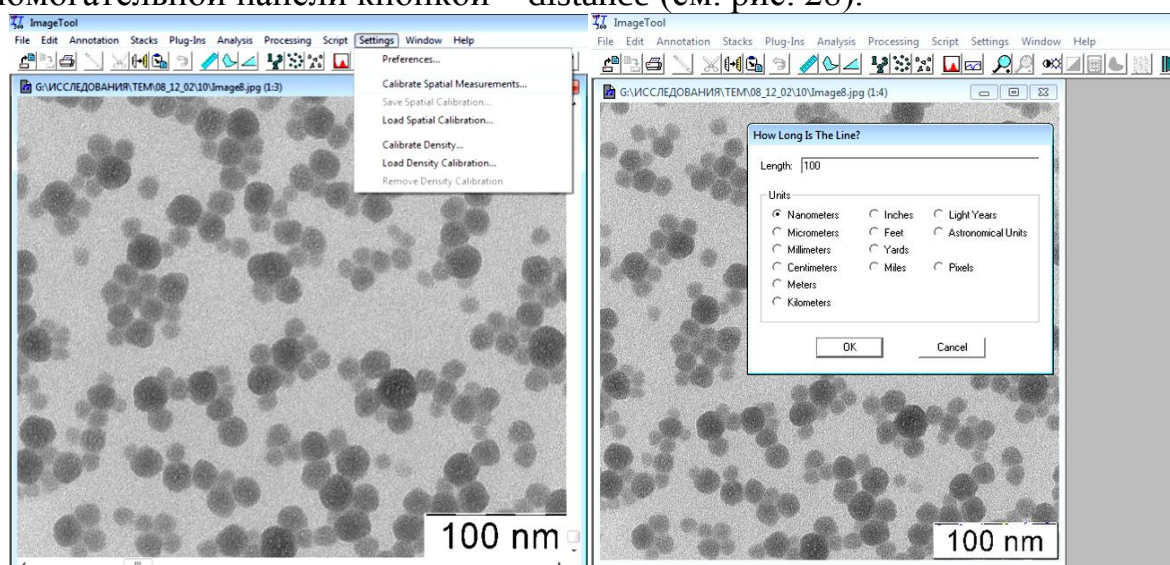


Рис. 27. Калибровка области изображения

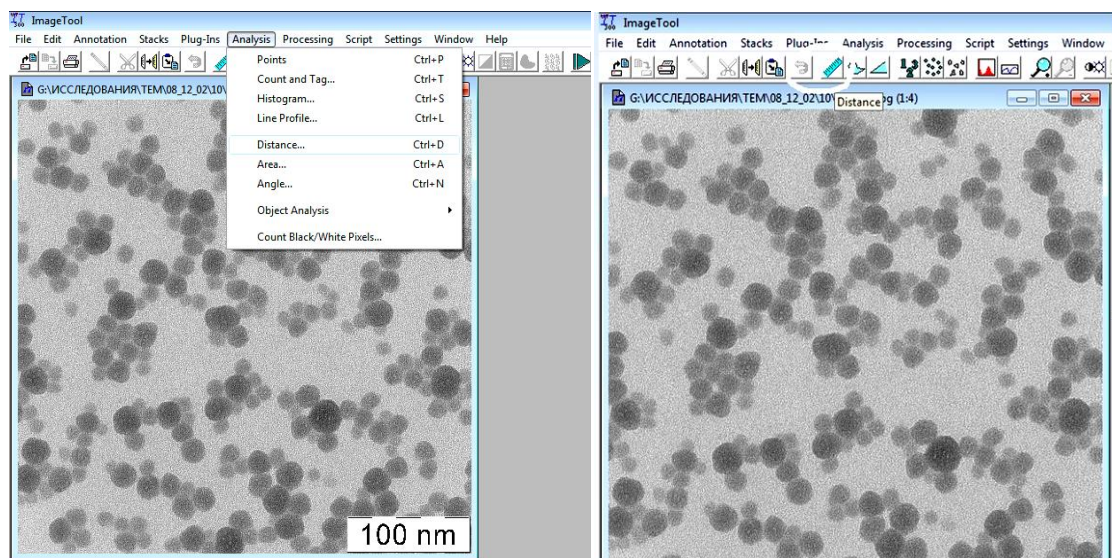


Рис. 28. Измерение расстояния – диаметра частицы

Результаты измерений сохраняются в отдельном окне, автоматически рассчитывается средний диаметр частиц, а также стандартное отклонение (рис. 29). Для дальнейших расчетов полученные результаты можно скопировать в любую программу обработки данных – *Excel*, *Origin*, *Statistica* и т.д.

После подсчета всех частиц на выбранной фотографии необходимо сохранить полученные данные и перейти к следующей, открыв новый файл. При этом если масштаб следующей фотографии отличается, то необходимо провести вновь калибровку области изображения.

Результаты подсчета частиц на основании анализа нескольких фотографий (число частиц – 1000 шт.) приведены в табл. 9.

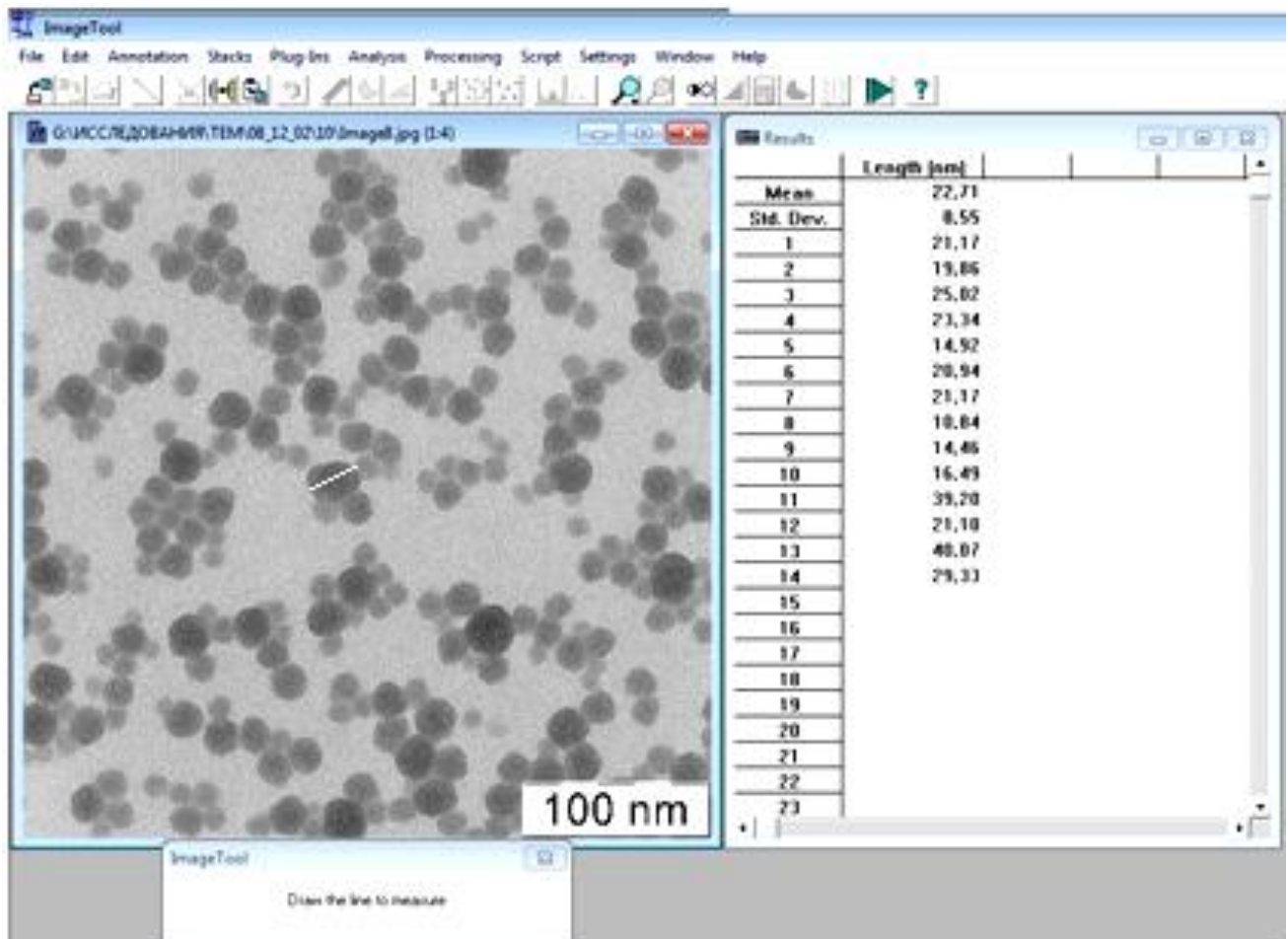


Рис. 29. Окно сохранения результатов измерений

Данные для построения кривых численного распределения частиц по размерам приведены в табл. 10, а сами кривые – на рис. 30.

Таблица 9

Результаты подсчета частиц SiO

Номер фракции	Интервал диаметров, нм	Средний диаметр частиц фракции d_i , нм	Подсчитанное число частиц				
			поле 1	поле 2	поле 3	поле 4	всего n_i
1	7,5–10,0	8,75	3	2	3	2	10
2	10,0–12,5	11,25	31	35	36	28	130
3	12,5–15,0	13,75	68	72	71	69	280
4	15,0–17,5	16,25	56	58	55	61	230
5	17,5–20,0	18,75	32	36	33	39	140
6	20,0–22,5	21,25	21	24	22	23	90
7	22,5–25,0	23,75	11	12	13	14	50
8	25,0–27,5	26,25	7	8	9	6	30
9	27,5–30,0	28,75	5	4	6	4	19
10	30,0–32,5	31,25	3	3	2	2	10
11	32,5–35,0	33,75	2	1	1	2	6
12	35,0–37,5	36,25	0	1	1	1	3
13	37,5–40,0	38,75	1	0	0	1	2
							$\sum n_i = 1000$

Таблица 10

Исходные данные для построения интегральной и дифференциальной кривых численного распределения частиц SiO₂ по размерам

d_i , нм	Число частиц данной фракции n_i	$\Delta Q_n = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$	Содержание частиц с $d \leq d_i$, Q_n , %	$\Delta Q_n / \Delta d$, %/нм
8,75	10	1,0	1,0	0,40
11,25	130	13,0	14,0	5,20
13,75	280	28,0	42,0	11,20
16,25	230	23,0	65,0	9,20
18,75	140	14,0	79,0	5,60
21,25	90	9,0	88,0	3,60
23,75	50	5,0	93,0	2,00
26,25	30	3,0	96,0	1,20
28,75	19	1,9	97,9	0,76
31,25	10	1,0	98,9	0,40
33,75	6	0,6	99,5	0,24
36,25	3	0,3	99,8	0,12
38,75	2	0,2	100	0,08

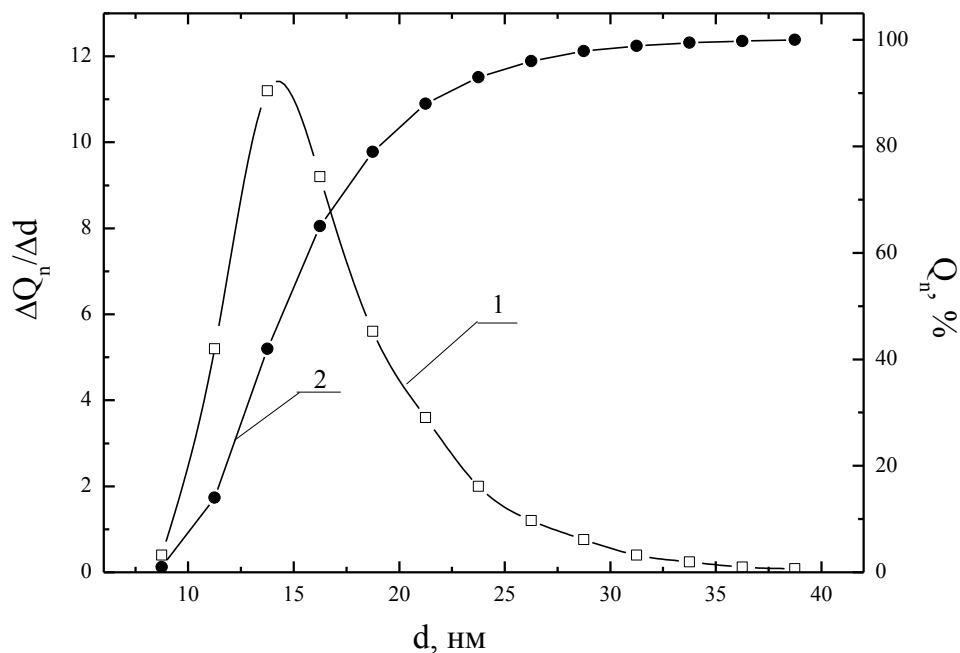


Рис. 30. Интегральная (2) и дифференциальная (1) кривые численного распределения частиц SiO₂ по размерам

В табл. 11–12 приведены данные для расчета и результаты расчета кривых поверхностного и массового распределения частиц по размерам.

Таблица 11

Исходные данные для построения интегральной и дифференциальной кривых поверхностного распределения частиц SiO₂ по размерам

d_i , нм	Число частиц данной фракции n_i	$n_i d_i^2$	$\Delta Q_s = \frac{n_i d_i^2}{\sum n_i d_i^2} \cdot 100\%$	Содержание частиц с $d \leq d_i$ Q_s , %	$\Delta Q_s / \Delta d$, %/нм
8,75	10	765,6	0,2	0,2	0,10
11,25	130	16453,1	5,3	5,5	2,10
13,75	280	52937,5	17,1	22,6	6,90
16,25	230	60734,4	19,7	42,3	7,90
18,75	140	49218,8	15,9	58,2	6,40
21,25	90	40640,6	13,2	71,4	5,30
23,75	50	28203,1	9,1	80,5	3,70
26,25	30	20671,9	6,7	87,5	2,70
28,75	19	15704,7	5,1	92,3	2,00
31,25	10	9765,6	3,2	95,5	1,30
33,75	6	6834,4	2,2	97,7	0,90
36,25	3	3942,2	1,3	99,0	0,50
38,75	2	3003,1	1,0	100,0	0,40
		$\sum n_i d_i^2 = 308875,0$			

Исходные данные для построения интегральной и дифференциальной кривых массового (объемного) распределения частиц SiO₂ по размерам

d_i , нм	Число частиц данной фракции n_i	$n_i d_i^3$	$\Delta Q_w = \frac{n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^3} \cdot 100\%$	Содержание частиц с $d \leq d_i$ Q_w , %	$\Delta Q_w / \Delta d$, %/нм
8,75	10	6699,2	0,1	0,1	0,04
11,25	130	185097,7	3,0	3,1	1,20
13,75	280	727890,6	11,8	14,9	4,70
16,25	230	986933,6	16,0	30,9	6,40
18,75	140	922851,6	15,0	45,9	6,00
21,25	90	863613,3	14,0	59,9	5,60
23,75	50	669824,2	10,9	70,8	4,40
26,25	30	542636,7	8,8	79,8	3,50
28,75	19	451509,8	7,3	87,1	2,90
31,25	10	305175,8	5,0	92,1	2,00
33,75	6	230660,2	3,7	95,8	1,50
36,25	3	142904,3	2,3	98,1	0,90
38,75	2	116371,1	1,9	100	0,80
		$\sum n_i d_i^3$ =6152168,0			

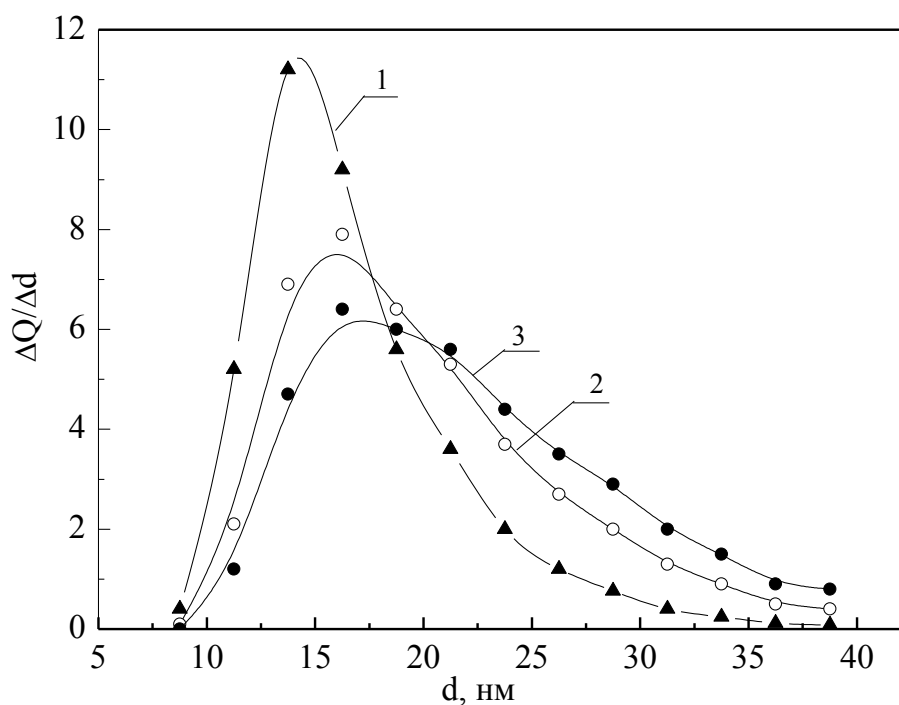


Рис. 31. Дифференциальные кривые численного (1), поверхностного (2) и массового (3) распределения частиц SiO₂ по размерам

Дифференциальные кривые численного (1), поверхностного (2) и массового (3) распределения частиц по размерам приведены на рис. 31.

9. ПРИМЕР РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ СТАТИСТИЧЕСКИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Из данных, приведенных на рис. 31, следует, что исследуемая система является довольно полидисперсной. Чтобы количественно охарактеризовать степень полидисперсности сначала по уравнениям (9 и 11) рассчитаем среднечисленный и среднемассовый диаметры (см. табл. 13).

Таблица 13

Результаты расчета среднечисленного и среднемассового диаметров

$d_i, \text{нм}$	$\frac{n_i}{\sum_i n_i} = f_{ni}$	$f_{ni} d_i$	$\frac{n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^3} = f_{wi}$	$f_{wi} d_i$
8,75	0,01	0,0875	0,001	0,0087
11,25	0,13	1,4625	0,030	0,3375
13,75	0,28	3,8500	0,118	1,6225
16,25	0,23	3,7375	0,160	2,6000
18,75	0,14	2,6250	0,150	2,8125
21,25	0,09	1,9125	0,140	2,9750
23,75	0,05	1,1875	0,109	2,5887
26,25	0,03	0,7875	0,088	2,3100
28,75	0,019	0,5462	0,073	2,0987
31,25	0,01	0,3125	0,050	1,5625
33,75	0,006	0,2025	0,037	1,2487
36,25	0,003	0,1088	0,023	0,8337
38,75	0,002	0,0775	0,019	0,7362
	$\bar{d}_n = \sum_i f_{ni} d_i = 16,90 \text{ нм}$		$\bar{d}_w = \sum_i f_{wi} d_i = 21,78 \text{ нм}$	

Найденные значения средних диаметров позволяют рассчитать степень полидисперсности:

$$\Pi = \frac{\bar{d}_n}{\bar{d}_w} = \frac{16,90}{21,78} = 0,78,$$

а также коэффициент вариации по уравнению (13). Но для этого сначала нужно рассчитать стандартное отклонение для среднечисленного диаметра (см. уравнение (13)). Для расчета используем данные табл. 13, а результаты расчета сводим в табл. 14.

Таблица 14
**Результаты расчета стандартного
отклонения для среднечисленного
диаметра**

$d_i, \text{нм}$	$\frac{n_i}{\sum_i n_i} = f_{ni}$	$f_{ni} (d_i - \bar{d}_n)^2$
8,75	0,01	0,6638
11,25	0,13	4,1462
13,75	0,28	2,7739
16,25	0,23	0,0964
18,75	0,14	0,4804
21,25	0,09	1,7050
23,75	0,05	2,3478
26,25	0,03	2,6241
28,75	0,019	2,6692
31,25	0,01	2,0599
33,75	0,006	1,7040
36,25	0,003	1,1236
38,75	0,002	0,9551
		$\sigma = \left\{ \sum_i f_{ni} (d_i - \bar{d}_n)^2 \right\}^{1/2} = 4,83$

А теперь по уравнению (13) рассчитываем коэффициент вариации

$$K_n = \frac{\sigma}{\bar{d}_n} \times 100\% = \frac{4,83}{16,90} = 28,6\%,$$

величина которого подтверждает большую полидисперсность исследуемой системы.

Далее проверим применимость уравнений нормального и логнормального распределений для описания дифференциальной кривой массового распределения частиц по размерам. Для этого используем данные табл. 12 и уравнения (21) и (23). Обработка этих данных проведена с использованием математического пакета OriginPro 8.6 компании OriginLab Corporation (возможно использование и других пакетов).

Результаты обработки приведены в табл. 15 и на рис. 32–33.

Как видно из данных, приведенных в табл. 15 и на рис. 32–33, уравнение логнормального распределения вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные (стандартное отклонение для логнормального распределения значительно меньше этого параметра, рассчитанного для нормального распределения).

Константы уравнений (21) и (23)

Нормальное распределение		Логнормальное распределение	
$\bar{d}$, нм	σ , нм	$\bar{d}_g$, нм	σ_g , нм
20,1	13,1	20,7	1,4
$R^2 = 0,83$		$R^2 = 0,95$	

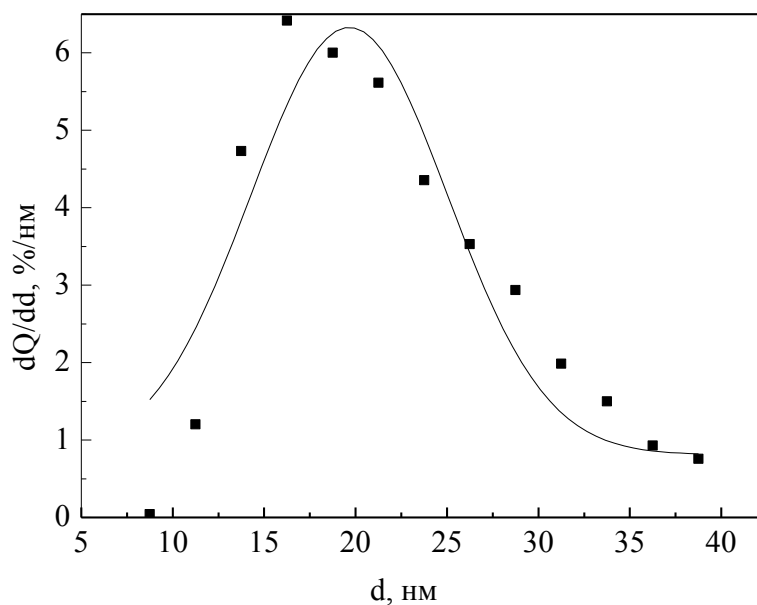


Рис. 32. Обработка экспериментальных данных по уравнению (21) (точки – экспериментальные данные, линия – обработка по уравнению нормального распределения)

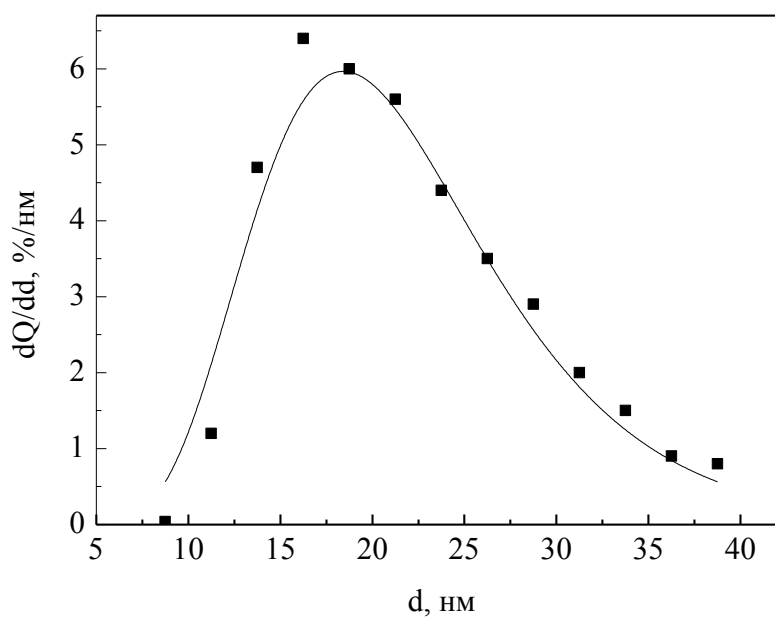


Рис. 33. Обработка экспериментальных данных по уравнению (23) (точки – экспериментальные данные, линия – обработка по уравнению логнормального распределения)

В заключение обработаем экспериментальные данные по одному из эмпирических уравнений распределения – по уравнению Розина–Раммлера (25). Для нахождения констант этого уравнения запишем его несколько иначе:

$$\frac{100}{Q} = \exp \left[- \left(\frac{d}{d_e} \right)^a \right],$$

а затем дважды прологарифмируем:

$$\ln \left(\ln \frac{100}{Q} \right) = a \ln d - a \ln d_e.$$

Последнее соотношение представляет собой уравнение прямой, пригодное для нахождения констант a и d_e . Обработаем интегральную кривую массового распределения частиц по размерам (см. табл. 12) в координатах этого уравнения, предварительно изменив ход интегральной кривой. Чтобы исходные данные соответствовали форме уравнения (25), нужно перейти от восходящей кривой распределения к ниспадающей. Результаты обработки приведены в табл. 16 и на рис. 34.

Таблица 16

Обработка данных в координатах уравнения Розина – Раммлера

d_i , нм	$\ln d$	Q_w , %	$\ln \left(\ln \frac{100}{Q_w} \right)$	$F_R(d)$ (расчет)
8,75	2,1690	100		1,27
11,25	2,4204	99,89	-6,82	2,10
13,75	2,6211	96,88	-3,45	3,01
16,25	2,7881	85,05	-1,82	3,88
18,75	2,9312	69,01	-0,99	4,56
21,25	3,0564	54,01	-0,48	4,90
23,75	3,1676	39,97	-0,087	4,84
26,25	3,2677	29,08	0,21	4,36
28,75	3,3586	20,26	0,47	3,59
31,25	3,4420	12,92	0,72	2,68
33,75	3,5190	7,96	0,93	1,80
36,25	3,5904	4,21	1,15	1,09
38,75	3,6571	1,89	1,38	0,59
$a = 3,16$ $d_e = 24,94$				

Из данных, приведенных на рис. 33, следует, что уравнение Розина – Раммлера, в данном случае, не описывает интегральную кривую во всем диапазоне размеров частиц и может быть использовано для описания только ее части. Константы уравнения (25), приведенные в нижней строке табл. 16, найдены по линейной части рис. 33.

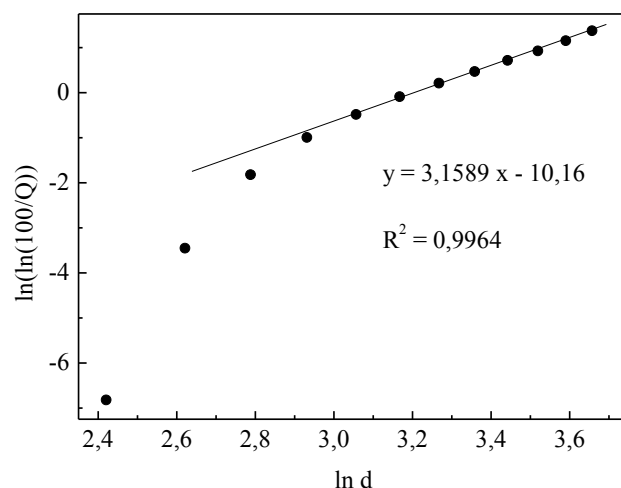


Рис. 34. Интегральная кривая, построенная в координатах
Линейной формы уравнения Розина–Раммлера

В последней колонке табл. 16 приведены результаты расчета дифференциальной кривой распределения частиц по размерам. Дифференциальная кривая рассчитана с использованием найденных констант a и d_e по уравнению, полученному дифференцированием уравнения (25):

$$F_R(d) = a \frac{d^{a-1}}{d_e^a} \exp \left[- \left(\frac{d}{d_e} \right)^a \right]. \quad (34)$$

Графическая иллюстрация применимости уравнения (25) для описания рассматриваемых экспериментальных данных приведена на рис. 35. Из этого рисунка следует, что уравнение Розина – Раммлера довольно плохо описывает распределение частиц в исследуемой системе.

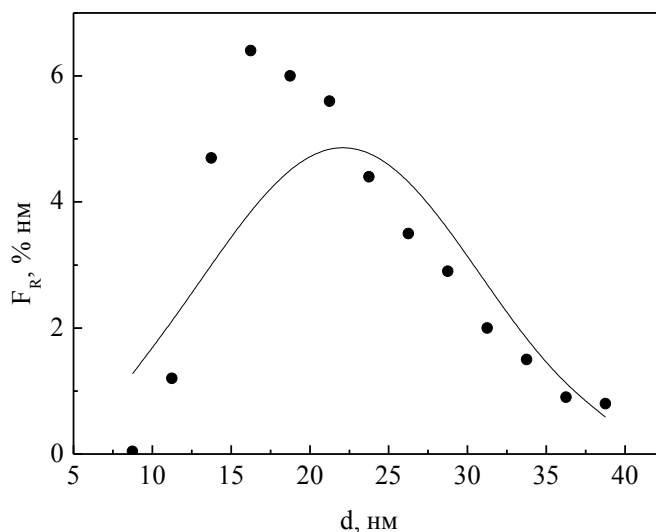


Рис. 35. Экспериментальные данные и дифференциальная кривая,
рассчитанная по уравнению Розина – Раммлера
(точки – экспериментальные данные,
линия – обработка по уравнению Розина – Раммлера)

В целом, из полученных данных следует, что экспериментальная кривая распределения частиц исследуемого образца наилучшим образом описывается уравнением логнормального распределения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроскопические методы анализа являются достаточно простыми и очень информативными методами изучения дисперсного состава различных материалов. Они широко используются для исследования формы, размеров частиц, их морфологии, изучения их строения и структуры.

Современные типы микроскопов позволяют изучать частицы размером до 1 нм, что открывает широкие возможности исследования различных классов дисперсных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

-
1. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
 2. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие для вузов / В. В. Назаров, А. С. Гродский, А. Ф. Моргунов, Н. А. Шабанова, А. Ф. Кривошепов, А. Ю. Колосов; под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского – М.: ИКЦ Академкнига, 2007. – 374 с.
 3. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – Л.: Химия, 1987. – 264 с.
 4. Милославский В. Домашняя микрофотография // Наука и жизнь. – 1998. – №1. С. 65–69.
 5. Кларк Э. Р., Эберхардт К. Н. Микроскопические методы исследования материалов. – М.: Техносфера, 2007. – 376 с.
 6. Егорова О. В. Техническая микроскопия. Практика работы с микроскопами для технических целей. С микроскопом на «ты». – М.: Техносфера, 2007. – 360 с.
 7. Синдо Д., Окиава Т.. Аналитическая просвечивающая микроскопия. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.
 8. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: ИКЦ Академкнига, 2006. – 310 с.
 9. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений России. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.

Учебное издание

ГАВРИЛОВА Наталья Николаевна

НАЗАРОВ Виктор Васильевич

ЯРОВАЯ Оксана Викторовна

**МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ
ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Редактор Р. Г. Чиркова

Подписано в печать 20.12.2012. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 3,02. Уч.-изд. л. 4,18. Тираж 100 экз.

Заказ 166

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Издательский центр
Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Миусская пл., 9