

Protocole

Distribution de tailles de particules par diffraction laser (Malvern Master Sizer)

1. Méthode

La technique de diffraction laser est basée sur le principe que des particules passant à travers un faisceau laser diffractent la lumière selon un angle différent en fonction de leur taille : les particules de petites tailles diffractent aux grands angles, alors que les particules de tailles plus importantes diffractent aux petits angles. Le principe de la diffraction laser est décrit par l'approximation de Fraunhofer, ou la théorie de Mie (en fonction des tailles considérées), en faisant l'hypothèse de particules sphériques. La gamme de mesure est assez large, de 20 [nm] à 1000 [μ m]. Des suspensions concentrées sont préparées, de l'ordre de 1.0 [wt%], en utilisant des agents dispersants ou mouillants adaptés. Un traitement rapide par ultrasons est, dans certains cas, utile afin de casser les agglomérats qui ne tiennent pas bien ensemble. Quelques mL de suspension sont nécessaires afin de réaliser ces mesures. Il faut seulement quelques minutes pour effectuer l'analyse. Les mesures sont généralement effectuées en milieu aqueux, même si d'autres solvants peuvent être utilisés (éthanol, isopropanol, ou octane). Il est possible d'effectuer la mesure sur des poudres sèches, en adaptant un équipement spécial à l'appareil. Des difficultés peuvent apparaître avec cette méthode si l'on mesure des petites tailles (qui impliquent l'utilisation de la théorie de Mie), des particules non sphériques, et pour des matériaux ayant un faible indice de réfraction par rapport au milieu dispersif.

2. Equipement

- Appareil de mesure: Malvern MasterSizer (plus d'informations sur <http://www.malvern.com>);
- Unité de dispersion Hydro SM;
- Balance analytique (précision 10 [mg]);
- Spatule pour les échantillons de poudre, pipette en plastique pour les échantillons liquides;
- Récipient neuf en polystyrène d'un volume de 50 [mL] avec couvercle (diamètre extérieur 35 [mm], hauteur 70 [mm], par exemple Semadeni référence 2278);
- Barreau magnétique (26×6 [mm]);
- Agitateur magnétique;
- Bain pour traitement par ultrasons Wisag, 5 [min], 150-300 [W];
- Corne pour traitement par ultrasons: Telsonic Ultrasonics, modèle DG-100, 15 [min], 150 [W];
- Pipette en plastique de 3 [mL].

3. Préparations des échantillons

(a) Recommandations générales

- La préparation de la dispersion diffère selon le but de la mesure. On peut mesurer l'échantillon soit dans son meilleur état de dispersion soit sous des conditions aussi proches que possible de l'application (i.e. suspension avec un dispersant spécifique). Dans le présent document nous nous concentrerons et donnerons des recommandations pour le premier scénario ;
- Par exemple, un échantillon d'alumine α (300 [nm]) est préparé en dispersant 10 [mg] de poudre dans 20 [mL] d'acide nitrique dilué (HNO_3 0.01 [M]);

- La plupart des céramiques de tailles $<1 \mu\text{m}$ (ZrO_2 , Fe_2O_3 , BaTiO_3 , TiO_2 , ZnO ...) sont bien dispersées dans une solution de PAA 0.01 [wt%] ($R = \text{NH}_3/\text{PAA} = 1.5$), dans une gamme de concentrations de l'ordre de 1 wt% (soit 0.40 g de poudre dans 40 mL de PAA 0.01 [wt%]);
- Pour un premier essai, effectuer trois répétitions afin de vérifier la stabilité colloïdale dans le temps. Après obtention d'une solution stable, préparer trois dispersions et effectuer trois répétitions avec chacune des dispersions, si le temps de mesure s'avère raisonnable ;
- Si ce sont des échantillons uniques connus qui doivent être caractérisés, préparer deux dispersions et répéter la mesure trois fois pour chacun des échantillons ;
- Si c'est une série de plusieurs échantillons qui doit être caractérisée, préparer une dispersion par échantillon et effectuer une ou deux répétitions.

(b) Exemple de préparation: BaTiO_3 , taille moyenne de particule 200 [nm]

- Peser le récipient en plastique vide avec une précision de 10 [mg]; noter soigneusement le résultat W_T [g].
- Peser 0.40 [g] de poudre d'alumine avec une précision de 10 [mg]. Noter le résultat W_P [g]. Ajouter la solution de PAA (acide poly(acrylique)) (mol. pds 2000, $R=1.5$) de 0.1 [wt%] dans le récipient jusqu'à ce que la masse totale de suspension soit de 40 [g]. Peser avec une précision de 1 [mg]; noter le résultat W_{sol} [g].
- Insérer le barreau magnétique dans la suspension, placer le récipient sur le mélangeur magnétique. Mélanger à vitesse moyenne.
- Insérer la corne à ultrasons dans le récipient et ajuster à environ 1 cm du fond du récipient. Effectuer une sonication pendant 15 [min].
- Refroidir la suspension dans un bain d'eau en agitant jusqu'à ce qu'une température de 25 [°C] soit atteinte.

4. Opération sur le Malvern

- Allumer l'appareil une heure avant de commencer les mesures
- Nettoyer l'unité de dispersion 3 fois avec de l'eau ultra pure, en augmentant la vitesse à 3000
- Démarrer le logiciel Mastersizer-S
- Sélectionner "File", puis "Open sample file and record". Sélectionner son répertoire (Directory), and remplir Filename:XXX.SAM, afin de créer un dossier dans lequel seront enregistrées toutes les mesures
- Sélectionner "Set up", puis "Analysis"
 - o Choisir "polydisperse" dans "Analysis model"
 - o Choisir 2.4 mm dans "active beam length"
 - o Introduire la masse volumique de l'échantillon

	SiO₂ Klebosol PL 150H50	SiO₂ Klebosol PL 1508-35	γ-alumina NanoTek	BaTiO₃ NBT36
Density (g/cm ³)	2.2	2.2	3.6	5.8

- Sélectionner "Set up", puis "Presentation"
 - o Si les données sur la suspension existent déjà, les choisir dans la fenêtre Code, et cliquer sur "Load"

	SiO₂ Klebosol PL 150H50	SiO₂ Klebosol PL 1508-35	γ-alumina NanoTek	BaTiO₃ NBT36
Code	3NDD	3NDD	3_RHD	3_TFD

- Pour une nouvelle dispersion, sélectionner “Request” dans la fenêtre “Custom”
Choisir un matériau existant, ou pour un nouveau matériau, introduire un nouveau nom (Name, puis Add), avec son indice de réfraction (nombres Réel et Imaginaire)
Choisir un dispersant existant, ou pour un nouveau dispersant, introduire un nouveau nom (Name, puis Add), avec son indice de réfraction
Cliquer sur “Select”, puis “Load”, et fermer la fenêtre
- Sélectionner “Measure”, puis “Start sequence”
 - Introduire les données relatives à la mesure (Sample Name, et Notes)
 - Augmenter la vitesse de l’unité de dispersion à 1800. Vérifier qu’il n’y a pas de bulles d’air
 - Cliquer sur OK
 - Commencer l’alignement en appuyant sur la barre d’Espace
 - Vérifier que la puissance du laser atteint au moins 72 %
 - Démarrer le blanc en appuyant sur la barre d’espace 2 fois
 - Lorsque le blanc est effectué, ajouter l’échantillon avec la pipette en plastique dans l’unité de dispersion, jusqu’à atteindre une absorbance de 12 – 16 % (barre verte).
 - Commencer la mesure en appuyant sur la barre d’espace 2 fois
 - Une fois la mesure effectuée, presser la barre d’espace pour visualiser le résultat
- Si une nouvelle mesure doit être effectuée sur le même échantillon (répétabilité), sélectionner “Measure”, puis “Start sequence”
 - Cliquer “Next” deux fois, pour ne pas refaire l’alignement et le blanc
 - Commencer la mesure en appuyant sur la barre d’espace 2 fois
 - Une fois la mesure effectuée, presser la barre d’espace pour visualiser le résultat
- Pour une nouvelle mesure, nettoyer l’unité de dispersion 3 fois à l’eau ultra pure, en augmentant la vitesse à 3000, et répéter les différentes étapes décrites ci-dessus
- Si aucune nouvelle mesure ne doit être réalisée
 - nettoyer l’unité de dispersion 3 fois à l’eau ultra pure, en augmentant la vitesse à 3000. Laisser l’unité de dispersion remplie d’eau ultra pure
 - Eteindre l’appareil

5. Présentation des résultats, stockage des données, traitement des données

Imprimer les résultats

- Aller dans le menu FILE, sélectionner “Open sample file and record”, et choisir la mesure voulue. Puis avec un clic droit sur le graphique, il est possible
 - D’ajuster les échelles du graphique
 - De sélectionner seulement la mesure voulue en cliquant sur Current
 - La distribution de tailles est donnée en choisissant Frequency, la distribution cumulée est donnée en choisissant Oversize

- Aller dans le menu FILE, et sélectionner PRINT, puis “Report”, et OK.
- Changer l’imprimante, et choisir PdfCreator. Imprimer pour créer un fichier PDF et sauver comme [Powder-Lotn°-Malvern-Experimentn°-Operator.pdf](#)

Exporter les résultats

- Aller dans le menu EDIT,
 - o sélectionner COPY, puis SIZES. Ouvrir une feuille Excel, et copier dans la colonne A
 - o sélectionner COPY, puis RESULT. Ouvrir une feuille Excel, et copier dans la colonne B
 - o sauver cette feuille Excel comme [Powder-Lotn°-Malvern-Experimentn°-Operator.xls](#)

Stocker les données

- Copier le PDF et le fichier XLS.
- Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Copier le dossier *Powderfiles*. Le coller dans le dossier correspondant à votre projet, et le renommer comme [Powder-Lotn°](#).
- Coller les fichiers XLS et PDF dans les dossiers [Project/Powder-Lotn°/Malvern/Data and PDF](#) respectivement.

Traitement des données

- Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Dans le dossier [Project/Powder-Lotn°](#), ouvrir la feuille Excel “*Powdersheet.xls*”
- Cliquer sur le bouton *Malvern*, et suivre les instructions données dans la feuille Excel.