

Сканирующая микроскопия и дисперсионный анализ

Никитин Дмитрий Сергеевич

доцент ОЭЭ ИШЭ

email: NikitinDmSr@yandex.ru

Применение

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

Дисперсионный анализ материалов

Многие свойства дисперсных систем определяются степенью диспергированности вещества дисперсной фазы, а также характером распределения частиц по размерам. Разнообразие методов дисперсионного анализа связано с тем, что для всех методов существуют ограничения по областям размеров частиц. Среди многих методов, позволяющих оценивать дисперсность порошков (метод Брунауэра-Эммета-Теллера, метод Клячко-Гурвича, эпифаниометрия, микроскопия, седиментационный анализ, сканирование движущихся частиц, электронный пробоотборник низкого давления, счетчик Культера и др.), с 1970-х годов выделяется **метод лазерной дифракции**. Он получил широкое распространение и становится приоритетным стандартным методом определения дисперсности частиц во многих отраслях промышленности. При этом главным преимуществом в поставленных вопросах является возможность изучения свойств нано- и микрочастиц в жидких средах в режиме онлайн.

Дисперсионный анализ материалов

Порошок – совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел (частиц или их агрегатов) с небольшими размерами во всех трех измерениях.

В порошковой металлургии условно приняты следующие градации дисперсности: 0,001 – 0,1 мкм (нанопорошки), 0,1 – 10 мкм (тонкодисперсные порошки), 10 – 200 мкм (среднедисперсные порошки), 200 – 1000 мкм (грубодисперсные порошки). Это деление представляется полезным для практических целей.

Дисперсность

Для количественной оценки влияния размерности материалов на те или иные свойства оперируют понятием «дисперсность». В традиционной порошковой металлургии под дисперсностью понимают степень измельчения материала.

Для нанопорошков дисперсность понимается аналогично и принято характеризовать ее одним из ниже перечисленных способов, при этом выбор определяется процессом, для описания или расчета которого требуется знать величину дисперсности. Строгое определение дисперсности: $D = a^{-1}$. Эта мера дисперсности, хотя и очень проста, но используется редко как вследствие ее ненаглядности, так и потому, что в большинстве вычислений используется размер a .

Удельная площадь поверхности

Удельная площадь поверхности (или удельная поверхность) выражается в величине реакционной поверхности (м^2 или см^2) на единицу массы материала (кг или г). Например, величину удельной поверхности (S) порошков металлов и их оксидов традиционно чаще всего определяют с помощью **метода низкотемпературной адсорбции азота** (теория **БЭТ** - Брунауэра-Эммета-Теллера). Реже используют низкотемпературную адсорбцию воздуха по методу Клячко-Гурвича.

Линейный размер частицы

Линейный размер частицы (объекта) показывает дисперсность материала, а количество характеристических размеров для наноматериала показывает его размерность: одномерные (размерность обозначается 1D), двумерные (2D) и трехмерные (3D) (рис.1). **Для определения размерности определяющим является размер по той оси, где он минимальный.** Также бывают нульмерные объекты - точки, не имеющие размера, симметрия D0 (кватновые точки, флуоресцентные точки).

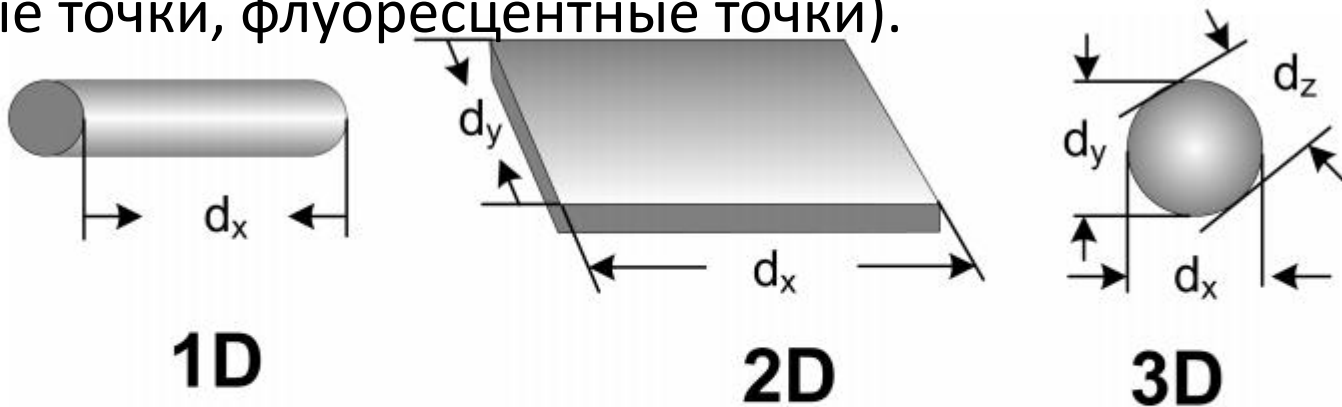


Рис. 1. Размерная характеристика материала: 1D – нанотрубки, нановолокна, нанонити; 2D – нанопленки (нанопокрyтия); 3D – нанопорошки (наночастицы).

Кривая распределения частиц по размерам

Показывает, какого размера и сколько частиц содержится в полидисперсном образце. В таком случае говорят о количественном распределении частиц. В другом случае, говоря о весовом или объемном распределении, можно кривую распределения построить по значениям массы, показывая какого размера и сколько % от общей массы (объема) составляют частицы. На рис. 2. представлена кривая объемного распределения частиц нанопорошка ZrO_2 , из которого ясно, что в данном нанопорошке ~ 11 % частиц/агломератов имеют размер 15-18 мкм. Кривые распределения бывают двух типов. В первом случае на гистограмме указывают процентное содержание частиц по фракциям, при этом охватывается весь диапазон размеров частиц порошка. Например, фракция 1...5 нм, фракция 6...10 нм, фракция 11...15 нм и т.д.. Сумма содержания всех фракций должна быть равна 100%.

Кривая распределения частиц по размерам

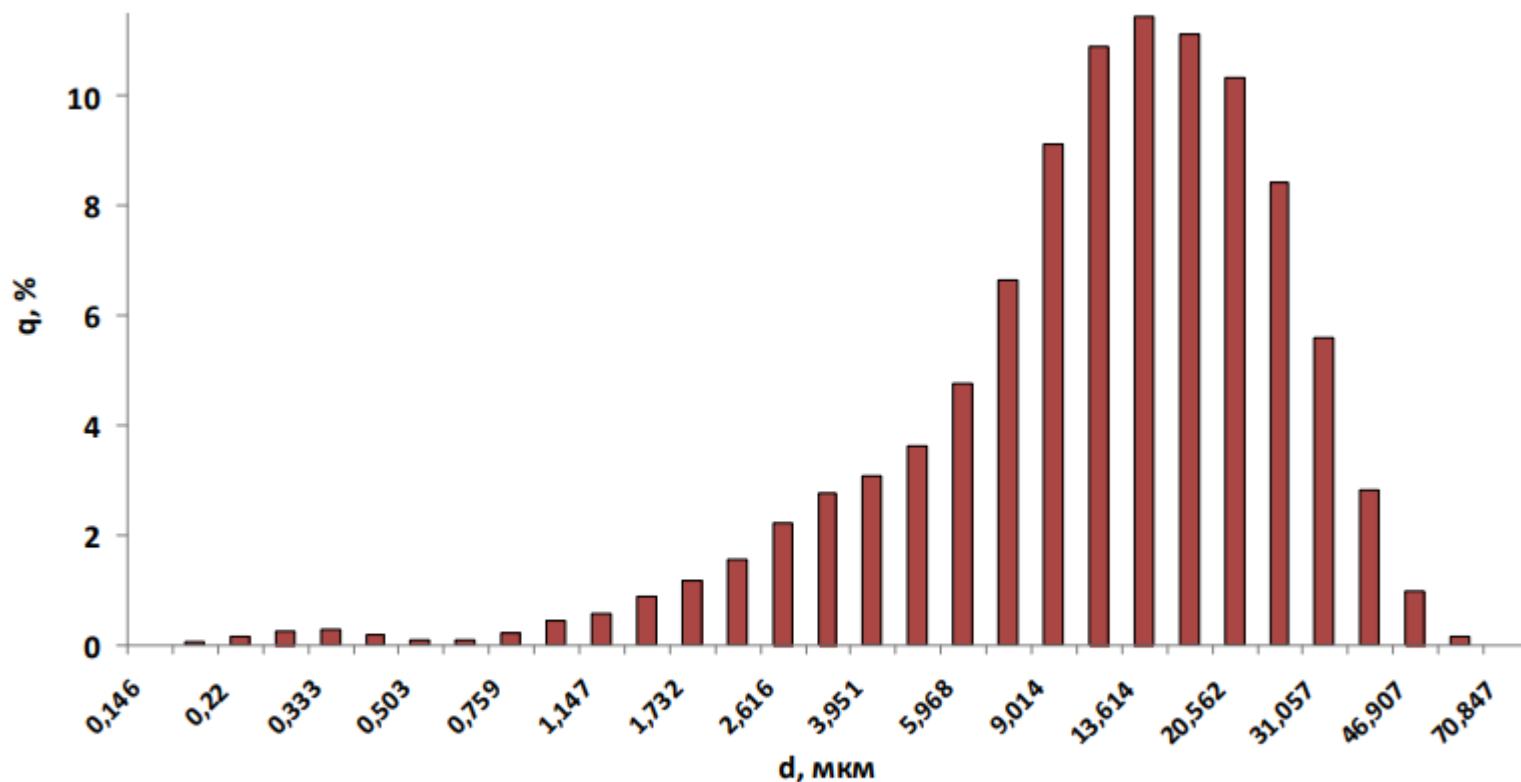


Рис. 2. Кривая объемного распределения частиц нанопорошка оксида циркония по размерам в водном растворе глюкозы

Кривая распределения частиц по размерам

Во втором случае используются кривые плотности функций распределения, на которых по оси ординат откладывается функция, которая представляет собой скорость изменения числа частиц каждого размера с изменением этого размера. В этом случае интеграл всей кривой дает общее число частиц. Если в функции используется относительное число частиц (скорость изменения доли частиц определённого размера – от этого размера), то интеграл должен быть нормирован на 1 (или 100%). Для перехода от кривой распределения к гистограмме нужно разбить кривую на участки по фракциям, взять определённый интеграл для каждой из них и отложить численные значения этих интегралов на гистограмме. Для обратного перехода нужно иметь достаточно подробную гистограмму. При этом нужно будет графически или аналитически продифференцировать гистограмму.

Средний размер частиц

Величина, которая рассчитывается из экспериментальных данных различными методами. Такую характеристику дисперсности выбирают в силу того, что не существует метода, позволяющего получать монодисперсные порошки. При этом в зависимости от способа расчета (определения) среднего размера частиц вводят разные понятия для этого термина.

Если средний размер частиц рассчитывать из значения величины удельной поверхности с учетом плотности материала и формы частиц, образующих порошок, то в данном случае говорят о среднеповерхностном размере частиц. Однако, допуская, что все частицы металлического нанопорошка одного диаметра и их форма сферическая, полученное значение S используют для вычисления условного среднеповерхностного размера частиц порошков $d_{\text{пов}}$ по следующей формуле:

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S}, \quad (1)$$

где $d_{\text{пов}}$ – среднеповерхностный диаметр, м; ρ – плотность вещества, кг/м³; S – площадь удельной поверхности, м²/кг.

Средний размер частиц

По кривой объемного распределения частиц по размерам вычисляют среднее значение частиц с эквивалентным объемом, что при условии постоянной плотности материала идентично среднему размеру частиц с эквивалентным весом. В данном случае говорят о *средневесовом* или *среднем объемном диаметре частиц*. Его можно рассчитать разными способами, например, по формуле:

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)} , \quad (2)$$

где $d_{нов}$ – средний объемный диаметр частиц; d – размер частиц в дисперсии; q – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %.

Микроскопические методы определения дисперсности

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.

Микроскопические методы определения дисперсности

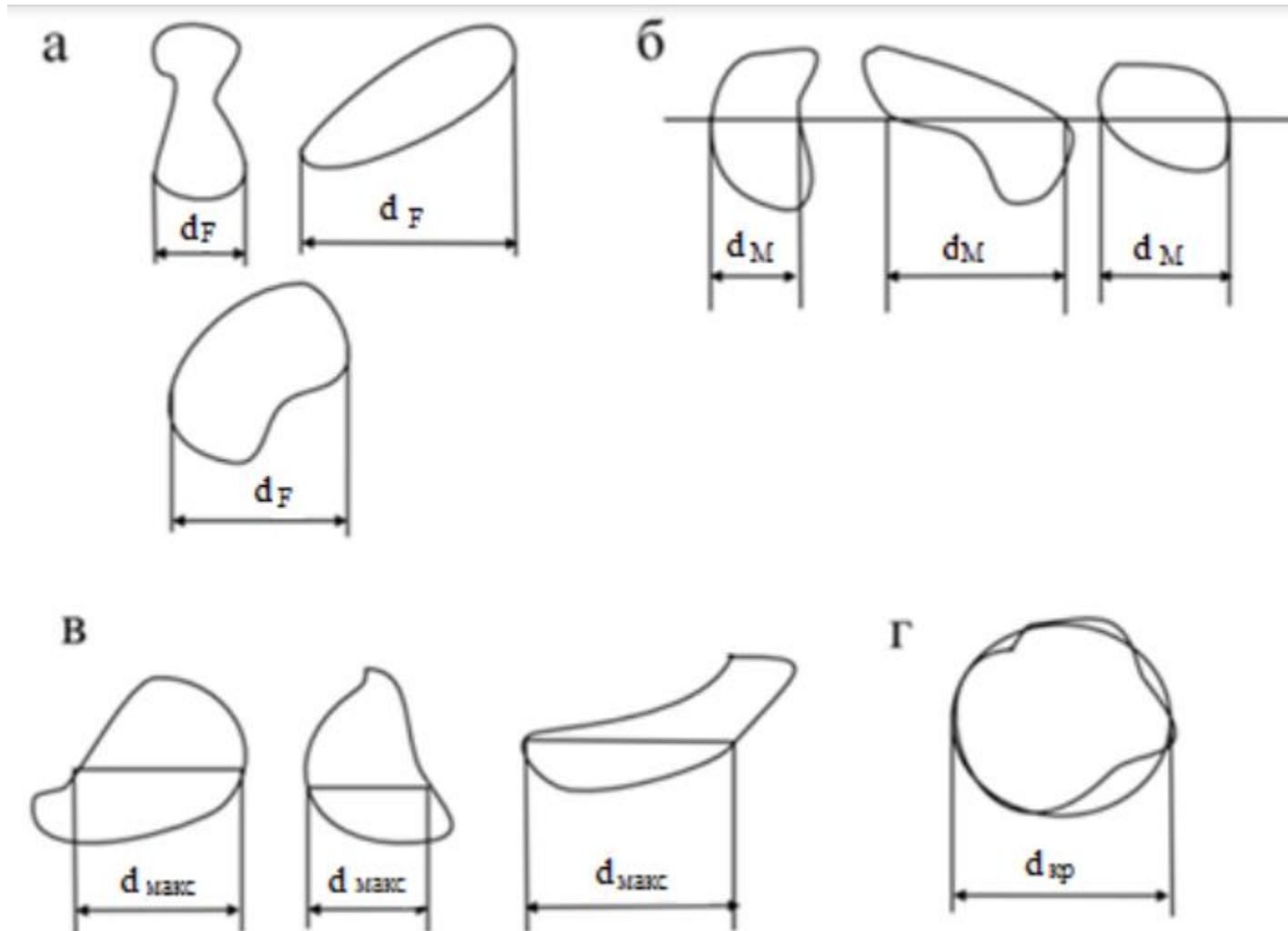


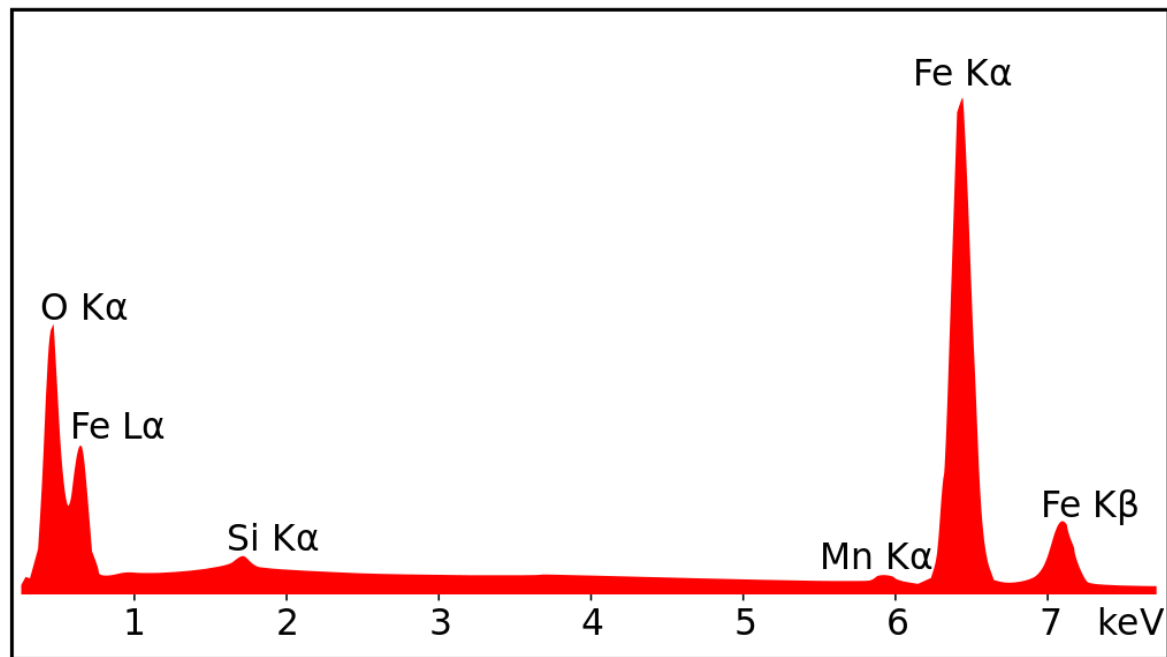
Рис. 3. Виды статистических хорд [1]

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

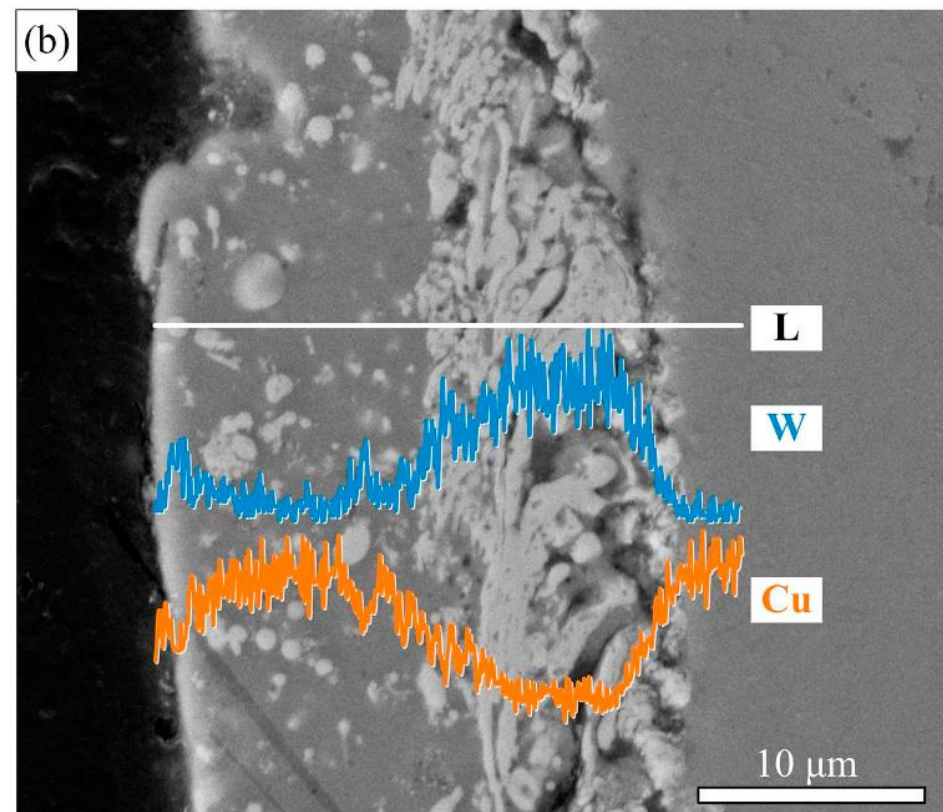
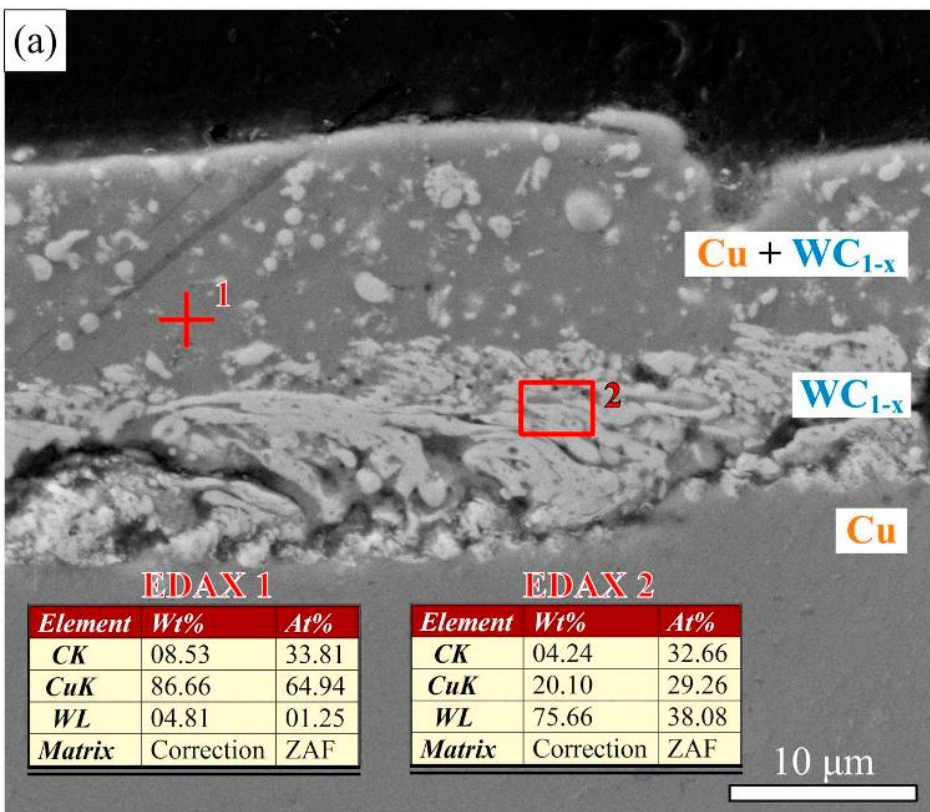
(англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX, EDRS или EDS) аналитический метод элементного анализа твёрдого вещества, базирующийся на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра, вариант рентгеноспектрального анализа.

С помощью пучка электронов (в электронных микроскопах) или рентгеновских лучей (в рентгеновских флуоресцентных анализаторах) атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном составе образца.

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии



Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии



$$\frac{m(C)\%}{M(C)} + \frac{m(Cu)\%}{M(Cu)} + \frac{m(W)\%}{M(W)} = a$$

$$At(C) = \frac{m(C)\%}{M(C) \cdot a} \quad At(Cu) = \frac{m(Cu)\%}{M(Cu) \cdot a} \quad At(W) = \frac{m(W)\%}{M(W) \cdot a}$$

ИДЗ 2

Применение микроскопии для анализа микроструктуры материалов

1. Определить средний размер частиц по значению по результатам БЭТ (с погрешностью)
2. Найти по совокупности микроснимков средний и максимальный размеры частиц по размерам.
3. Рассчитать элементный состав через массовое соотношение (или наоборот) по результатам EDX

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!!!