

## **Protocole**

### **Distribution de taille des particules avec le X-Ray Disc Centrifuge (XDC)**

#### **1. Méthode**

Les particules en suspension dans un milieu liquide dont la densité est plus basse que celle des particules vont finir par se déposer au fond. Que ce soit dans un mode de déposition par gravitation ou par centrifugation, les grandes particules se déplacent plus vite que les petites. Pour cette raison, les particules se séparent en fonction de leur taille. Cette méthode d'analyse de la taille des particules produit d'excellents résultats même pour des mélanges complexes. Le gradient de concentration donne des résultats avec une bonne résolution. Les phénomènes de déposition sont décrits précisément par la Loi de Stokes en supposant une morphologie sphérique des particules. La détection par rayons X assure des mesures précises et quantitatives.

#### **2. Recommandations générales pour la mesure de la distribution de taille des particules**

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.

##### **(a) Concentrations recommandées**

Ci-dessous se trouvent les quantités de poudre à disperser dans une solution aqueuse avec un dispersant afin d'obtenir 40 [g] de suspension:

Alumine: 2.0 [g]

Titanate de Barium: 0.5 [g]

Dioxyde de Titane: 0.5 [g]

Dioxyde de Silicium: 1.7 [g]

La quantité de poudre dépend du coefficient d'absorption des rayons X et varie avec la masse atomique des cations.

##### **(b) Echantillons**

###### **a. Echantillons inconnus**

Avec la première dispersion, 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.

###### **b. Echantillons uniques**

Si ce sont des échantillons uniques connus qui doivent être caractérisés, préparer deux dispersions et répéter la mesure trois fois pour chacun des échantillons.

###### **c. Série d'échantillons**

Si c'est une série de plusieurs échantillons qui doivent être caractérisés, préparer une dispersion par échantillon et effectuer une ou deux répétitions.

### 3. Matériel

- Appareil de mesure : Brookhaven X-Ray Disc Centrifuge BI-XDC (de plus amples informations sur: <http://www.bic.com/BI-XDC.html>)
- Corne pour traitement par ultrasons: Telsonic Ultrasonics, modèle DG-100, 15 [min], 150 [W].
- Balance analytique (précision 10 [mg])
- Récipient neuf en polystyrène d'un volume de 50 [ml] avec couvercle (diamètre extérieur 35 [mm], hauteur 70 [mm], par exemple Semadeni référence 2278)
- Spatule pour les échantillons de poudre, pipette en plastique pour les échantillons liquides.
- Barreau magnétique (26×6 [mm])
- Thermocouple ou thermomètre
- Agitateur magnétique
- Cristallisoir en verre pour refroidir les échantillons à 25 [°C]

### 4. Dispersion de particules pour mesures dans XDC

#### (a) Poudres - exemple

##### Alumine

- Peser le récipient en plastique vide avec une précision de 10 [mg]; noter soigneusement le résultat  $W_T$  [g].
- Peser 2.0 [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 [% pds] dans le récipient jusqu'à ce que la masse totale de suspension soit de 40 [g]. Peser avec une précision de 10 [mg]; noter le résultat  $W_{sol}$  [g].
- Insérer le barreau magnétique dans la suspension et fermer le récipient au moyen du couvercle. Bien mélanger.
- Enlever le couvercle et 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.

#### (b) Suspensions - exemple

##### Silice (amorphe)

Une suspension avec une concentration en volume de particules de moins de 2% est nécessaire afin d'éviter la déposition. La concentration doit pourtant être assez élevée pour absorber les rayons X et fournir un signal suffisant par rapport au bruit. En considérant que la densité est de 2.2 (mesuré par He pycnométrie), la concentration en masse de particules nécessaire est  $C_{mass} = (\rho \times C_{vol}) / ((\rho \times C_{vol}) + (100 - C_{vol}))$  is  $(2.2 \times 2) / ((2.2 \times 2) + (100 - 2)) = 4.3$  [% pds].

Pour préparer une suspension diluée avec une [concentration massique] de 4.3 [% pds] à partir de la suspension fournie de 30 [% pds], il est nécessaire de diluer par un facteur de  $f = 30/4.3 = 7$ .

- Peser le récipient en plastique vide avec une précision de 10 [mg]; noter soigneusement le résultat  $W_T$  [g].
- Bien mélanger le container contenant la suspension concentrée de silice et ajouter  $5.7 \pm 0.0$  [g] (=40/f) de suspension au récipient en plastique. Ajouter de l'eau ultra pure au container de sorte que la masse totale de la suspension diluée soit de 40 [g]. Peser avec précision 10 [mg]. Noter les résultats  $W_{conc.sol}$  [g] et  $W_{sol}$  [g].
- Insérer le barreau magnétique dans la suspension et fermer le récipient au moyen du couvercle. Bien mélanger.
- Enlever le couvercle et placer le récipient sur le mélangeur magnétique. Mélanger à vitesse moyenne. Insérer la corne à ultrasons dans le récipient et ajuster à env. 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.

## 5. Opération du XDC

- Le bouton sur la face avant de l'instrument doit être en position OFF
- Enclencher l'instrument
- Le disque doit être rempli de la solution de dispersant sans particules
- Le détecteur doit être placé en face du disque. Si tel n'est pas le cas, presser sur le bouton jaune
- Fermer soigneusement la porte avant
- Tourner le bouton en position ON afin de commencer la production de rayons X
- Laisser l'instrument se chauffer durant 30 min à 1 heure
- Démarrer le software
- Ouvrir un ancien dossier d'analyse et appuyer sur "CLEAR" sur l'écran
- Introduire les paramètres d'analyse. Sélectionner l'utilité Modelling
  - o Introduire les données dans les champs intitulés Echantillon [Sample], Opérateur [Operator] et Notes [Notes]
  - o Sélectionner le mode de scan X
  - o Sélectionner la vitesse (maximum 9990 rpm en cas d'utilisation d'un disque à grande vitesse) et la durée afin de couvrir la gamme de taille appropriée
  - o Contrôler la gamme de taille
  - o Appuyer sur SAVE [enregistrer]

Paramètres	SiO <sub>2</sub> Klebosol PL 150H50	SiO <sub>2</sub> Klebosol PL 1508-35	γ-alumina NanoTek	BaTiO <sub>3</sub> NBT36
Mode de scan	X	X	X	X
Vitesse du disque [rpm]	10001	9990	2000	1500
Densité des particules [g.cm <sup>-3</sup> ]	1.70	1.70	3.40	5.80
Run Time [min]	120	120	120	30
Temperature [°C]	25.0	25.0	25.0 °C	25.0
Liquide de dispersion [spin fluid]	Aqueux	Aqueux	Aqueux	Aqueux
Volume du liquide de dispersion [mL]	25.0	25.0	25.0	25.0
Densité du liquide de dispersion [g.cm <sup>-3</sup> ]	0.997	0.997	0.997	0.997
Viscosité du liquide de dispersion [cP]	0.911	0.911	0.911	0.911

- Après avoir préchauffé l'instrument: sélectionner START sur l'écran d'ordinateur et suivre les instructions.
- Sélectionner START afin de mesurer la ligne de base à 0%, noter la valeur et sélectionner CONTINUE.
- Tourner le bouton sur OFF.
- Déplacer le détecteur en appuyant sur le bouton jaune HEAD.
- Utilise une seringue de 30 [cm<sup>3</sup>] avec un tube en plastique attaché à la sortie afin d'enlever le liquide du disque.
- Sécher le disque avec du papier
- Pomper 25 [cm<sup>3</sup>] de suspension à un thermostat initial à 25 [°C] dans la seringue. Eliminer toutes les bulles en pompant et expulsant le liquide plusieurs fois.
- Transférer la suspension dans le disque en appliquant le tube en plastique horizontalement à l'intérieur gauche du disque.
- Appliquer de l'adhésif (une face seulement) à la sortie du disque afin de maintenir la suspension à l'intérieur.
- Fermer soigneusement la porte avant de l'instrument.
- Placer le détecteur en face du disque en appuyant sur le bouton jaune HEAD.
- Tourner le bouton sur ON.
- Appuyer sur le bouton MIX.
- Sur l'écran de l'ordinateur: Sélectionner OK puis START afin de mesurer la ligne de base inférieure. Sélectionner CONTINUE.
- Sur l'instrument appuyer sur MIX et tout de suite après sur START.
- Une fois la mesure terminée et les données brutes affichées sur l'écran d'ordinateur, arrêter le moteur en appuyant sur le bouton rouge (STOP).
- Appuyer sur MIX.
- Tourner le bouton sur OFF.
- Appuyer sur le bouton jaune pour déplacer le détecteur.
- Enlever l'adhésif sur le disque.
- Au moyen de la seringue, enlever la suspension.

- Rincer à plusieurs reprises avec de l'eau en utilisant le bouton MIX pour faire tourner le disque.
- Le disque est considéré comme propre une fois que la valeur de la ligne de base à 0% est de retour à sa valeur mesurée avant l'introduction de la suspension pour la mesure.
- Si aucune nouvelle mesure ne doit être réalisée: bien vérifier que le bouton est en position OFF et que le détecteur est en face du disque et ensuite éteindre l'interrupteur à l'arrière de l'instrument.

## 6. Présentation des résultats, stockage des données, traitement des données

### Imprimer les résultats

- Aller dans le menu FILE et sélectionner SAVE
- Dans la fenêtre graphique sélectionner la présentation "Cum & Diff" pour le graphe.
- Aller dans le menu FILE,
  - o Sélectionner PRINT OPTION pour choisir les éléments qui doivent être inclus dans le document imprimé.
  - o Presser PRINT afin d'obtenir les résultats

### Exporter les résultats

- Aller dans le menu FILE, sélectionner DATABASE, sélectionner le fichier et choisir EXPORT FILES. Sauver comme [Powder-Lotn°-XDC-Experimentn°-Operator.dat](#)
- Aller dans le menu FILE/PRINTER, choisir PdfCreator et sauver comme [Powder-Lotn°-XDC-Experimentn°-Operator.pdf](#)

### Stocker les données

- Copier le PDF et le fichier DAT.
- 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 DAT et PDF dans les dossiers [Project/Powder-Lotn°/XDC/Data and PDF](#) respectivement.

### Traitement des données

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