

В. В. Сызранцев, С. П. Бардаханов, В. И. Лысенко

Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: bard@itam.nsc.ru

ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ *

Получены зависимости динамической вязкости дисперсий, содержащих наноразмерные порошки диоксида кремния, от концентрации, размера частиц и удельной поверхности порошков. Проведено сравнение таких зависимостей для нанопорошков, полученных двумя разными методами, и обоснована причина разной степени воздействия различных по происхождению порошков на вязкость дисперсий.

Ключевые слова: нанопорошок, диоксид кремния, вязкость, плотность, концентрация, размер частиц.

Введение

Одно из важнейших направлений нанотехнологий связано с производством наноразмерных порошков разнообразных веществ. Добавки таких порошков даже в небольшом количестве зачастую придают материалам уникальные свойства, что делает развитие этой отрасли крайне важным.

Среди всего спектра получаемых наноразмерных порошков наиболее широко используется диоксид кремния. Его применение, начавшееся еще в середине прошлого века, распространилось на десятки областей. Одним из наиболее развитых направлений является использование его в качестве наполнителя для дисперсий с различными дисперсионными средами. В частности, широкое применение нашли полировальные дисперсии, используемые для финишной обработки различных поверхностей: драгоценных камней, кремниевых пластин и т. п. [1]. Известно, что в зависимости от состава дисперсии имеют различную способность к воздействию на обрабатываемый материал.

В то же время оказывается, что свойства порошков существенно зависят от метода, которым они получены. В частности, нанопорошки, полученные путем испарения материала электронным пучком [2], имеют ряд дополнительных качеств, которыми не обладают порошки, полученные путем горения [3]. В качестве примеров можно привести существенно более высокую тиксотропию сложных, в том числе органических, жидкостей (эпоксидных смол и т. п.), легкую равномерную растворимость (отсутствие крупных агломератов) порошков в дисперсных средах. Востребованность указанных свойств при разработке новых материалов определяет необходимость получения технических параметров дисперсий.

Данная работа является первой в цикле исследований свойств дисперсий, содержащих наноразмерные порошки различного химического состава. В статье определены свойства дисперсии, содержащей диоксид кремния, полученный путем испарения материала электронным пучком [2]. Подобные работы проводились ранее для дисперсии,

* Работа выполнена при поддержке гранта Рособразования РНП.2.1.2/541, междисциплинарных проектов СО РАН № 27 и 36 (2012 г.) и проекта № 4 программы Президиума РАН № 18.

содержащей порошки, полученные путем горения [3]. Сравнение результатов для обеих групп порошков может способствовать существенному пониманию воздействия нанопорошков на свойства содержащих их веществ.

Методика измерений

Существует несколько методов измерения динамической вязкости.

Первый основан на использовании вибрационного вискозиметра, который определяет добротность вибрирующей пластинки и соответственно вязкость среды, в которой она расположена.

Второй метод, применимый для жидкостей с большой вязкостью, связан с падением шариков в вязкой среде и определением установившейся скорости падения. По ней, используя закон Стокса, можно определить динамическую вязкость.

Третий метод (Энглера), примененный в данном исследовании, основан на сравнении времени вытекания 200 мл исследуемой жидкости с временем вытекания 200 мл воды. Отношение этих времен ($t_{ж}$ к $t_{в}$) называется градусом Энглера, это безразмерная единица условной вязкости жидкостей. Динамическая вязкость [Па*с] в этом случае равна $\eta = \rho(0,0731 \cdot E - 0,0631/E)$, где градус Энглера $E = t_{ж}/t_{в}$.

Выбор метода обусловлен специфическими свойствами исследуемой дисперсии. Так, для нашего случая первый метод не может быть использован из-за своей длительности. Дисперсия обладает существенной тиксотропией при концентрации более 20 %. Второй метод применим только для прозрачных жидкостей и имеет ограничения при исследовании слабвязких жидкостей.

Метод Энглера в нашем случае оказывается достаточно простым в применении и полностью (причем с хорошей точностью) покрывает диапазон исследуемых концентраций (до 35 %).

В исследовании использовались мерные воронки с отверстием вытекания 1,9 мм. Время вытекания воды из них составило 15,4 с. Таким образом, время эксперимента мало для проявления тиксотропии (при исследовании тиксотропии вязкость измерялась с интервалом в 3 ч), но достаточно велико, чтобы получить результаты с хорошей точностью.

Определение плотности проводилось ареометром. При этом взвешивалось 25 мл дисперсии.

Введение порошков в суспензию проводилось путем их последовательного перемешивания в миксере с последующим ультразвуковым воздействием для разрушения крупных агломератов (200–500 нм). Механическое диспергирование проводилось в течение 5 мин с частотой вращения 500 об/мин. Далее, для устранения формирующихся агрегатов образцы в течение 7 мин подвергались воздействию ультразвука с параметрами $f=44$ кГц и $P=50$ Вт. Достоверность результатов исследований основана на повторяемости результатов и усреднении по десяти измерениям в каждом случае.

Исследования проводились при комнатной температуре.

Результаты исследования

Для исследований были выбраны наноразмерные порошки диоксида кремния таркосил, полученные путем испарения материала электронным пучком [2], с удельной поверхностью 54, 74, 94 и 151 м²/г, что соответствует средним размерам частиц 50, 37, 29 и 18 нм. Сравнение проводилось с порошками диоксида кремния аэросил А90, А120, А200, А380, производимыми фирмой «Эвоник» (Германия) с помощью горения [3].

На рис. 1 показано изменение плотности полученной дисперсии в зависимости от массовой концентрации C дисперсной фазы. На рис. 2 – распределение динамической вязкости η исследуемых дисперсий в зависимости от концентрации порошка. Видно, что зависимость вязкости дисперсий для каждой из групп порошков (таркосил и аэросил) близка к экспоненциальному закону с коэффициентом пропорциональности, растущим с увеличением удельной поверхности дисперсной фазы. Однако этот коэффициент пропорциональности существенно выше для дисперсий на основе порошков аэросил. Из-за этого значительного роста измерения вязкости по методу Энглера при больших концентрациях аэросилов оказались невозможным.

На рис. 3 представлена зависимость вязкости исследуемых дисперсий от размера частиц d нанопорошка для нескольких значений концентрации. Видно, что для одних

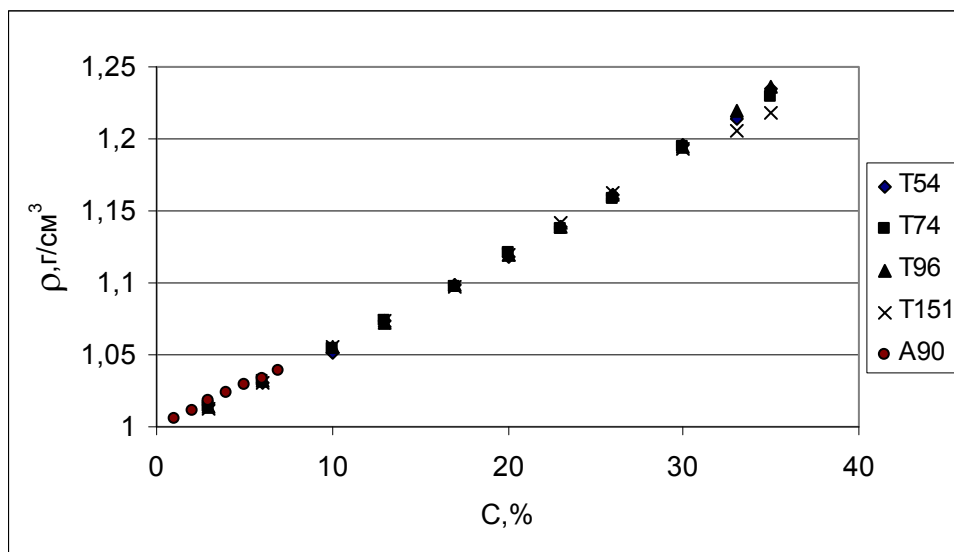


Рис. 1. Зависимость плотности дисперсии от концентрации нанопорошка

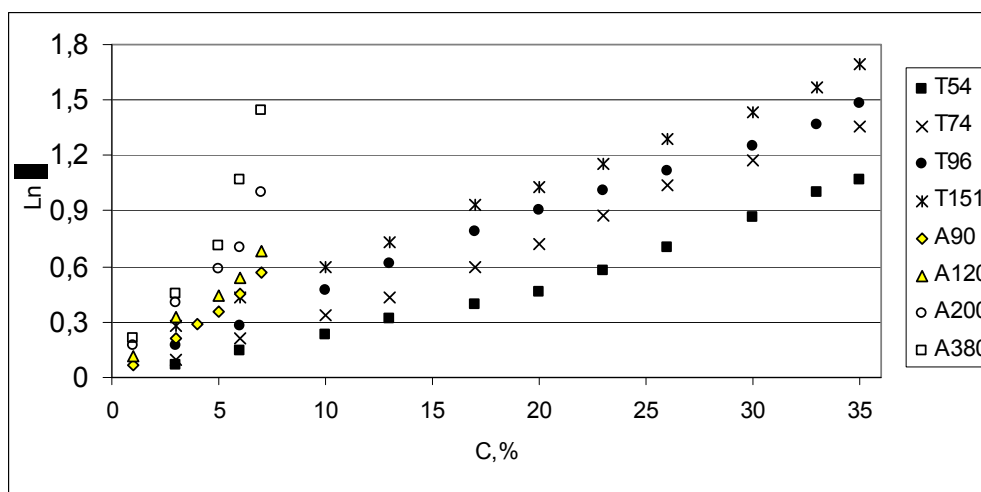


Рис. 2. Зависимость вязкости дисперсии от концентрации нанопорошка

и тех же концентрации и типа порошка с ростом размера частиц вязкость дисперсии заметно уменьшается. В то же время это влияние имеет четкие границы. Увеличение размеров вносимых частиц порошка таркосил свыше 70–75 нм ($S_{уд} < 35\text{--}40 \text{ м}^2/\text{г}$) в концентрации до 35 % практически не оказывает влияния на вязкость.

На рис. 4 представлена зависимость вязкости исследуемых дисперсий от удельной поверхности нанопорошка S [$\text{м}^2/\text{г}$] для двух значений концентрации (3 и 6 %). На рис. 5 – зависимость коэффициента диффузии $D = RT/(3\pi\eta d N_A)$ от размера частиц на-

нопорошка. Видно, что коэффициент диффузии уменьшается с ростом размера частиц.

Как следует из приведенных результатов (см. рис. 2–4), вязкость дисперсий серии аэросил заметно превосходит вязкость дисперсий серии таркосил при одинаковых массовых концентрациях порошков.

Исследования функционально-химического состава поверхности [4] показали повышенное содержание адсорбционных центров, соответствующих атомам кремния на поверхности у порошков серии аэросил. Следовательно, согласно правилу Панета – Фаянса, мицелла аэросила будет избира-

тельно адсорбировать на свою поверхность ионы кислорода из воды.

В пользу этого предположения говорит и величина ζ -потенциала, которая широко используется для характеристики свойств поверхности при рассмотрении адсорбции, адгезии, агрегативной устойчивости дисперсных систем и других важных процессов. В работе [5] был измерен ζ -потенциал для дисперсии порошка Т94. Он составил -73 ± 8 мВ. В [3] приведены данные для дисперсий на основе аэросила, для которых этот потенциал равен -27 мВ. Присутствие

четырёхвалентного иона, в случае аэросила, увеличивает силу электростатического притяжения его к поверхности, вызывая тем самым более сильное сжатие диффузного слоя (слоя Гуи) и понижение ζ -потенциала. В результате устанавливается прочная связь между дисперсионной средой и дисперсной фазой, увеличивая вязкость и снижая диффузию молекул дисперсионной среды. Для устойчивости дисперсий на основе аэросила производители вынуждены применять различные электролиты [1; 3], повышая тем самым его ζ -потенциал.

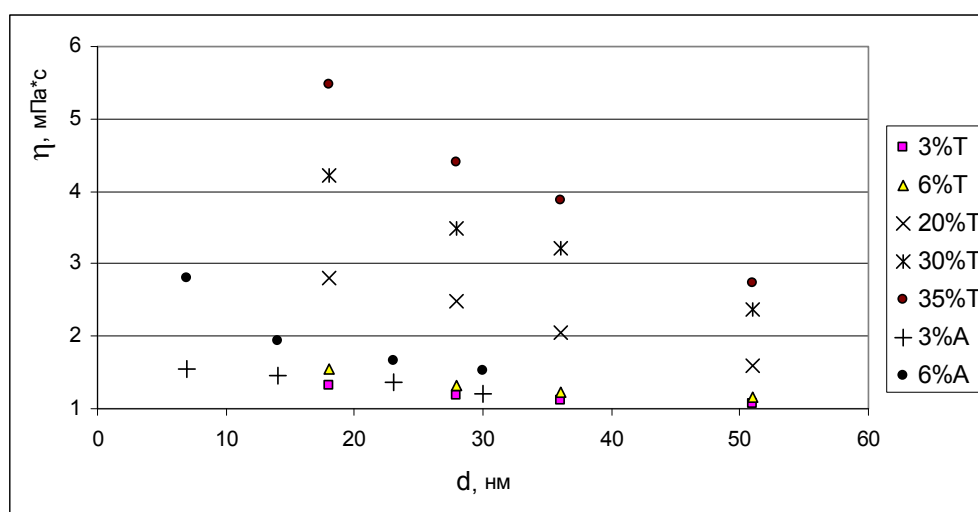


Рис. 3. Зависимость вязкости от размера частиц порошка

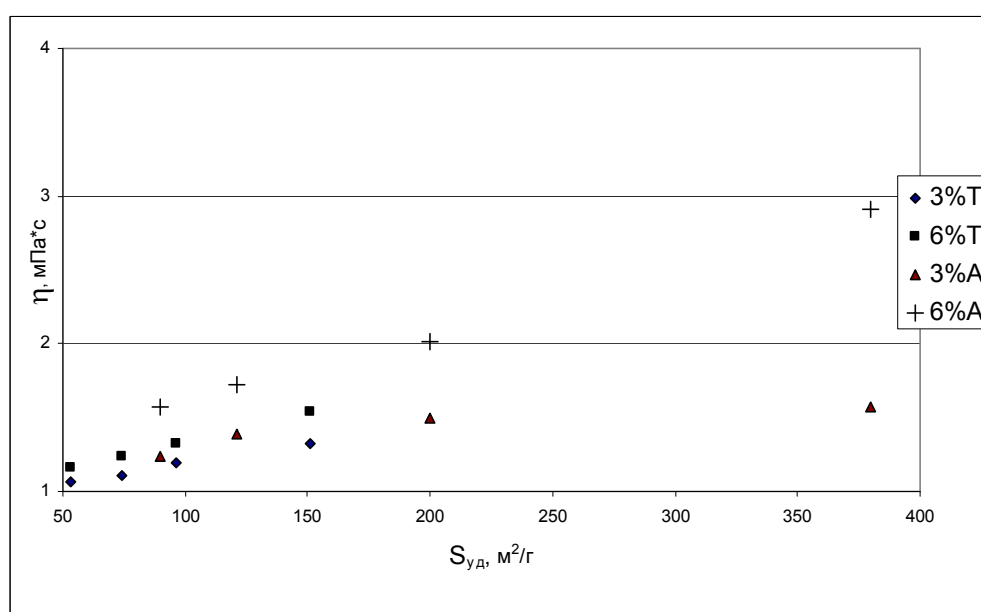


Рис. 4. Зависимость вязкости от величины удельной поверхности

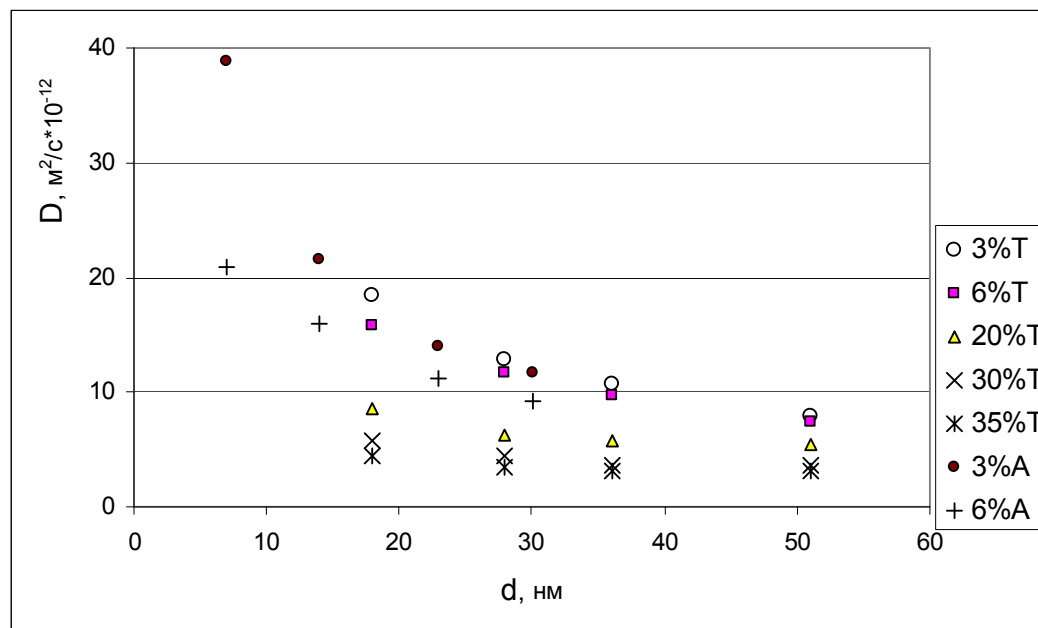


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии от размера частиц порошка

Для порошков серии таркосил на поверхности обнаружено большое количество адсорбционных центров, соответствующих атомам кислорода [4]. В этом случае должна происходить поверхностная адсорбция на основе более слабых одновалентных связей, оставляя более широкий диффузный слой (слой Гуи) и большую величину ζ -потенциала.

В то же время слабая вязкость при высокой концентрации и простота диспергирования для порошка таркосил дает возможность более эффективно использовать его в ряде технологических процессов, в частности при финишном химико-физическом полировании пластин кремния и т. п. [1]. Высокую активность ему придает также большое количество атомов кислорода на поверхности [4], создавая поверхностно-активную среду.

Заключение

Получены зависимости динамической вязкости дисперсий, содержащих наноразмерные порошки диоксида кремния, от концентрации, размера частиц и удельной поверхности порошков.

Проведено сравнение таких зависимостей для нанопорошков, полученных двумя методами, и обоснована причина разной степени воздействия различных по происхождению порошков на вязкость дисперсий.

Список литературы

1. Артёмов А. С. Химико-механическое полирование материалов // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 7–8. С. 54–73.
2. Лукашов В. П., Бардаханов С. П., Салимов Р. А., Корчагин А. И., Фадеев С. Н., Лаврухин А. В. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния. Патент РФ №2067077. 1996. Бюл. № 27.
3. Aerodisp – Fumed Silica and Metal Oxide Dispersions // Evonic Industries Tech. Bull. 2010. 13 p.
4. Bardakhanov S. P., Vasiljeva I. V., Kusanov N. K., Mjakin S. V. Surface Functionality Features of Nanosized Silica Obtained by Electron Beam Evaporation at Ambient Pressure // Advances in Materials Science and Engineering. 2010. Article ID 241695. 5 p.

doi:10.1155/2010/241695. Hindawi Publishing Corp.

5. Bulavchenko A. V., Popovetsky P. S. Electrokinetic Potential of Nanoparticles in

Reverse AOT Micelles // Langmuir. 2010. Vol. 26 (2). P. 736–742.

Материал поступил в редколлегию 05.04.2012

V. V. Syzrantsev, S. P. Bardakhanov, V. I. Lysenko

VISCOSITY OF THE WATER DISPERSIONS CONTAINING NANODIMENSIONAL SILICA POWDERS

The dependences of dynamic viscosity of the dispersions containing nanodimensional silica powders, on concentration, the size of particles and a specific surface of powders are received. Comparison of such dependences for the nanopowders received by two different methods is carried out, and the reason of different extent of influence various by origin powders on viscosity of dispersions is proved.

Keywords: nanopowder, silica, viscosity, density, concentration, size of particles.