

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А.А. Леонов<sup>1</sup>, Хао Це Лю<sup>2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Чунцинский университет искусств и науки

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

E-mail: [laa91@tpu.ru](mailto:laa91@tpu.ru)

Распределение частиц по размерам (РЧР) является ключевой характеристикой порошкообразного материала, которая определяет его свойства и область применения. Если взять в пример керамические материалы, то размер частиц и РЧР будут влиять на то, какие пути обработки могут быть пригодны для шликерного литья или сухого прессования, и как порошок будет, уплотняется во время этих процессов. При обжиге, от исходного размера частиц и РЧР, зависят: усадка, конечная плотность и свойства обожжённых изделий. Таким образом, размерная характеристика порошка очень важна, но измерение размера частиц и РЧР, само по себе недостаточно, и результаты должны быть связаны с другими методами оценки (такими как: микроскопия, рентгенофазовый анализ, измерение удельной площади и т.д.), чтобы правильно интерпретировать и использовать измеренное РЧР.

В настоящей работе объектом исследования был нанопорошок диоксида циркония (TZ-3YS) фирмы Tosoh. Определение РЧР проводили методом лазерной дифракции (ЛД) на анализаторе SALD-7101. Использовались следующие дисперсионные условия: 1. Дистиллированная вода без использования ультразвука (УЗ); 2. Дистиллированная вода с использованием УЗ прибора SALD (40 Вт); 3. Предварительная обработка водной суспензии нанопорошка более мощным УЗ (110 Вт) в течение 10 мин в ультразвуковой ванне и последующим УЗ диспергированием в приборе SALD; 4. Водный раствор цитрата натрия (ЦН) с концентрацией 0,2 мас.% с использованием УЗ прибора. Измерения были выполнены в проточной ячейке с интервалом 3 минут. Для характеристики гранулометрического состава нанопорошка по результатам ЛД, использовали одномерный параметр – медианный объемно-весовой диаметр  $d_{50}^V$  ( $D[4,3]_{50}$ ). Исследования морфологии частиц и РЧР нанопорошка  $ZrO_2$  выполнены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM 7500F. Оценку медианного среднечислового диаметра  $d_{50}^N$  ( $D[1,0]_{50}$ ) проводили путем непосредственного измерения размеров частиц по соответствующим СЭМ изображениям. Удельная поверхность нанопорошка измерялась методом БЭТ на приборе Sorbi-M. Зная удельную площадь поверхности и плотность диоксида циркония, рассчитали среднеповерхностный диаметр  $D[3,2]$  (табл. 1). Области когерентного рассеяния (ОКР) или размер кристаллитов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000S.

Таблица 1 - Размерные характеристики исследуемого нанопорошка  $ZrO_2$

		$d_{50}^N$ , мкм	$d_{sp}^N$ , мкм	$D[3,2]$ , мкм	ОКР, мкм
ЛД 30 минуты	Вода без УЗ	0,347	0,405		
	Вода УЗ 40Вт	0,255	0,280		
	Вода УЗ 110Вт 10мин, 40Вт	0,246	0,265		
	Водный раствор ЦН, 40Вт	0,193	0,195		
СЭМ		0,290	0,310	0,175	
БЭТ					
РФА				мон 0,021	
				тет 0,053	

Анализируя исходный воздушно-сухой нанопорошок  $ZrO_2$  методом СЭМ (рис. 1а), установлено, что он состоит из первичных частиц имеющих форму близкую к сферической, в то же время содержит плотные агломераты нерегулярной формы. Используя СЭМ изображения, произвели измерение

первичных частиц и их агломератов. На основании данных измерений, построили количественное РЧР и кумулятивную кривую (рис. 1а), из которой определили  $d^N_{50}$  (табл. 1).

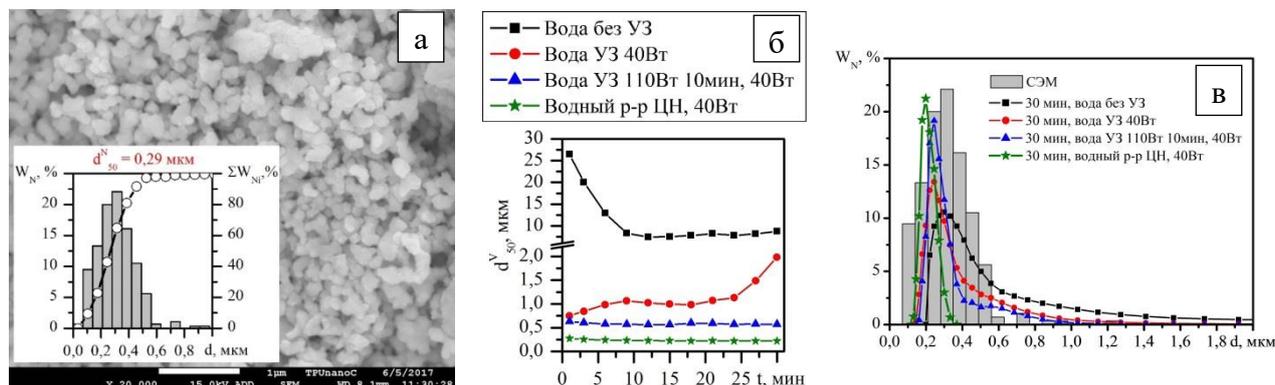


Рис. 1. а – СЭМ-изображение исследуемого нанопорошка диоксида циркония, количественное РЧР и кумулятивная кривая; б – зависимость медианного объемно-веса диаметра от времени диспергирования; в – сопоставление количественных РЧР, полученных разными методами

При измерении методом ЛД медианного объемно-веса диаметра в водной суспензии без использования УЗ видно, что в процессе диспергирования размер агрегатов  $ZrO_2$  закономерно снижается, выходя на насыщение (рис. 1б), это говорит о том, что в процессе циркулирования суспензии происходит разрушение более крупных агрегатов частиц. Использование УЗ обработки (40 Вт) в водной среде в процессе диспергирования заметно улучшило значения  $d^V_{50}$ . Однако полностью деагрегировать частицы не удалось, но медианный диаметр агломератов в процессе УЗ диспергирования существенно ниже такого в водной суспензии без УЗ. В водной суспензии предварительно обработанной более мощным УЗ и в водном растворе ЦН получены наименьшие значения  $d^V_{50}$  и наблюдается агрегативная устойчивость на протяжении всего эксперимента. Однако в водной суспензии на основе ЦН значения диаметра более чем 2 раза ниже, чем в предварительно обработанной УЗ суспензии (0,233 против 0,584 мкм).

Для сопоставления экспериментальных результатов, полученных методами СЭМ и ЛД, объемные распределения полученные ЛД, характеризующие 30 минуты, пересчитывали в количественные распределения (рис. 1в). Из сопоставления РЧР, полученных методом ЛД, видно, что в результате комбинирования УЗ обработки и стабилизации водной суспензии получается достаточно узкое распределение (рис. 1в), так как комбинирование этих методов позволяет разрушить агломераты, т.е. отсечь «хвост» на кривой, соответствующий агломератам от 0,4 до 2 мкм. При сопоставлении РЧР полученных методами СЭМ и ЛД в водном растворе ЦН, максимумы распределений близки друг к другу,  $d^N_{50}$  по данным СЭМ, составляет 0,290 мкм, а по ЛД – 0,193 мкм. Небольшое отличие связано с тем, что при анализе методом СЭМ, измерялись не только отдельные частицы, но и агломераты эти частиц. Ширина распределений, прежде всего, сказывается на средних значениях размеров, получаемых разными методами (табл. 1). Также стоит отметить, что полученный методом ЛД в водном растворе ЦН диаметр  $d^N_{50}$ , практически сопоставим с диаметром  $D[3,2]$  полученным БЭТ, не смотря на то, что это разные методы анализа. Размер ОКР (табл. 1) свидетельствует тому, что частицы нанопорошка, состоят из нескольких кристаллитов, что подобно зёрненному строению объемных материалов, кроме того, наночастицы могут иметь поверхностный (или приповерхностный) аморфный слой, структура которого отлична от структуры ОКР.

Проведенная характеристика сухого нанопорошка и его суспензий будет пригодна для моделирования упаковки наночастиц при компактирование, с последующим спеканием и для определения оптимального режима спекания данного порошка, с целью получения беспористой керамики с высокой плотностью.