

### 3. Висновки

В результаті розрахунків було показано, що для двох зразків n – типу провідності -  $(N_d - N_a) \approx 5.5 \cdot 10^{18}$  і  $(N_d - N_a) \approx 2.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , а для зразка р-типу провідності -  $(N_a - N_d) \approx 4.5 \cdot 10^{18}$ . Концентрації донорів і акцепторів з глибокими енергетичними рівнями  $N_{gd}, N_{ga} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , а їх енергія активації  $E_{gd}, E_{ga} \approx 0.012 \text{ eV}$ .

Наявність донорів і акцепторів з глибокими енергетичними рівнями в селенистому свинці приводить до слабкого збільшення концентрації носіїв струму з підвищенням температури в досліджуваних кристалах майже в два рази.

Що ж до природи глибоких домішкових центрів, то це аналогічно, як спостерігається в Ge і Si, можуть бути комплекси вакансій кристалічної ґратки з міжвузельними неконтрольованими домішковими атомами, які вносяться в кристал несертифікованими Pb і Se.

*Розглядаються варіанти застосувань дисперсної діагностики при інжекційному синтезі композитних функціональних матеріалів: до вихідних порошків, до дисперсної фази двофазного струменя, до оксидних включень на поверхні і в об'ємі композитних структур*

*Ключові слова: мікрочастинка, двофазний струмінь, композит*

*Рассматриваются варианты примененной дисперсной диагностики при инъекционном синтезе композитных функциональных материалов: к исходным порошкам, к дисперсной фазе двухфазной струи, к оксидным включениям на поверхности и в объеме композитных структур*

*Ключевые слова: микрочастица, двухфазный поток, композит*

*We are considering variants of the following applications of disperse diagnostics at the injection synthesis of composite functional materials: to original powders, to dispersed phase of a two-phase jet, to oxide inclusions on the surface and in the volume of composite structures*

*Key words: microparticle, two-phase flow, composite*

### 1. Вступ і аналіз публікацій

Технологічні процеси із використанням дисперсних систем характеризуються неповнотою априорної інформації [1,2], у першу чергу, про дисперсний склад,

### Література

1. Я.С. Буджак, М.П. Заячковский. К вопросу о механизме рассеяния носителей тока в PbSe.// УФЖ т.13,№11, 1968.с.1798-1804.
2. Я.С.Буджак. Экранирование домишковых атомов носиями струму та його вплив на властивості кристалів // Фізика і хімія твердого тіла. Т.5.№1.2004.С.77-81.
3. Я.С.Буджак. Экранирование в легованих кристалах // Вісник Національного університету "Львівська політехніка".-«Електроніка».- 2004.- №513. С.112-117.
4. Я.С.Буджак, І.Є. Лопатинський. MathCAD в теорії термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів. Львів. Видавництво Національного університету "Львівська політехніка".2002. с.187.

УДК 620.18:621.793:53.082.5:681.5

# ЗАСТОСУВАННЯ ДИСПЕРСНОЇ ДІАГНОСТИКИ ПРИ ІНЖЕКЦІЙНОМУ СИНТЕЗІ КОМПОЗИТНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

**О.І. Денисенко**

Кандидат технічних наук, доцент  
Кафедра фізики

Національна металургійна академія України  
пр. Гагаріна, 4, м. Дніпропетровськ, Україна, 49600  
Контактний тел.: 099-044-53-92  
E-mail: adenyenko@mail.ru

а також значним запізнюванням у каналах управління, що приводить до погіршення якості одержуваних виробів. Найбільш повною характеристикою дисперсного складу є функція розподілу по розмірним параметрам, наприклад, еквівалентним діаметрам, що дозво-

ляє визначити вміст будь-якої фракції дисперсної фази в порошок. Управління дисперсним складом, який визначає основні властивості порошкових матеріалів, в тому числі якісні показники формуємих із їх використанням композитних структур, реалізується зазвичай виключно стабілізацією технологічних режимів, а апаратурна реалізація методів аналізу обмежується у більшості випадків ситовим, седиментаційним, мікроскопічним методами, які потребують значного часу для проведення аналізу, не дозволяють експресно одержувати достовірну інформацію про дисперсний склад безпосередньо в процесі виробництва [1] і, відповідно, забезпечувати завдяки їй використанню бажану якість вироблюваних дисперсних систем.

Синтез композитного шару тонкого стрічкового електрода хімічного джерела живлення із застосуванням інжекційного методу [3] належить до згаданих вище технологій через те, що включає транспортування порції електрохімічно активного (переважно оксидного) порошку до надзвукового сопла і ударне гальмування розігнаних в соплі мікрочастинок на електродній поверхні. Розігнані мікрочастинки при зіткненні із поверхнею переважно упроваджуються в неї, формуючи приповерхневу композитну структуру [4].

**2. Постановка задачі**

Розвиток застосувань дисперсної діагностики на різних етапах інжекційного синтезу композитних функціональних шарів тонких стрічкових електродів хімічних джерел живлення, а саме: – до вихідних порошків, до дисперсної фази двофазного струменя, до оксидних включень в синтезовані композитні структури, – становить значний фундаментальний і практичний інтерес для підвищення якості електродів.

**3. Основна частина**

Для синтезів композитного шару на поверхні тонкого стрічкового електрода інжекційним методом [4-6] і композитних мікрочастинок у зустрічних двофазних струменях [7-9] використовувались спеціалізовані програмно-апаратні комплекси [3], призначені для експериментальних досліджень ударних взаємодій з порошковими матеріалами. В якості вихідних порошкових матеріалів досліджувались порошки алюмінію [6-8], літій-марганцевої шпінелі (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [7-10] і MnO<sub>2</sub> [6] із функціями розподілу по розмірах в межах діапазону 2-40 мкм [5-10]. Дослідження функцій розподілу по розмірах вихідних порошкових матеріалів і синтезованих композитних електродних структур здійснювались із застосуванням растрових електронних мікроскопів JSM-35 фірми JEOL (Японія), AMRAY (США) і 106I (Україна) [5-9].

**Діагностика вихідних порошків для інжекційного синтезу композитних електродних шарів**

Для спостережуваних на електронних мікрофотографіях мікрочастинок (рис. 1а і 1в) і поверхневих дисперсних включень (рис. 2а і 2в) характерні різні розміри і різноманітність форм. Для оцінки розподілів по розмірах зображення окремих мікрочастинок (дисперсних включень) на мікрофотографіях нумерували-

ся. Для кожного пронумерованого зображення мікрочастки (дисперсного включення) визначався середній розмір шляхом усереднювання ряду вимірів уздовж прямих, проведених через центр зображення мікрочастинки (дисперсного включення).

Експериментально визначувані функції розподілів в наукових джерелах у першому наближенні переважно представляються у вигляді гістограм з невеликою (порядка 10-20) кількістю рівних по величині інтервалів розбиття діапазону параметра (наприклад, рис. 1б). Можливість використання для того ж діапазону на порядок більшої кількості первинних інтервалів [11] якісно змінює ситуацію з точки зору підвищення точності представлення результатів за рахунок перетворення гістограм на надмірних кількостях інтервалів дискримінації в гістограми на об'єднаних інтервалах індивідуально оптимізованих довжин з подальшим перетворенням в аналітичні функції (рис. 1г, лінія 1) [12]. На рис. 1г (лінія 1) наведено приклад функції розподілу по розмірах зображень мікрочастинок MnO<sub>2</sub> (рис. 1в), побудованої із використанням критерію гладкості. Подальші оцінки і перетворення функцій розподілу потребують врахування форм мікрочастинок і їх перетинів. При визначенні функцій розподілів по розмірах площі поверхні рис. 1г (лінія 2) та об'єму (рис. 1г, лінія 3) мікрочастинок цього порошку було використано припущення сферичності їх форми. Відмінність перетри реальних мікрочастинок від сферичного може бути при необхідності врахована коефіцієнтом форми (або функцією розподілу по розмірах коефіцієнта форми).

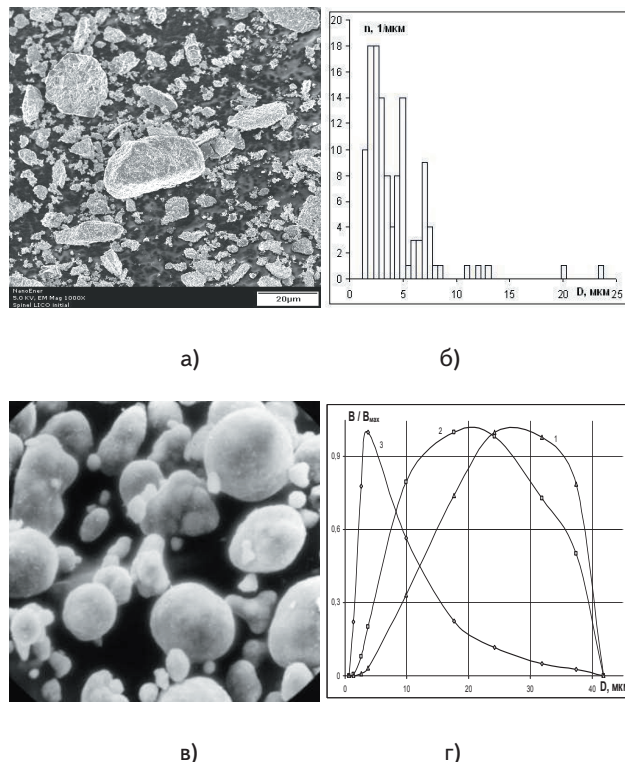


Рис. 1. Морфологія вихідного порошку (а) літій-марганцевої шпінелі (PEM) і гістограма (б) розподілу його мікрочастинок по розмірах [10]. Морфологія вихідного порошку (в) MnO<sub>2</sub> (PEM) і (г) — нормовані на відповідні максимумами В/В<sub>max</sub> розподіли об'ємної концентрації (1), площі поверхні (2) та об'єму (3) мікрочастинок цього порошку по їх розмірах (D — діаметр мікрочастинок) [6]

Символьне відношення  $V/V_{max}$ , яким на рис. 1г (а також на рис. 2б, рис. 2в і рис. 3б) помічена вертикальна вісь графіка для розподілу по розмірах мікрочастинок об'ємної концентрації (лінія 3) відповідає відношенню  $N/N_{max}$  її поточної величини  $N$ , зіставленої кожному фіксованому розміру мікрочастинок, до максимально досяжної  $N_{max}$  на досліджуваному діапазоні їхніх розмірів. Аналогічно для розподілу по розмірах мікрочастинок відповідних часток від всієї площі поверхні мікрочастинок порошку (лінія 2) – відношення  $V/V_{max}$  відповідає відношенню  $S/S_{max}$  поточної величини  $S$  сумарної площі поверхні мікрочастинок кожного розміру до максимально досяжної  $S_{max}$  в межах діапазону розмірів мікрочастинок.

Аналогічно для розподілу по об'ємах мікрочастинок (лінія 2) відношення  $V/V_{max}$  відповідає відношенню  $V/V_{max}$  поточної величини  $V$  сумарного об'єму мікрочастинок кожного розміру до максимально досяжного її значення  $V_{max}$  в межах діапазону розмірів мікрочастинок [6, 9, 13].

З функцій розподілу кількостей мікрочастинок, наприклад, вихідного порошку  $MnO_2$ , по параметрах (рис. 1г), отриманих в результаті аналізу електронних мікрофотографій зразків його проб (рис. 1в), отримано, що основна маса початкового порошку зосереджена у відносно невеликій кількості «крупних» (20-35 мкм) мікрочастинок (рис. 1г, лінія 3), максимум поверхні оксиду доводиться на «середні» (поблизу 20 мкм) мікрочастки (мал. 1г лінія 2), а кількісно помітно переважають «дрібні» (максимум поблизу 4 мкм) мікрочастки (рис. 1г, лінія 1) [6].

#### Діагностика оксидних включень на поверхнях синтезованих композитних структур

Один із варіантів оптимізації структури композитного приповерхневого шару стрічкового електрода [7, 8] включає попереднє формування композитних мікрочастинок інжекцією мікрочастинок оксиду в мікрочастинок алюмінію в зустрічних двофазних струменях з подальшою заміною інжекції в приповерхневий шар стрічкового електрода оксидних мікрочастинок на інжекцію попередньо сформованих композитних мікрочастинок [8]. Серед порошкових продуктів синтезу, отриманих в зустрічних двофазних струменях, особливу увагу було приділено композитним структурам (рис. 2а), спостережувані на поверхні яких мікрочастинок мають характерні для літій-марганцевої шпінелі форми та близький до рівномірного розподіл їх по поверхні.

Функції розподілів кількості, поверхні й об'єму мікрочастинок шпінелі, спостережуваних на поверхні композитних мікрочастинок (рис. 2а), відносяться до діапазону 100-500 нм їх розмірів (рис. 2б).

Значною трансформацією в напрямку подрібнення вихідних оксидних мікрочастинок відносно дисперсності вихідного оксидного порошку супроводжується також і процес інжекції порошкової суміші при формуванні приповерхневого композитного шару тонкого стрічкового електрода, результати досліджень якого на прикладі гранично низьких поверхневих концентрацій мікрочастинок  $MnO_2$  наведено в [6]. Серед найдрібніших дисперсних включень, приблизно рівномірно розподілених по поверхні тонкої електродної

стрічки (рис. 2в), спостерігається значна кількість мікрочастинок з розмірами 100-500 нм.

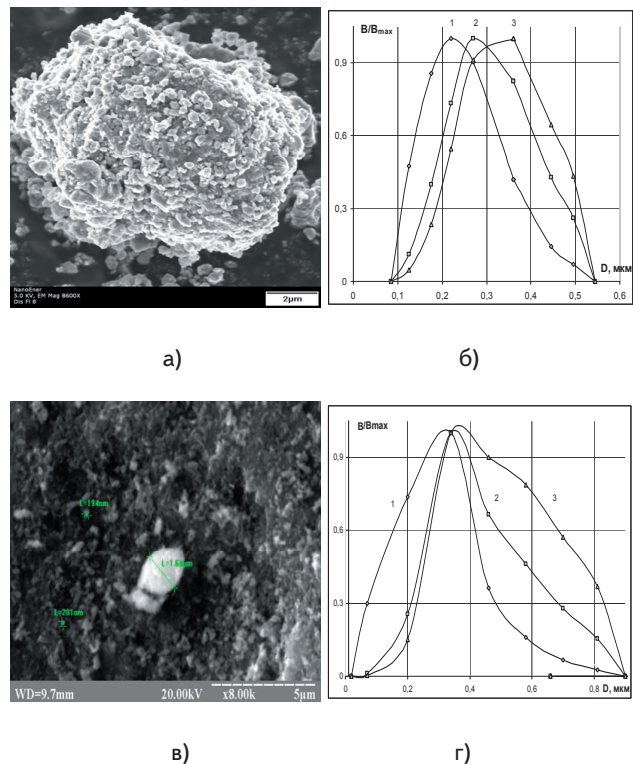


Рис. 2. Дисперсні включення на поверхнях композитної мікрочастинок (а) [9] і електродної стрічки (в) [6] і відповідні ((а) – (б); (в) – (г)) розподіли їх кількостей (1), площі поверхні (2) та об'ємів (3) по їхніх розмірах (Всі розподіли нормовані на власні максимуми ( $V/V_{max}$ ))

Суттєвим джерелом найдрібнішої моди дисперсності (100-500 нм) оксидних включень системи  $Mn-O$  при інжекційних синтезах двофазним струменем як безпосередньо композитного шару тонкого стрічкового електрода, так і композитних мікрочастинок в зустрічних двофазних струменях є ударна взаємодія стикаючихся мікрочастинок поблизу оброблюваних поверхонь створюваних композитних електродних структур [6, 9].

#### Діагностика оксидних включень в товщі композитного шару тонкого стрічкового електрода

Для демонстрації можливостей застосування дисперсної діагностики до об'ємних включень в товщі композитних структур дослідимо розподіл електрохімічно активного оксиду по мікрофотографії поперечної перетину зразка композитного шару (рис. 3а), еталонного для тонкого стрічкового електрода хімічного джерела струму (але синтезованого без використання інжекційного методу), який містить мікрочастки шпінельної фази ( $LiMn_2O_4$ ) і електропровідну матрицю (вуглець) [13].

Для спостережуваних на мікрофотографії (рис. 3а) мікрочастинок характерні різні розміри, хаотичний розподіл по шару як по товщині, так і по площинах, паралельних підкладці, різноманітність форм. У табл. 1 представлені впорядковані у напрямі зростання середні розміри спостережуваних зображень мікрочастинок, а в табл. 2 – функція розподілу по розмірах зображень частинок, отримана в рамках вищевикладеного підходу із залученням критерію гладкості.

**Таблиця 1**

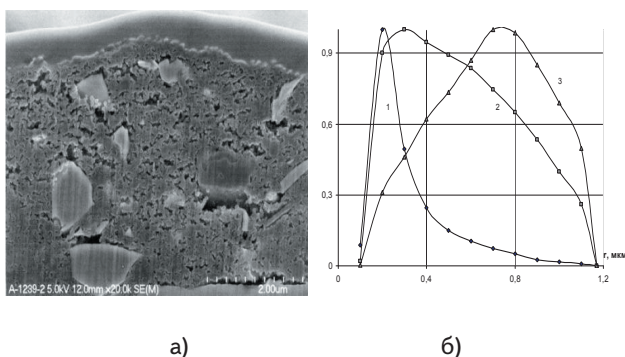
Середні розміри зображень мікрочастинок на зрізі композитного шару					
№	г, мкм	№	г, мкм	№	г, мкм
1	0,11	7	0,26	13	0,6
2	0,11	8	0,27	14	0,61
3	0,16	9	0,33	15	0,62
4	0,2	10	0,39	16	0,93
5	0,21	11	0,44	17	0,98
6	0,23	12	0,46	18	1,16

Звернемо увагу на те, що зріз композитного шару, що досліджується, містить центральні перетини для одних мікрочастинок (тобто такі, що проходять через центри і мають максимальні площі), і зовсім не центральні – для інших мікрочастинок [2, 12]. Нерівномірним представляється допущення про такий ефект або механізм, який зв'язує центри мікрочастинок, спостережуваних на зрізі шару, у випадково вибрану площину зрізу цього шару, що спостерігається на досліджуваній електронній мікрофотографії.

**Таблиця 2**

Функція розподілу по розмірах зображень мікрочастинок								
г, мкм	0	0,13	0,21	0,3	0,41	0,54	0,89	1,17
f(r), мкм <sup>-1</sup>	0,0	37,5	42,9	30,0	23,1	18,8	5,6	0,0

Навіть для монодисперсних мікрочастинок випадковість величини відстані від площини спостереження до центру кожної конкретної мікрочастинки приведе до розподілу спостережуваних площ перетинів мікрочастинок від максимальної величини (при перетині центра мікрочастинки площиною спостереження), до зникаюче малих величин (при перетинах краю мікрочастинки). Це приводить до того, що крупніші мікрочастинки своїми нецентральними перетинами проявляються у всіх класах розмірів, відповідних центральним перетинам дрібніших мікрочастинок, а функція розподілу по розмірах мікрочастинок в досліджуваному шарі відрізняється від функції розподілу по розмірах спостережуваних в площині зрізу шару зображень мікрочастинок [12]. З урахуванням залежності об'єму, з якого мікрочастинки можуть спостерігатися на зрізі, від їх розміру, побудовані функції, представлені на рис. 3б.



**Рис. 3.** Мікрофотографія поперечного перетину композитного шару тонкого електрода хімічного джерела струму і нормовані на відповідні максимуми розподіли об'ємної концентрації (1), площі поверхні (2) і об'єму (3) мікрочастинок шпинели по їх розмірах в межах цього шару [12]

Для досліджуваного композитного шару тонкого електрода хімічного джерела струму з урахуванням його розмірів (плоский шар діаметром 1 см і товщиною 6 мкм) і при використанні допущення про рівномірність розподілу центрів мікрочастинок за об'ємом на одну мікрочастику доводиться в середньому трохи менше кубічного мікрометра, а на середню відстань між мікрочастиками – приблизно один мікрометр. Загальний об'єм всіх мікрочастинок становить приблизно 45% від об'єму досліджуваного шару.

**До можливостей лазерної діагностики дисперсної фази двофазного струменя**

Необхідність вдосконалення методів і засобів діагностики дисперсної фази двофазних струменів обумовлена зростаючою актуальністю проведення прямих вимірювань параметрів дисперсних частинок при оптимізації технологій із застосуванням подрібнених матеріалів. Найбільш інформативними та експресними і через те найбільш придатними для використання в системах контролю і керування дисперсним складом в процесах із використанням дисперсних систем є фотоелектричні методи [1], які потенційно здатні забезпечити контроль дисперсного складу в режимі реального часу.

Експрес-аналізатори дисперсного складу порошків засновані на вимірюванні розмірів окремих мікрочастинок [1]. Поодиначна подача мікрочастинок в зону аналізу фотоелектричного перетворювача забезпечує перетворення розмірних параметрів, які характеризують окрему мікрочастинку, в електричний імпульс, амплітуда, форма, площа, тривалість якого окремо або в сукупності містять інформацію про розмір частинки. Обробка імпульсного потоку (сортування імпульсів по їх електричних параметрах і накопичення інформації про кількість зареєстрованих мікрочастинок) виконується із використанням багатоканальних аналізаторів [1, 2]. При градуванні аналізаторів в якості стандартних зразків використовуються дисперсні системи з різко вираженою модою і малою дисперсією розмірів частинок [14].

Зважаючи на те, що діапазон розмірів (2-40 мкм) мікрочастинок вихідних для технології інжекційного синтезу композитних функціональних матеріалів порошків (рис. 1) є одного порядку із діаметром сфокусованого лазерного променя сучасних вимірювальних лазерів, представляються доцільними адаптація і використання до цих порошків методів лазерної діагностики.

Стосовно технології інжекційного синтезу композитних функціональних матеріалів застосування лазерної діагностики доцільні в першу чергу до дисперсної фази при організації оперативного контролю режиму транспортування дисперсної фази до надзвучкового сопла, а також індикації (або дослідження параметрів дисперсної фази в двофазному струмені безпосередньо над оброблюваною поверхнею тонкого стрічкового електрода.



**Рис. 4.** Оптична схема установки для лазерної діагностики дисперсної фази двофазного струменя (1 – лазер, 2 – лінзи, 3 – досліджуваний потік, 4 – світлофільтр, 5 – фотоелектронний перетворювач) [2]

На рис. 4 наведено приклад оптичної схеми установки для лазерної тіньової діагностики мікрочастинок дисперсної фази двофазного струменя. Промінь лазера 1 лінзою 2 фокусується в межах двофазного струменя 3. Мікрочастинки дисперсної фази формують тіньові діагностичні сигнали при перетинанні вимірювального оптичного об'єму сфокусованого лазерного випромінювання із нерівномірним, але стабільним в часі розподілом інтенсивності. Ці сигнали поступають в приймальний оптичний канал, що містить фокусуючу лінзу 2, світлофільтр 4 і фотоелектронний перетворювач 5.

#### 4. Висновки

Наведено приклади застосувань дисперсної діагностики із використанням растрової електронної

мікроскопії при інжекційному синтезі композитних функціональних матеріалів як до вихідних порошків, так і до оксидних включень на поверхнях синтезованих композитних шарів тонких стрічкових електродів і окремих композитних мікрочастинок.

Розглянуто специфіку і інформативні можливості дисперсної діагностики по електронним мікрофотографіям поперечних перетинів композитного шару тонкого стрічкового електроду хімічного джерела струму.

Рекомендовано використання лазерної дисперсної діагностики при інжекційному синтезі композитних функціональних матеріалів при організації оперативного контролю режиму транспортування дисперсної фази до надзвукового сопла, а також індикації параметрів дисперсної фази двофазного струменя безпосередньо над оброблюваною поверхнею тонкого стрічкового електроду.

#### Література

1. Тігарев А.М. Контроль та управління дисперсним складом порошків у технологічних процесах їх виробництва [Текст] / А.М. Тігарев // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Одеса, 2004. – 20 с.
2. Денисенко А.И. К взаимосвязи многомерных функций распределений частиц двухфазного потока и теневого сигнала от них по параметрам [Текст] / А.И. Денисенко // «Системные технологии». Региональный межвузовский сборник научных трудов. – Выпуск 2 (49). – Днепропетровск, 2007. – С. 149–160.
3. Денисенко А.И. Программно-аппаратный комплекс для инжекционного синтеза композитных функциональных материалов [Текст] / А.И. Денисенко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий Выпуск 3/1(45). – Харьков, 2010. – С. 44–48.
4. Денисенко А.И. Преимущества и ограничения инжекционного метода формирования металлокомпозитного катода [Текст] / А.И. Денисенко // Теория и практика металлургии. – 2007. – № 4-5. – С. 94-97.
5. Денисенко А.И. Свойства и особенности формирования металлокомпозитного слоя электрода, синтезированного с применением HDS – технологии [Текст] / А.И. Денисенко, А.А. Балакин, Е.Д. Подгорная, Р.Ю. Чигиринский // Металлознавство та термічна обробка металів: Науков. та інформ. журн. ПДАБА. – Дніпропетровськ, 2008. – № 4(43). – С. 27-35.
6. Денисенко О.І. “Дисперсність системи Мп-О металлокомпозитного слоя электрода при инжекционном методе его формирования [Текст] / О.І. Денисенко, О.А. Балакин, Р.Ю. Чигиринський // СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ МЕТАЛУРГІЇ. Наукові праці. – Т.9. – Дніпропетровськ: «Системні технології», 2007. – С. 103-113.
7. Денисенко А.И. К оценке эффективности металлокомпозитного катодного материала по плотности [Текст] / А.И. Денисенко // // Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції “Наука: Теорія та практика – 2006”. – Т.3. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2006. – С. 3-5.
8. Денисенко А.И. Структура и свойства металлокомпозитных микрочастиц для инжекционного метода формирования электрода [Текст] / А.И. Денисенко // Системные технологии. Региональный межвузовский сборник научных трудов. – Выпуск 3 (56). – Т.2. – Днепропетровск. – 2008. – С. 17–21.
9. Денисенко О.І. Дисперсність системи LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> металокомпозитних структур при синтезі інжекційним методом [Текст] / О.І. Денисенко, К.Д. Підгорна // Науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів». – Київ. – 2009. – № 2. – С. 51-55.
10. Денисенко А.И. К инжекционному методу формирования металлокомпозитного катода [Текст] / А.И. Денисенко // Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов. – Днепропетровск, АРТ-ПРЕСС, 2007. – С. 108-118.
11. Денисенко О.І. До проблеми виділення функції розподілу по параметрах імпульсів з гістограм при лазерній діагностиці дисперсної фази плазмових потоків [Текст] / О.І. Денисенко // Україна наукова 2003. – Дніпропетровськ, 2003. – Т. 31. – С. 24 – 26.
12. Денисенко А.И. К анализу функций распределения частиц дисперсной фазы по параметрам [Текст] / А.И. Денисенко, С.А. Денисенко // Теорія та методика навчання фундаментальних дисциплін у вищій школі: Збірник наукових праць. Кривий Ріг, 2005. – Т.2. – С. 119-124.
13. Денисенко А.И. О распределении микрочастиц электрохимически активного оксида в тонком электроде [Текст] / А.И. Денисенко, С.А. Денисенко, Е.Д. Подгорная // Materialy IV Mezinarodni vedecko-prakticka konference „Veda: Teorie a Praxe–2008” - Dil 12. Technicke vedy: Praha. Publishing House „Education and Science”. s.r.o. 2008 – s. 3-6.
14. Тігарев А.М. Методика градуировки информационно-измерительных систем анализа дисперсности [Текст] / П.Н. Монтик, А.М. Тігарев // Тр. Одес. политехн. ун-та. – Одесса, 2002. – Вып.2(18). – С. 44-48.