

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ ZrO_2 ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ**

А.А. Леонов, А.Г. Першукова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. И.А. Божко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: laa91@tpu.ru

**INVESTIGATION OF THE MORPHOLOGY AND PARTICLE SIZE OF THE ZrO_2 POWDERS,
OBTAINED BY CHEMICAL PRECIPITATION FROM SOLUTION**

A.A. Leonov, A.G. Pershukova

Scientific Supervisor: PhD I.A. Bozhko

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: laa91@tpu.ru

The paper deals with the particle size study of the zirconium oxide powders by static light scattering. Three ZrO_2 powders types were prepared by chemical deposition. Properties of the samples were compared with a standard commercial ZrO_2 nanopowder. The effect of dispersion conditions of aqueous suspensions on results of measuring by static light scattering particle size powders ZrO_2 was studied. It was revealed that with increasing time of ultrasonic dispersing powders by chemical deposition the median diameter decreases.

Введение. Разработка технологии получения наноразмерных порошкообразных материалов невозможна без достоверных данных об их морфологических и размерных параметрах. Перспективным методом определения размеров частиц и гранулометрического состава порошкообразных материалов является метод лазерной дифракции. Однако, при анализе размеров частиц порошков методом лазерной дифракции большое влияние на корректность полученных результатов оказывают условия диспергирования порошка, степень его дисперсности и концентрация частиц этих материалов в суспензиях [1]. В связи с этим, целью данной работы являлось определение методами сканирующей электронной микроскопии и лазерной дифракции морфологии и размеров частиц керамических порошков ZrO_2 , полученных методом химического осаждения, а так же изучение влияния условий диспергирования пробы на результаты измерения методом лазерной дифракции.

Материалы и методы. Объектами исследования были керамические порошки ZrO_2 , полученные методом обратного химического осаждения из водных растворов оксихлорида циркония $ZrOCl_2$ (табл. 1), содержащего 5 масс. % Y_2O_3 [2].

Таблица 1

Условия синтеза порошков ZrO_2 методом химического осаждения

Обозначение	Состав раствора	Режим отжига
Образец 1	$ZrOCl_2-H_2O$	420°C – 3 часа
Образец 2	$ZrOCl_2-H_2O-C_2H_5OH$	
Образец 3	$ZrOCl_2-H_2O-C_2H_5OH$ –Полиэтиленгликоль (ПЭГ)	

Также для сравнения исследовали морфологию и размеры частиц нанопорошка ZrO_2 коммерческой марки Stanford (образец 4). Анализ морфологии частиц порошков ZrO_2 выполнен методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM 7500F фирмы JEOL. Оценку медианного среднечислового диаметра d_{50}^N частиц исследуемых порошков проводили путем непосредственного измерения размеров частиц по соответствующим СЭМ изображениям. Гранулометрический состав порошков ZrO_2 определяли методом лазерной дифракции (ЛД) на анализаторе наночастиц SALD-7101. При проведении анализа методом ЛД навеска исследуемого порошка помещалась в ванну смесителя с дистиллированной водой и в течение 32 мин диспергировалась при помощи ультразвуковой установки. Измерения были выполнены в проточной ячейке с интервалом 6 минут. Для характеристики гранулометрического состава исследуемых порошков по результатам ЛД, использовали одномерный параметр – медианный объемно-весовой диаметр d_{50}^V .

Результаты и их обсуждение. Первым этапом работы был анализ гранулометрического состава исходных воздушно-сухих порошков методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 1 представлены изображения порошков ZrO_2 , которые на качественном уровне позволяют судить о морфологии и форме частиц порошков ZrO_2 в сухом состоянии. Из представленных изображений видно, что во всех порошках ZrO_2 (образец 1-3), полученных методом химического осаждения, присутствуют агрегаты частиц (рис. 1а, б, в) неправильной геометрической формы, имеющих трещины. Размеры формируемых агрегатов могут достигать нескольких десятков микрометров. Коммерческий нанопорошок ZrO_2 (образец 4) преимущественно содержит отдельные наночастицы (рис. 1г), а также в небольшом количестве агрегаты частиц произвольной формы. В ходе анализа СЭМ изображений были определены медианные среднечисловые диаметры d_{50}^N частиц ZrO_2 (табл. 2).

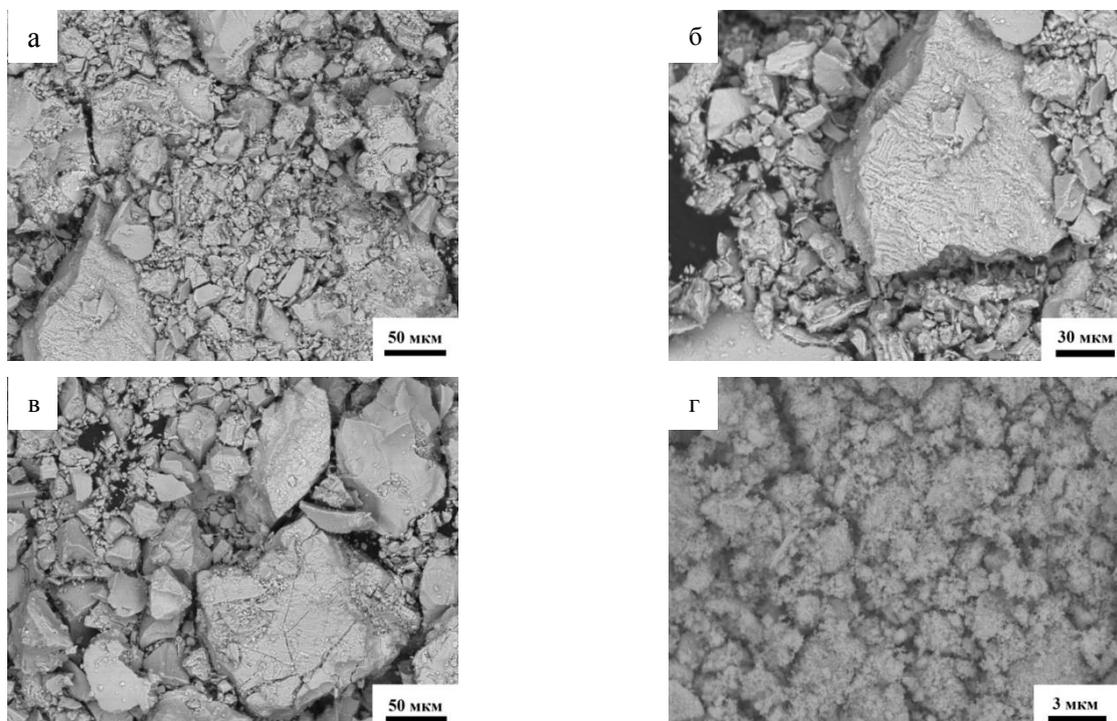


Рис. 1. СЭМ изображения порошков ZrO_2 : а) образец 1; б) образец 2; в) образец 3 и г) образец 4

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Результаты исследования гранулометрического состава ZrO_2 методом лазерной дифракции показали, что для образцов 1, 2 и 3 с увеличением времени ультразвукового диспергирования до 32 мин. наблюдается уменьшение медианного объемно-веса диаметра d_{50}^V (рис. 2): для образца 1 – от 10,8 мкм до 4,3 мкм, для образца 2 – от 5,7 мкм до 4,6 мкм, для образца 3 – от 7 мкм до 2,6 мкм. Медианный объемно-веса диаметр для коммерческого порошка ZrO_2 (образец 4) проявляет постоянство значения на протяжении всего времени диспергирования в водной среде и составляет около 2 мкм.

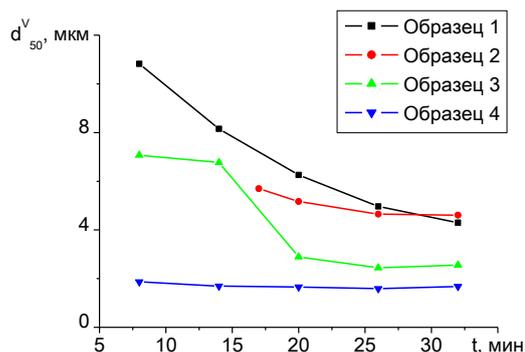


Рис. 2. Зависимость медианного объемно-веса диаметра частиц ZrO_2 , измеренного методом ЛД, от времени ультразвукового диспергирования

Таблица 2

Размеры частиц порошков ZrO_2 , полученные разными методами

Образец	Медианный среднечисловой диаметр частиц d_{50}^N , мкм	
	СЭМ	ЛД ($t_{\text{дисп}} = 32$ мин)
1	1,31	0,20
2	5,78	0,13
3	2,66	0,17
4	0,13	0,15

Для сопоставления экспериментальных данных, полученных методами СЭМ и ЛД, объемно-веса диаметр d_{50}^V пересчитывали в среднечисловой диаметр d_{50}^N (табл. 2). Из представленных данных видно, что для всех порошков ZrO_2 , полученных методом химического осаждения, величина d_{50}^N по результатам СЭМ на порядок превышает d_{50}^N , измеренного метод ЛД. Наблюдаемый факт является свидетельством того, что в суспензии под действием ультразвука происходит разрушение агрегатов с образованием первичных частиц порошка. Для коммерческого порошка ZrO_2 (образец 4) медианный диаметр d_{50}^N определенный методом СЭМ, по величине практически совпадает с таковым, измеренным методом ЛД.

Выводы. В ходе исследования морфологии частиц ZrO_2 методом СЭМ было установлено, что все воздушно-сухие порошки, полученные методом химического осаждения из растворов, преимущественно содержат агрегаты частиц неправильной геометрической формы. Результаты метода ЛД показали, что увеличение времени диспергирования водных суспензий от 2 до 32 мин. приводит к уменьшению в 1,25-2,7 раз медианного диаметра частиц порошков ZrO_2 , полученных методом химического осаждения, в результате разрушения агрегатов частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимошук Е.И., Самойлов В.М., Ляпунов А.Я., Балаклиенко Ю.М., Борунова А.Б. Определение размеров частиц тонкодисперсных порошков искусственного графита методом лазерной дифракции // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78 - № 11. – С. 25 – 27.
2. Илела А.Э., Лямина Г.В., Двилис Э.С., Божко И.А., Гердт А.П. Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.33. – №3. – С.55–62.