

УДК 54.084

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДАМИ СТАТИЧЕСКОГО ЛАЗЕРНОГО РАССЕЯНИЯ И ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

© Р. А. Миронов, М. О. Забейайлов, В. С. Якушкина, М. Ю. Русин¹*Статья поступила 3 ноября 2015 г.*

Определены условия диспергирования порошка диоксида циркония с добавкой 3 % мол. оксида иттрия. Гранулометрический состав порошка определяли методами статического лазерного рассеяния и оптической микроскопии. Методом электрофореза с титрованием измеряли зависимость величины дзета-потенциала суспензии частиц диоксида циркония от pH среды. Исследовано влияние показателя кислотности на стабильность суспензии в процессе измерения. Показано, что стабильная суспензия может быть получена смещением pH среды диспергирования как в область «кислых», так и «щелочных» значений, а также добавлением поверхностно-активных веществ, например, Dolapix CE 64.

Ключевые слова: метод статического лазерного рассеяния; изоэлектрическая точка диоксида циркония; гранулометрический анализ; стабилизация суспензий.

Гранулометрический состав (ГС) порошка, применяемого для получения керамических материалов, оказывает существенное влияние на свойства керамики. Так, наличие в порошке агломератов может приводить к возникновению дефектов [1]. Поэтому задача определения ГС крайне актуальна.

Определение ГС порошков можно разделить на три основных этапа: пробоотбор, диспергирование и непосредственно измерение.

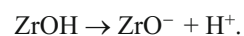
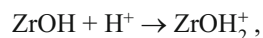
Этап пробоотбора состоит в выборе пробы для анализа (обычно менее 1 г) из общей массы порошка. На этой стадии основной источник ошибок — нарушение принципа равновероятности, т.е. условия, когда для любой части общей массы порошка вероятность быть выбранной в качестве пробы одинакова. Пробоотбор оказывает существенное влияние на результат измерения ГС (прежде всего, частиц размерами >1 мкм) [2].

Влияние диспергирования значительно возрастает при уменьшении размеров частиц. В сухом виде частицы размерами <1 мкм склонны к агломерации вследствие действия сил Ван-дер-Ваальса. В то же время определение ГС порошков в виде водных суспензий дает ряд преимуществ по сравнению с сухим состоянием. Жидкостное измерение позволяет разрушать агломераты при помощи ультразвука (УЗ) и использовать поверхностный заряд частиц для препятствия новой их агломерации в процессе измерения. Эффект УЗ-разбиения агломератов достигается за счет кавитации. При этом основные параметры, влияющие на ультразвуковую деагломерацию, — частота, интенсивность и характеристики среды диспергирования. Частота УЗ, способного вызывать кавитацию, лежит

в области 20 – 100 кГц [4 – 6]. Для создания условий, препятствующих повторной агломерации, проводят стабилизацию суспензий, которая особенно важна при размерах частиц <1 мкм.

Взаимодействие частиц материала в суспензии определяется их поверхностным зарядом, расстоянием между ними и концентрацией ионов в жидкости. Основные действующие на частицы электростатические силы — силы отталкивания и притяжения. Для стабильности частиц в суспензии должны преобладать силы отталкивания. Количественно электростатическое взаимодействие характеризуется величиной дзета-потенциала. Чем больше избыточный заряд на поверхности частицы, тем больше его абсолютное значение и тем больше отталкивание, а следовательно, и стабилизация.

Значение pH, при котором дзета-потенциал равен нулю, называется изоэлектрической точкой (ИТ). ИТ чистого диоксида циркония может находиться в интервале pH от 4 до 11 в зависимости от технологии получения ZrO₂ и условий измерения [7 – 10, 12]. На поверхности чистого диоксида могут идти следующие реакции:



Таким образом, в зависимости от кислотности среды частицы ZrO₂ могут иметь как положительный, так и отрицательный заряд.

Длительное старение суспензии частиц ZrO₂ в двудистиллированной воде может смещать положение ИТ в область кислых сред (pH = 4,5 – 5) [10].

¹ ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина, г. Обнинск, Россия.

В [8, 9] на порошке диоксида с добавкой оксида иттрия Y_2O_3 фирмы-производителя Tosoh (аналоге исследуемого в настоящей работе) исследовали зависимость величины дзета-потенциала от времени. Эту временную изменчивость связывали с растворением Y_2O_3 и образованием буферного слоя из положительно заряженных ионов Y^{3+} на поверхности порошка.

Для стабилизации суспензии также можно использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ) — дисперсанты. Влияние различных дисперсантов на стабильность суспензии частиц диоксида циркония изучено в [7–9].

В основе статического лазерного рассеяния (СЛР) — одного из наиболее распространенных методов определения ГС порошков в сухом или взвешенном виде — лежит интерпретация картины пространственного рассеяния лазерного излучения при помощи теории рассеяния Ми или дифракции Фраунгофера [2, 3]. СЛР покрывает существенный диапазон размеров частиц (от десятков нанометров до тысяч микрон). Недостатки метода: необходимость задания оптических свойств материала и среды измерения, отсутствие в выходных данных информации о форме частиц, которая в модели СЛР предполагается сферической.

Другой традиционный метод анализа размеров частиц — оптическая микроскопия (ОМ). Основные ее достоинства заключаются в «прозрачности» результатов, так как для анализа не требуется использование какой-либо модели частиц. Благодаря этому ОМ позволяет исследовать не только размеры частиц, но и их формы. Цифровая обработка изображений делает ОМ более статистически достоверным методом. К недостаткам ОМ следует отнести низкую разрешающую способность (не более 0,5 мкм).

В настоящей работе исследовали частицы порошка диоксида циркония с содержанием 3 % мол. оксида иттрия [13]. Образцы получали методом химического осаждения из растворов солей с последующей кристаллизацией гидроксидов, представляющих собой крупные агрегаты наночастиц (средний диаметр — 50 мкм, удельная площадь поверхности, определенная по методу БЭТ, — 290 м²/г). После кристаллизации агрегаты теряли свою внутреннюю структуру (удельная площадь поверхности по БЭТ — 3 м²/г). Далее осуществляли помол до требуемых размеров. В итоге удельная поверхность по БЭТ исследуемых порошков составляла 5,2 м²/г, истинная плотность — 5,9 г/см³.

ГС определяли методом СЛР на Analysette 22 Microtec Plus (Fritsch). Исследование методом ОМ проводили на микроскопе Axioscope A1 (Carl Zeiss) с программой обработки изображений Thixomet Pro. Порошок диспергировали в УЗ-ванне «Сапфир УЗВ 1,3/1 ТЦ» (потребляемая мощность генератора — 100 Вт, рабочая частота — 35 кГц). Дзета-потенциал в суспензии (УЗ-обработка — 5, отстаивание в условиях свободной седиментации — 30 мин) измеряли на

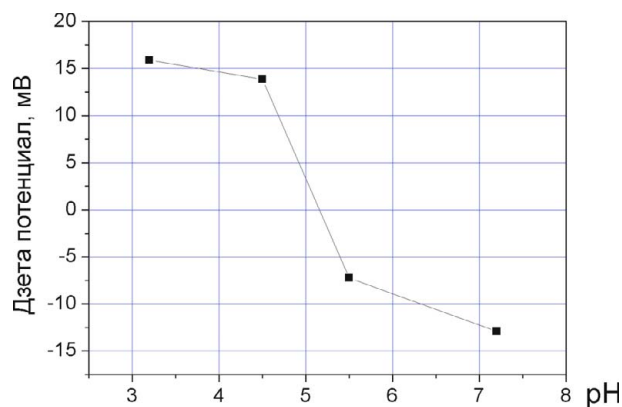


Рис. 1. Зависимость дзета-потенциала от pH среды

приборе ZETA-PALS (Brookhaven) с титрованием HCl и NaOH. В качестве среды для диспергирования использовали дистиллированную воду, удовлетворяющую ГОСТу по содержанию примесей. Кислотность контролировали портативным pH-метром HI 98127 (Hanna instruments). Для изменения pH использовали слабые растворы HCl и KOH. В качестве дисперсанта применяли Dolapix CE 64.

Зависимость дзета-потенциала от pH среды представлена на рис. 1. ИТ соответствует величине pH около 5,2. Несколько смещенное в область «кислых» значений положение ИТ, вероятно, говорит о частичной гидратации поверхности материала в ходе отстаивания.

Диспергирование проводили в два этапа. На первом сухую навеску исследуемого порошка в необходимом для анализа количестве засыпали в пробирку (объем 100 мл). Затем пробирку с суспензией помещали в УЗ-ванну с дистиллированной водой в область наибольшего УЗ-воздействия, для чего сначала исследовали распределение звукового поля в объеме ванны. Для этого в УЗ-ванне располагали тонкую алюминиевую фольгу (в плоскости параллельно поверхности жидкости и перпендикулярно ей) и осуществляли ее УЗ-обработку. По форме и расположению кавитационного разрушения фольги качественно определяли распределение звукового поля. Наибольшее разрушение зафиксировали непосредственно над излучателями на глубине примерно 2/3 ванны (соответственно пробирку закрепляли в этой области). Время УЗ-воздействия в ходе эксперимента меняли.

На втором этапе суспензию добавляли в замкнутую систему прибора с циркуляцией, где в проточной ванне проводили дополнительную УЗ-обработку (на протяжении всего измерения на 100 % мощности). Затем измеряли размеры частиц.

Для изучения влияния УЗ-обработки в ванне прибора на ГС суспензии исследовали ГС порошка без предварительного диспергирования во внешней УЗ-ванне (УЗ-обработку проводили только в ванне прибора). Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 2. Размеры частиц соответствуют интегральной

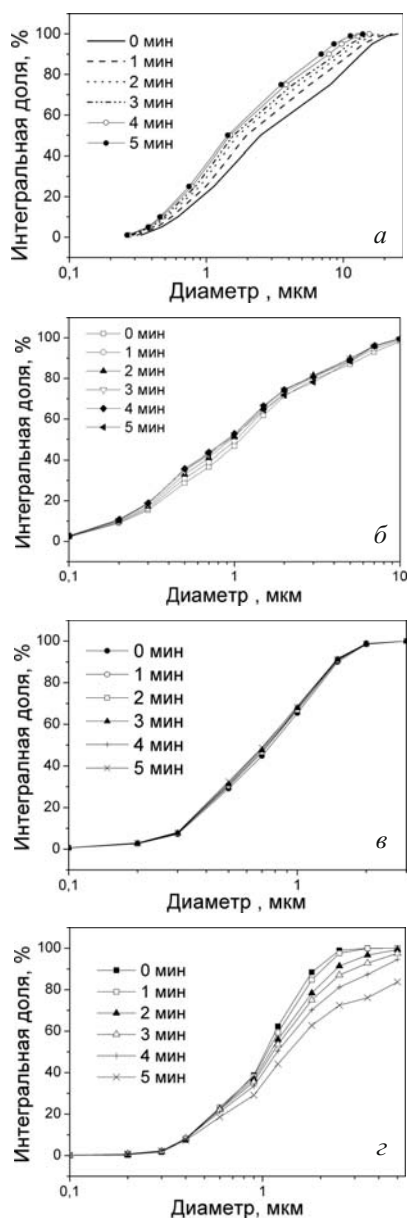


Рис. 2. Интегральные распределения частиц по размерам при последовательных измерениях без (а) и после предварительной УЗ-обработки (б), в кислой среде (pH = 3,2) (в) и дистиллированной воде (pH = 6,3) (г)

доле Q_3 10, 50 и 90 %. Средний диаметр $\langle D \rangle$ и коэффициент вариации C_v рассчитывали.

Видно, что размеры частиц уменьшаются. Это свидетельствует о разрушении агломератов, а наличие существенной вариации размеров — о плохой диспергированности суспензии.

После предварительной УЗ-обработки суспензии в течение 20 мин во внешней УЗ-ванне (см. рис. 2, б) отмечали увеличение содержания более крупных частиц, что говорит об агломерации порошка и нестабильности суспензии.

Для исследования влияния pH среды использовали суспензию частиц меньшего размера, чем исходный порошок, которую готовили следующим образом. Первоначальное диспергирование проводили в пробирке с последующим осаждением в течение 30 мин. Затем взвешенные частицы отбирали в отдельную пробу, которую после дополнительной УЗ-обработки вливали в систему прибора. При измерении использовали среду заданной кислотности (табл. 2).

Видно, что частицы в кислой среде демонстрируют хорошую воспроизводимость по ГС и не проявляют склонности к агломерации (аналогичные результаты получены для pH = 10 и при добавлении ПАВ Dolapix CE 64). В дистиллированной воде (pH = 6,3), напротив, отмечена склонность к образованию агломератов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в дистиллированной воде суспензия не устойчива, однако при смещении показателя pH в область кислых или щелочных сред наблюдается ее стабилизация в текущем состоянии.

Таким образом, УЗ-обработкой и смещением pH среды или добавлением ПАВ можно получить ГС порошка диоксида циркония с хорошей воспроизводимостью. При этом последовательность операций следующая: 1) диспергирование во внешней УЗ-ванне (потребляемая мощность не менее 100 Вт) в течение не менее 20 мин, затем УЗ-обработка; 2) стабилизация суспензии в воде путем изменения кислотности среды либо с помощью ПАВ Dolapix CE 64 (вводить ПАВ

Таблица 1. ГС порошка, мкм, без предварительной УЗ-обработки во внешней УЗ-ванне (измерение в дистиллированной воде)

Q_3 , %	Продолжительность измерения, мин						$\langle D \rangle$, мкм	C_v , %
	0	1	2	3	4	5		
10	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	10,5
50	2,5	2,0	1,7	1,6	1,5	1,4	1,8	20,5
90	13,5	11,3	9,9	9,0	8,0	7,0	9,7	22,6

Таблица 2. ГС пробы, мкм, при измерении в кислой среде (pH = 3,2) и дистиллированной воде (pH = 6,3)

Q3, %	pH = 3,2					pH = 6,3				
	$\langle D \rangle$, мкм	C _v , %	Продолжительность измерения, мин						$\langle D \rangle$, мкм	C _v , %
			0	2	5	0	2	5		
10	0,3	1,1	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	1,5
50	0,7	2,6	0,7	0,7	0,7	1,0	1,1	1,3	1,1	9,5
90	1,5	1,2	1,5	1,5	1,5	1,8	2,4	6,1	3,2	46,6

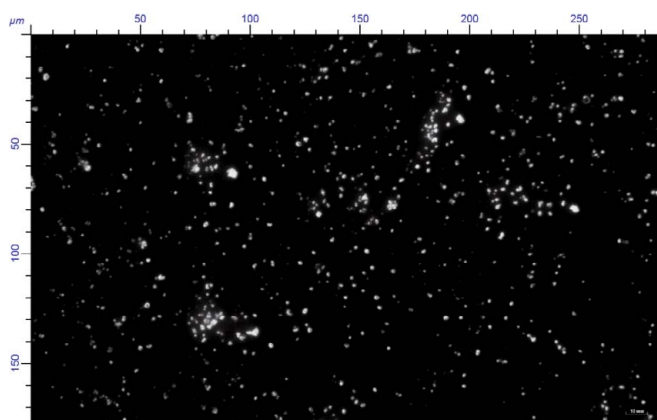


Рис. 3. Часть панорамы изображения

следует «на сухую» [2] и только после перемешивания ПАВ с порошком добавлять воду). Показателем хорошей диспергированности может служить коэффициент вариации диаметра частиц, соответствующий интегральным долям 10, 50, 90 %. Суспензия считается стабильной, если коэффициент не превышал 5 % по не менее чем трем последовательным измерениям.

Результаты после стабилизации суспензии и данные по ГС приведены в табл. 3 и на рис. 6. Средний диаметр частиц составил 2,4 мкм, распределение характеризуется тремя модальными максимумами: 0,45, 1,41 и 6,1 мкм (см. рис. 6).

Образцы порошка, диспергированные в кислой среде ($\text{pH} = 3,1$), исследовали методом ОМ. После УЗ-обработки (20 мин) в суспензию погружали покровное стекло, затем его высушивали и проводили съемку ($\times 400$). Фотографии получены на просвет в режиме темного поля (рис. 3). Изображение обрабатывали в программе Thixomet Pro, которая позволяла выделять объекты по признаку яркости. Каждую светлую область (частицу) выделяли в отдельный элемент с последующим анализом формы и получением количественных данных по размерам. Обработали не менее 20 изображений.

Полученные данные показали, что в образце присутствуют частицы двух типов: малые (0,5 – 3 мкм, округлой формы) и крупные (6 – 10 мкм, неправильной формы). Неправильная форма частиц второго типа позволяет предположить, что они представляют собой агрегаты или агломераты (рис. 4).

Для разделения вклада обоих видов частиц в ГС порошка фотографии анализировали по параметру неровности границ — отношению периметра объекта к

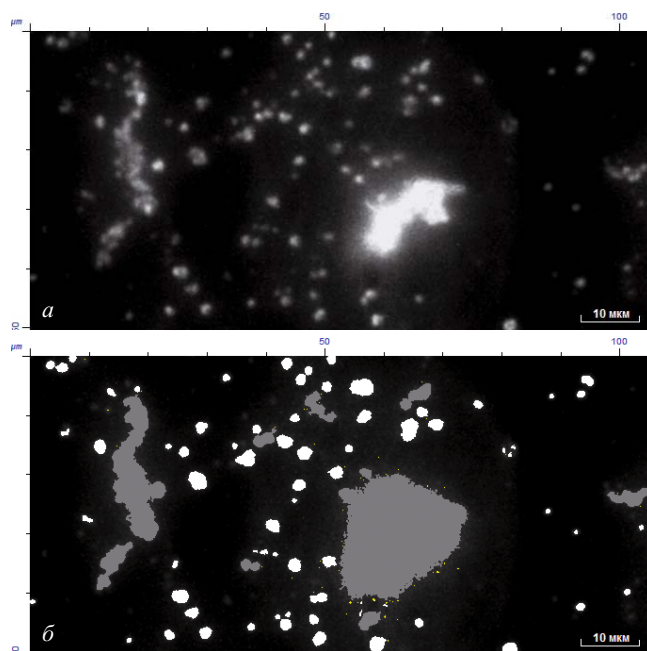


Рис. 4. Фотография (а) и результат ее обработки по параметру неровности границ (б) (серым выделены агломераты частиц с высокой неровностью границ)

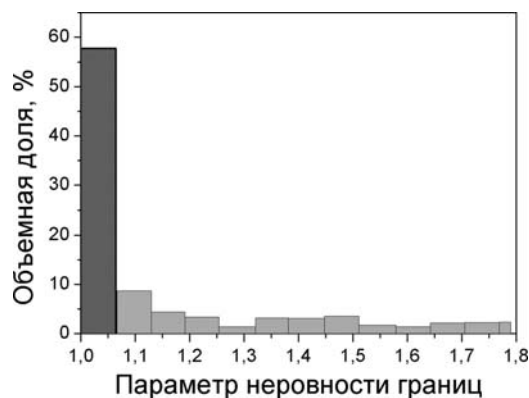


Рис. 5. Гистограмма распределения частиц по параметру неровности границ (темным выделен участок, соответствующий частицам округлой формы)

Таблица 3. ГС порошка, мкм, после стабилизации суспензии

Q_3 , %	Продолжительность измерения, мин			$\langle D \rangle$, мкм	C_v , %
	2	4	6		
10	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
50	1,2	1,2	1,2	1,2	0,3
90	5,4	5,5	5,4	5,4	2

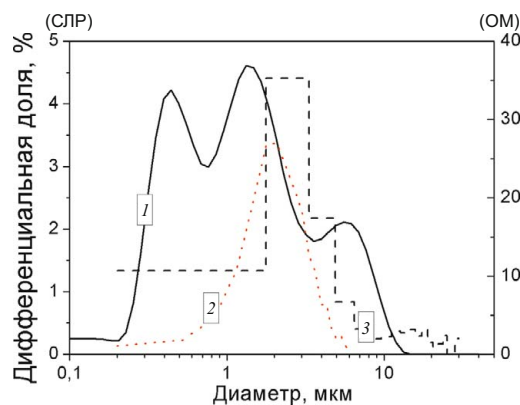


Рис. 6. Распределения частиц диоксида циркония, полученные методами СЛР (1) и ОМ (2 — до выделения по параметру неровности границ; 3 — после)

его выпуклому периметру (периметру фигуры, имеющей в любой точке поверхности положительную кривизну и наименьшую из возможных площадь, в которую может быть вписан данный объект). Для частиц округлой формы этот параметр находился вблизи единицы, для второй группы он имел большие значения (рис. 5).

Сортировка по параметру неровности границ позволяет отделить агломераты и агрегаты от собственно частиц, которые в отличие от первых имеют незначительную неровность границ (темный участок гистограммы, см. рис. 5). Анализ показал, что распределение частиц с малой неровностью границ одномодальное с максимумом около 1,9 мкм, средний диаметр составляет 1,67 мкм (см. рис. 5).

Результаты ОМ качественно согласуются с СЛР. Так, в обоих методах существенную долю в распределении по среднему объему составляют частицы размерами ~1,5 – 2 мкм, обнаруживаются крупные агрегаты (~4 – 10 мкм). В методе СЛР модальный максимум в районе 6 мкм (см. рис. 6) прослеживается несмотря на УЗ-обработку и изменение среды диспергирования. Поэтому можно утверждать, что ему соответствуют агломераты, связанные химической или сильной электростатической связью.

Проведенные исследования показали, что для корректного определения ГС порошка на основе диоксида циркония методом СЛР при диспергировании в дистиллированной воде требуется не только УЗ-обработка суспензии, но и ее стабилизация. Нестабильность суспензии (склонность к агломерации) связана с близостью ИТ материала (соответствует $\text{pH} \sim 5,2$) и кислотности среды ($\text{pH} \sim 6,3$). Стабильная суспензия может быть получена смещением показателя pH среды ($\text{pH} < 4$ или > 7) или добавлением ПАВ Dolapix CE 64.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lange F. F. Powder processing science and technology for increased reliability / J. Am. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72. P. 3 – 15.
2. Merkus H. Particle size measurements. Springer, 2008. P. 534.
3. Allen T. Powder Sampling and Particle Size Determination. Elsevier, 2003. P. 660.
4. Wu T. Y. Advances in ultrasound technology for environmental remediation. Chapter 2 Theory and fundamentals of ultrasound. — Springer, 2013. Briefs in green chem. for sustainability. P. 120.
5. Wu J., Nyborg W. L. Ultrasound, cavitation bubbles and their interaction with cells / Adv. Drug Delivery Rev. 2008. Vol. 60. P. 1103 – 1116.

6. Новик А. В. Исследование процесса ультразвукового диспергирования керамических материалов в жидких средах: авт. реф. дисс. ... канд. техн. наук. — СПб.: ЛЭТИ, 2013.
7. Prakash Rao S. et al. Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE-64 / Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. Vol. 302. P. 553 – 558.
8. Wen-Cheng J. Wei. Electrokinetic properties of colloidal zirconia powders in aqueous suspension / J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. N 12. P. 3385 – 3392.
9. Greenwood R., Kendall K. Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis / J. Eur. Ceram. Soc. 1999. Vol. 19. P. 479 – 488.
10. Stankovic J. B. et al. The influence of chemical and thermal treatment on the point of zero charge of hydrous zirconium oxide / J. Serb. Chem. Soc. 2013. Vol. 78. N 7. P. 987 – 995.
11. Allen T. Powder sampling and particle size measurement. Vol. 2. — London: Chapman & Hall, 1997. P. 251.
12. Kosmulski M. Chemical properties of material surfaces / Surfactant science series. 2001. Vol. 102. P. 753.
13. Якушкина В. С., Кораблёва Е. А., Викулин В. В., Русин М. Ю., Саванина Н. Н. Разработка наноструктурной керамики на основе диоксида циркония / Третья всероссийская конференция по наноматериалам «Нано 2009»: Тезисы докладов. — Екатеринбург: Уральское издательство, 2009. С. 808.

REFERENCES

1. Lange F. F. Powder processing science and technology for increased reliability / J. Am. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72. P. 3 – 15.
2. Merkus H. Particle size measurements. Springer, 2008. P. 534.
3. Allen T. Powder Sampling and Particle Size Determination. Elsevier, 2003. P. 660.
4. Wu T. Y. Advances in ultrasound technology for environmental remediation. Chapter 2 Theory and fundamentals of ultrasound. — Springer, 2013. Briefs in green chem. for sustainability. P. 120.
5. Wu J., Nyborg W. L. Ultrasound, cavitation bubbles and their interaction with cells / Adv. Drug Delivery Rev. 2008. Vol. 60. P. 1103 – 1116.
6. Novik A. V. Issledovanie protsesssa ul'trazvukovogo dispergirovaniya keramicheskikh materialov v zhidkikh sredakh [Investigation of ceramic materials ultrasonic dispersion in fluids]: Author's Abstract of Candidate's Thesis. — St. Petersburg: Izd. LÉTI, 2013 [in Russian].
7. Prakash Rao S. et al. Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE-64 / Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. Vol. 302. P. 553 – 558.
8. Wen-Cheng J. Wei. Electrokinetic properties of colloidal zirconia powders in aqueous suspension / J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. N 12. P. 3385 – 3392.
9. Greenwood R., Kendall K. Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis / J. Eur. Ceram. Soc. 1999. Vol. 19. P. 479 – 488.
10. Stankovic J. B. et al. The influence of chemical and thermal treatment on the point of zero charge of hydrous zirconium oxide / J. Serb. Chem. Soc. 2013. Vol. 78. N 7. P. 987 – 995.
11. Allen T. Powder sampling and particle size measurement. Vol. 2. — London: Chapman & Hall, 1997. P. 251.
12. Kosmulski M. Chemical properties of material surfaces / Surfactant science series. 2001. Vol. 102. P. 753.
13. Yakushkina V. S., Korableva E. A., Vikulin V. V., Rusin M. Yu., Savanina N. N. Razrabotka nanostrukturnoi keramiki na osnove dioksida tsirkoniya [Development of zirconia based nanostructured ceramics] / Abstrs. of the Third All-Russian Conference on Nanomaterials "Nano 2009." — Yekaterinburg: Ural'skoe izdatel'stvo, 2009. P. 808 [in Russian].