

PACS: 61.43.Nv, 61.43.Gt, 61.46.Df

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ПРИ РАЗМОЛЕ И ПРЕССОВАНИИ

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: gabelkov@list.ru

Статья поступила в редакцию 21 апреля 2009 года

Исследована эволюция структурной организации в ряду материалов: ксерогель гидроксидов магния и алюминия → наноразмерный порошок магний-алюминиевой шпинели → пористый объект, полученный прессованием порошка шпинели. При размоле и прессовании порошка происходит разрушение 75.8% агломератов. Объем поровых каналов между агломератами в пористом объекте сократился в 2.7 раза, а между агрегатами в агломератах – в 4 раза. Объем поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах существенно не изменился, разрушение агрегатов практически не происходит. В результате прессования порошка суммарный объем уменьшается практически только за счет сокращения объема поровых каналов между агломератами, т.е. уменьшения диаметров их широких сечений. Однако диаметры их узких сечений не изменяются. При этом фрагменты разрушившихся агломератов заполняют часть объема широких сечений поровых каналов между агломератами. При прессовании порошка шпинели наблюдаются две стадии: 1) перегруппировка и проскальзывание агломератов и 2) разрушение агломератов.

Ключевые слова: агломерат, агрегат, гидроксиды магния и алюминия, магний-алюминиевая шпинель, наноразмерный ксерогель, порошок, поровые каналы, «первичные частицы», прессование, размол, спрессованный пористый объект, структурная организация

Введение

Необычное сочетание физико-химических свойств обеспечило оксидной керамике из магний-алюминиевой шпинели широкое применение при создании каталитически активных, термостойких, электротехнических, оптически прозрачных, коррозионно-, химически и радиационно-стойких изделий. Она успешно используется для изготовления окон химических реакторов, катализаторов и основ для них, сенсоров, мембран, иллюминаторов космических аппаратов, конструкционных материалов электрохимических топ-

ливных ячеек, огнеупорных тиглей, лодочек, электроизоляторов и т.д. [1–3]. Высокая коррозионная и радиационная стойкость вызывает интерес к магний-алюминиевой шпинели при решении экологических проблем атомной энергетики и повышении надежности ядерных реакторов. Интенсивно ведутся исследования по ее применению при создании ядерного топлива с инертной матрицей [4], мишеней для трансмутации актиноидов [5] и матриц для изоляции радиоактивных отходов [6].

Повышенную реакционную активность наноразмерных порошков целесообразно использовать для успешного решения указанных задач. Но образование агломератов, склонность к появлению которых возрастает с уменьшением размера индивидуальных частиц, не позволяет в полной мере реализовать возможности наноразмерных порошков. При создании материалов с заданными структурой и свойствами необходимо понимание влияния агломерации порошков на физико-механические характеристики полученной керамики.

Изучение эволюции морфологии порошков в результате размол и прессования позволит существенно углубить представления о закономерностях поведения порошков и пористых объектов из них при изготовлении керамических материалов. Предыстория получения наноразмерных порошков, т.е. условия совместного осаждения из растворов труднорастворимых соединений, их термического разложения и последующего синтеза необходимого соединения, определяет их структурную организацию [1,7–9]. А это и есть размеры и форма агломератов, агрегатов, «первичных частиц» и поровых каналов между ними.

На формирование поровой структуры пористого объекта решающим образом влияют размол порошков и прессование из них заготовок в силу того, что эти операции являются одними из важнейших стадий технологии изготовления керамики, поскольку необходимые режимы спекания и, в конечном итоге, свойства полученного керамического материала в значительной степени определяются параметрами поровой структуры объекта.

Целью данной работы было исследование эволюции структурной организации наноразмерных порошков магний-алюминиевой шпинели при размол и прессовании.

Методика эксперимента

Гель гидроксидов магния и алюминия получали методом совместного осаждения из смеси водных растворов их азотнокислых солей гидроксидом аммония, используя обратный порядок смешения реагентов. Ксерогель гидроксидов сформировали при сушке геля в течение 20–25 h при температуре 30–40°C. Синтез наноразмерных порошков магний-алюминиевой шпинели проводили путем термообработки ксерогеля на воздухе при температуре 500°C в течение 0.5 h [9].

Размол полученных порошков осуществляли в шаровой мельнице стальными шарами в течение 10 h при отношении массы материала к массе ша-

ров, равном 1:10. Пористые порошковые объекты в виде таблеток диаметром 14.5 mm и высотой 5–6 mm готовили из порошков магний-алюминиевой шпинели прессованием при комнатной температуре на воздухе в стальной пресс-форме при удельных давлениях от 64 до 2560 kg/cm².

Объем поровых каналов в ксерогеле гидроксидов магния и алюминия, порошке магний-алюминиевой шпинели после размола и в пористых образцах, полученных прессованием из этого порошка, определяли по удалению воды из них при ее испарении согласно методике [10], которая является более доступной по сравнению с ртутной порометрией [11] и не приводит к разрушению исследуемых объектов во время измерений.

Методом водной пикнометрии определяли плотность порошков магний-алюминиевой шпинели для последующего расчета закрытой пористости.

Экспериментальные результаты

При проведении исследований изучали немолотый ксерогель, молотый порошок магний-алюминиевой шпинели и полученные из него прессованием пористые порошковые объекты. Молотый порошок магний-алюминиевой шпинели получали размолотом ксерогеля гидроксидов, синтезом при 500°C и размолотом синтезированного продукта. Насыпная плотность порошка составляла 0.45 ± 0.01 g/cm³. Пористые порошковые объекты прессовались при удельном давлении 1440 kg/cm² и имели кажущуюся плотность, равную 1.43 g/cm³. Согласно методике [10] навески ксерогеля гидроксидов магния и алюминия, порошка магний-алюминиевой шпинели или пористые объекты из этого порошка помещали в лоток, откачивали на вакуум и пропитывали дистилли-

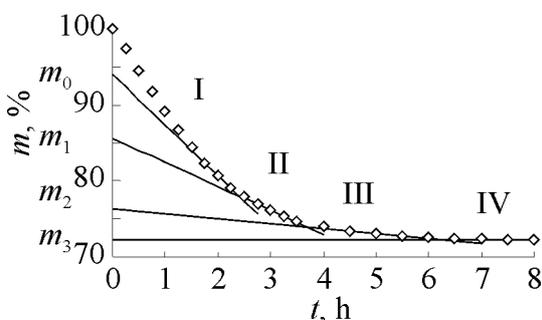


Рис. 1. Зависимость массы системы «пористый объект из порошка магний-алюминиевой шпинели–вода» от времени сушки при температуре $35 \pm 3^\circ\text{C}$; m_0 – начальная масса системы; $(m_0 - m_1)$, $(m_1 - m_2)$ и $(m_2 - m_3)$ – разности масс, численно равные объемам поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между «первичными частицами»; I, II, III и IV – первый, второй, третий и четвертый участки соответственно

рованной водой. Зависимости масс данных систем от времени получены в течение их сушки при постоянной температуре.

Зависимость массы системы «пористый объект из порошка магний-алюминиевой шпинели–вода» от времени приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, масса системы с течением времени убывает и через определенный промежуток достигает постоянной величины. Зависимость имеет три линейных участка. Прямые, продолжающиеся линейные участки до пересечения с осью ординат, отсекают на последней величины масс, разности которых $(m_0 - m_1)$ и $(m_1 - m_2)$ численно равны объемам поровых каналов

соответственно между агломератами и между агрегатами. Абсциссы точек пересечения этих прямых друг с другом дают значения продолжительностей стадий испарения воды из каждой совокупности поровых каналов близких диаметров.

Для анализа полученных результатов рассмотрим образец немолотого ксерогеля гидроксидов магния и алюминия объемом 1 cm^3 . Этот объем представляет собой сумму объемов твердой фазы и всех совокупностей поровых каналов. В результате термической обработки ксерогеля объем твердой фазы сокращается за счет снижения массы гидроксидов на 33.6% при их разложении с учетом большей плотности синтезированной магний-алюминиевой шпинели (3.58 g/cm^3) по сравнению с гидроксидами магния и алюминия (2.4 g/cm^3).

Ориентируясь по объему твердой фазы, мы получаем возможность провести сравнение как суммарных объемов немолотого ксерогеля, молотого порошка и сформованных из порошка пористых объектов, так и, что более важно, объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов и закрытых пор. Учтем также, что в результате размола и прессования объем твердой фазы не меняется, поскольку масса остается постоянной, хотя изменяются объемы поровых каналов и суммарный объем. Значения объемов поровых каналов, закрытых пор, твердой фазы и суммарные объемы ксерогеля, наноразмерного порошка магний-алюминиевой шпинели и пористых объектов из порошка шпинели приведены на рис. 2. Пикнометрическая плотность порошка магний-алюминиевой шпинели составила $2.61 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$. Ксерогель не имеет закрытой пористости. Закрытая пористость порошка магний-алюминиевой шпинели равна $3.7 \pm 0.9\%$.

Ксерогель гидроксидов магния и алюминия (рис. 2, КГ) в 1 cm^3 содержит 0.188 cm^3 твердой фазы и 0.812 cm^3 порового пространства. Последнее состоит из 0.771 cm^3 поровых каналов между агрегатами внутри агломератов и 0.041 cm^3 – между «первичными частицами» внутри агрегатов. Закрытая

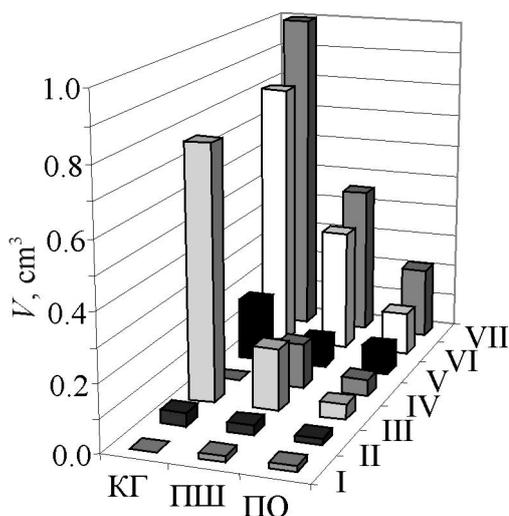


Рис. 2. Объемы поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы наноразмерных ксерогеля гидроксидов (КГ) магния и алюминия, порошка магниево-алюминиевой шпинели (ПШ) и пористого объекта (ПО) из порошка: I – закрытые поры; II – каналы между «первичными частицами» в агрегатах; III – каналы между агрегатами в агломератах; IV – каналы между агломератами; V – твердая фаза; VI – все каналы и закрытые поры; VII – суммарный объем (объем твердой фазы, всех поровых каналов и закрытых пор)

пористость отсутствует. Ксерогель представляет собой прозрачные и частично матовые чешуйки [9]. Эти данные позволяют рассчитать кажущуюся плотность и пористость структурных элементов ксерогеля. С учетом его пикнометрической плотности кажущаяся плотность (g/cm^3) «первичных частиц», агрегатов и чешуек составляет соответственно 2.4, 1.97 и 0.45, а пористость (%) – 0, 17.9 и 81.2. Самую низкую плотность и самую высокую пористость имеют чешуйки.

После термообработки ксерогеля и размола синтезированной магний-алюминиевой шпинели суммарный объем порошка (рис. 2, ПШ) сократился в 2.2 раза (до 0.454 cm^3). При этом так же в 2.2 раза снизился объем и порового пространства (до 0.371 cm^3), и твердой фазы (до 0.084 cm^3). В результате размола сформировались поровые каналы между агломератами с объемом 0.135 cm^3 . Объем поровых каналов между агрегатами сократился в 4.1 раза (до 0.187 cm^3). Объем поровых каналов между «первичными частицами» практически не изменился (0.032 cm^3). При этом появились закрытые поры, объем которых составил 0.017 cm^3 . С учетом данных по рентгеновской плотности [9] и пикнометрической плотности порошка шпинели кажущаяся плотность (g/cm^3) «первичных частиц», агрегатов и агломератов составляет соответственно 2.98, 2.26 и 0.94, а пористость (%) – 16.7, 36.8 и 73.8. Наименьшую плотность и, соответственно, наибольшую пористость имеют агломераты.

Насыпная плотность порошка магний-алюминиевой шпинели после пропитки водой и ее испарения составляла $0.66 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$. Учитывая, что насыпная плотность порошка до пропитки водой была $0.45 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, он имел объем, равный 0.668 cm^3 , т.е. объем был больше на $0.668 \text{ cm}^3 - 0.454 \text{ cm}^3 = 0.214 \text{ cm}^3$. После пропитки водой и ее испарения порошок занимал меньший объем за счет лучшей укладки агломератов, т.е. объем поровых каналов между агломератами до пропитки составлял $0.135 \text{ cm}^3 + 0.214 \text{ cm}^3 = 0.349 \text{ cm}^3$, а объем порового пространства – $0.371 \text{ cm}^3 + 0.214 \text{ cm}^3 = 0.585 \text{ cm}^3$.

Суммарный объем пористого объекта из порошка магний-алюминиевой шпинели (рис. 2, ПО) по сравнению с порошком сократился в 2.1 раза (до 0.216 cm^3). При этом значительно (в 2.8 раза) снизился объем порового пространства (до 0.132 cm^3). Объем твердой фазы не изменился. Объем поровых каналов между агломератами сократился в 2.7 раза (до 0.050 cm^3), между агрегатами – в 4.06 раза (до 0.046 cm^3), а между «первичными частицами» практически не изменился (0.019 cm^3). Объем закрытых пор сохранился. Кажущаяся плотность пористого объекта из немолотого порошка равнялась $1.43 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$. Таким образом, в результате прессования суммарный объем сократился за счет уменьшения объема порового пространства. При этом наибольший вклад в уменьшение порового пространства внесло сокращение объема поровых каналов между агрегатами в агломератах. Погрешность измерений объемов поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы составила $0.005\text{--}0.01 \text{ cm}^3$.

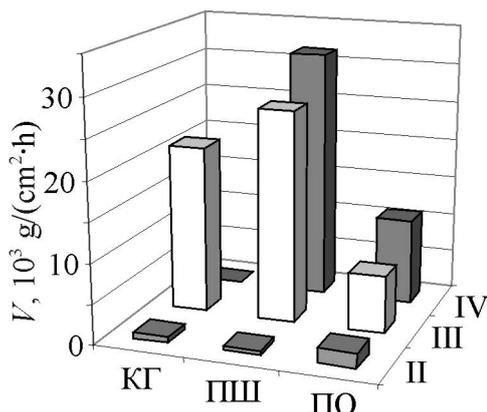


Рис. 3. Скорость испарения воды из поровых каналов в наноразмерных ксерогеле гидроксидов магния и алюминия, порошке магний-алюминиевой шпинели и пористом объекте из порошка. Обозначения те же, что и на рис. 2

Значения скоростей испарения воды из различных совокупностей поровых каналов с 1 cm^2 открытой поверхности лотков, в которых находились навески пропитанных водой ксерогеля, молотого наноразмерного порошка магний-алюминиевой шпинели и пористых объектов из порошка, представлены на рис. 3. Скорости испарения воды из поровых каналов между агрегатами и между «первичными частицами» у ксерогеля и порошка магний-алюминиевой шпинели практически равны и составляют соответственно (в $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$) 0.021 и 0.00067, 0.026 и 0.00058. У порошка магний-алюминиевой шпинели скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами составляет $0.032 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$. После прессования для пористых объектов из порошка скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами значительно снизилась (до $0.011 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$), из поровых каналов между агрегатами также снизилась (до $0.0073 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$), а из поровых каналов между «первичными частицами» – повысилась (до $0.0019 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$). Погрешность измерений скорости испарения воды из поровых каналов составляла $\pm 0.00005 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$. Скорости испарения воды из поровых каналов между агломератами и между агрегатами в агломератах в пористых объектах из порошка по сравнению с таковыми для порошков понижаются соответственно в 2.9 и 3.65 раза за счет значительного уменьшения поперечных сечений поровых каналов, вызванного разрушением большей части агломератов при прессовании.

Продолжительности испарения воды из поровых каналов порошков и пористых объектов, нормированные на толщину слоя порошка в лотке или пористого объекта, приведены в таблице. У ксерогеля, порошка и пористых объектов из порошка нормированные продолжительности испарения воды увеличиваются в ряду поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между «первичными частицами». Это указывает на то, что в данном ряду диаметры каналов уменьшаются. Нормированные продолжительности испарения воды из поровых каналов между агрегатами и между «первичными частицами» у порошка магний-алюминиевой шпинели в 1.5–2 раза меньше, чем у ксерогеля гидроксидов. Продолжительности испарения воды из поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между

Таблица

Продолжительность испарения воды из поровых каналов, нормированная на толщину слоя ксерогеля гидроксидов магния и алюминия, порошка магний-алюминиевой шпинели и спрессованного пористого объекта из этого порошка

Материал	Продолжительность испарения воды, нормированная на толщину t_n , h/cm		
	между агломератами	между агрегатами	между «первичными частицами»
КГ	–	22.6	41.2
ПШ	9.1	14.5	22.5
ПО	10.9	17.0	27.9
$\Delta t_n/t_n$	± 3.5	± 3.0	± 4.0

Примечание. $\Delta t_n/t_n$ – относительная погрешность нормированной продолжительности, %.

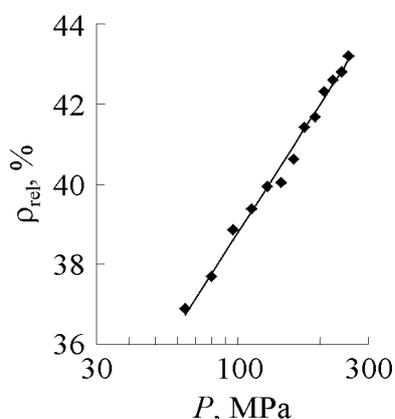


Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности пористых объектов из порошка магний-алюминиевой шпинели от давления прессования

«первичными частицами» в пористых объектах увеличились по сравнению с таковыми для этих порошков.

Одной из важных характеристик порошков, определяющих их практическое использование, является уплотняемость. На рис. 4 приведена зависимость относительной плотности пористых объектов из порошка магний-алюминиевой шпинели от давления осевого холодного прессования. С увеличением давления прессования от 64 до 256 МПа относительная плотность возрастает от 36.9 до 43.2%. Зависимость достаточно хорошо описывается уравнением [12]:

$$\rho_{rel} = m \ln P + \rho_0, \quad (1)$$

где ρ_{rel} – относительная плотность, %; P – давление осевого холодного прессования, МПа; m и ρ_0 – константы, равные 4.6 и 17.6% соответственно.

При увеличении давления прессования от 64 до 256 МПа общая и открытая пористости пористых объектов из порошка магний-алюминиевой шпинели понижаются соответственно от 63.1 до 56.8% и от 50.6 до 44.6%. Закрытая пористость практически не изменяется и составляет $11.9 \pm 2.1\%$. С повышением давления увеличивается критерий разрушения агломератов при прессовании для пористых объектов от 67 до 88%.

Обсуждение

Морфология порошка магний-алюминиевой шпинели была исследована нами ранее методом просвечивающей электронной микроскопии [9]. Основная

часть порошка представлена большими агломератами сферической формы с размерами 1.2–2 μm и развитой внешней поверхностью. Меньшая часть материала представлена агломератами средних размеров 300–700 nm как эллипсоидальной, так и неправильной формы. Агломераты состоят из агрегатов с размерами 100–150 nm , образованных «первичными частицами» неправильной формы с размерами 30–60 nm . Средний размер областей когерентного рассеяния, рассчитанный по ширине рентгеновских линий на их полувысоте, равен $4 \pm 1 \text{ nm}$. Диаметры поровых каналов между агломератами равны 400–660 nm , между агрегатами – 35–50 nm и между первичными частицами – 10–20 nm .

Объем поровых каналов между агломератами порошка магний-алюминиевой шпинели до пропитки водой составлял 0.349 cm^3 при суммарном объеме 0.668 cm^3 , а объем агломератов был равен разности суммарного объема и объема поровых каналов между агломератами, т.е. $0.668 \text{ cm}^3 - 0.349 \text{ cm}^3 = 0.319 \text{ cm}^3$, что составляет 47.8% суммарного объема. Объем поровых каналов между агломератами порошка магний-алюминиевой шпинели, пропитанного водой, составил 0.135 cm^3 (см. рис. 2), а объем агломератов остался прежним (0.319 cm^3) и составляет 70.3% суммарного объема.

Известно, что совокупность гранул с заметной несферичностью одного и двух узких интервалов диаметров (одно- и двухфракционные системы) при их плотной укладке занимает соответственно 62–64 и 85% суммарного объема [13]. Исходя из этого, можно считать, что порошок магний-алюминиевой шпинели представляет собой, как минимум, двухфракционную систему: первая фракция – агломераты, вторая и последующие – их фрагменты. Учитывая, что объем агломератов и их фрагментов после пропитки порошка водой составляет 70.3%, можно утверждать, что доля второй фракции (фрагментов агломератов) не оптимальна, а форма далека от сферической. Доля фрагментов агломератов составляет $70.3\% - 63\% = 7.3\%$. Агломераты неправильной формы получены при разрушении целых агломератов во время размола порошка.

Необходимо отметить, что в результате термического разложения ксерогеля гидроксидов, синтеза магний-алюминиевой шпинели и ее размола суммарный объем порошка (рис. 2, КГ и ПШ), объем твердой фазы и объем порового пространства сократились в 2.2 раза, а объем поровых каналов между агрегатами уменьшился в 4.1 раза при практически не изменившемся объеме поровых каналов между «первичными частицами» и сформировавшимися закрытыми порами.

В результате прессования порошка объем поровых каналов между агломератами значительно понизился (см. рис. 2, ПО) и составил $0.050 \text{ cm}^3 / 0.216 \text{ cm}^3 = 0.231$, т.е. 23.1% суммарного объема. А объем агломератов и их фрагментов в пористом объекте равен $100\% - 23.1\% = 76.9\%$. Исходя из этого видно, что пористые объекты, так же как и порошок, представляют собой, как минимум, двухфракционные системы. Однако доля фрагментов агломератов теперь существенно больше ($76.9\% - 63\% = 13.9\%$), чем у порошка.

Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах в результате прессования порошка существенно снизился (см. рис. 2, ПШ и ПО) и составил $0.046 \text{ см}^3 / 0.187 \text{ см}^3 = 0.246$, т.е. 24.6% от объема агрегатов в порошке. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах сократился на 75.8% (практически в 4 раза). Критерий степени разрушения агломератов при прессовании, введенный нами в работе [14] как величина отношения разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах в пористом объекте и в порошке к таковому объему в порошке, для порошка магний-алюминиевой шпинели равен 0.758. Таким образом, 75.8% агломератов порошка разрушены в результате прессования.

Скорости испарения воды в поровых каналах между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах в ксерогеле гидроксидов и в порошке магний-алюминиевой шпинели (см. рис. 3, КГ и ПШ) имеют равные значения. Это свидетельствует о том, что сечения соответствующих поровых каналов данных материалов равны. Если объем порошка шпинели в 2.2 раза меньше, чем ксерогеля гидроксидов, то размер взятого нами 1 см^3 ксерогеля уменьшился в 1.3 раза, а площадь его грани – в 1.69 раза. Зная, что при синтезе шпинели объем поровых каналов между агрегатами в агломератах понизился в 4.1 раза, получим, что при увеличении количества поровых каналов в сечении 1 см^2 средний диаметр поровых каналов между агрегатами в агломератах порошка шпинели стал в $(4.1/1.69)^{1/3} = 1.34$ раза меньше, чем у ксерогеля.

Значения скоростей испарения воды в поровых каналах между агломератами в пористых объектах (см. рис. 3) составляют $0.011 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$, что в 2.86 раза меньше, чем между агломератами в порошке. Это подтверждает сокращение объема поровых каналов между агломератами. Уменьшение скорости испарения воды в поровых каналах между агрегатами в агломератах при прессовании подтверждает разрушение части агломератов порошка.

Поскольку в результате прессования часть агломератов не была разрушена, диаметры поровых каналов между агрегатами в уцелевших агломератах остались прежними, и нормированные продолжительности испарения воды из них не должны измениться. Однако из анализа данных таблицы видно, что отношение нормированных продолжительностей испарения воды из поровых каналов между агломератами, между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах пористых объектов к соответствующим значениям для порошков равно 1.17–1.24 (в среднем – 1.2). Это вызвано изменениями условий испарения воды из поровых каналов пористых объектов по сравнению с порошком, причиной чего послужила различная теплопроводность пористых объектов и порошка из-за изменившегося соотношения объема порового пространства к объему твердой фазы. Поэтому для корректного сравнения нормированных продолжительностей испарения воды для пористых объектов с таковыми для порошка первые необходимо разделить на 1.2. Их значения с точностью измерений совпадают не только

для поровых каналов между агломератами, между агрегатами в агломератах, но и для поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах. Это свидетельствует о том, что диаметры наиболее узких сечений в поровых каналах пористых объектов и соответствующих каналов порошка в результате прессования практически не изменились.

Из приведенных рассуждений следует, что в начальный момент прессования объем агломератов порошка магний-алюминиевой шпинели и их фрагментов увеличивается от 47.8 до 70.3%. Происходит плотная укладка агломератов и их фрагментов до максимального числа контактов для описанной выше неоптимальной двухфракционной системы. В последующий момент прессования происходит разрушение существенной части агломератов. При этом диаметры узких сечений поровых каналов между агломератами практически не изменяются. Сокращение объема поровых каналов происходит практически полностью за счет уменьшения объема и соответственно диаметров их широких сечений. Это уменьшение обеспечивается за счет заполнения части объема широких сечений поровых каналов фрагментами разрушившихся агломератов. Диаметры поровых каналов между агрегатами в уцелевших агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах не изменяются, т.е. разрушение агрегатов при прессовании порошка магний-алюминиевой шпинели практически не происходит.

Средний диаметр поровых каналов между агломератами порошка магний-алюминиевой шпинели равен 530 nm. Близкие значения диаметров поровых каналов между агломератами (600 nm) имеет порошок магний-алюминиевой шпинели, полученный авторами [1] комбинированием методов золь-гель и совместного осаждения.

В работах [2,3] пористые объекты, изготовленные из наноразмерных порошков магний-алюминиевой шпинели методом изостатического прессования при давлении 200 МПа, имели относительную плотность 42%. Порошки получали методом совместного осаждения гидроксидом аммония из азотнокислых растворов с последующим синтезом при температуре 900°C. Относительная плотность пористых объектов, спрессованных из нашего порошка методом осевого прессования при такой же величине давления, имела практически те же значения (41.7%).

Известно, что рассмотрение прессования агломерированных порошков при комнатной температуре в идеальном случае позволяет выделить три стадии процесса: I – перегруппировка и проскальзывание агломератов, II – разрушение агломератов и III – перегруппировка агрегатов [15]. Однако в большинстве случаев не все стадии удается наблюдать в экспериментальных исследованиях. Так, при изучении порошков оксида циркония авторами [7,16,17] экспериментально подтверждена стадия перегруппировки, а исследователями [7,8,16,18] – стадия разрушения агломератов.

При изучении эволюции структурной организации наноразмерного порошка оксида циркония при размоле и прессовании ранее в нашей работе [15] наблюдались две стадии: 1) перегруппировка и проскальзывание,

2) разрушение агломератов. В данной работе стадия перегруппировки и проскальзывания агломератов в порошке магний-алюминиевой шпинели происходит в начальный момент прессования до обеспечения максимального числа контактов между агломератами и их фрагментами. Стадия разрушения агломератов наступает в последующий момент прессования пористого объекта и регистрируется по сокращению объема поровых каналов между агрегатами в агломератах.

Выводы

Исследована эволюция структурной организации в ряду материалов: ксерогель гидроксидов магния и алюминия → синтезированный наноразмерный порошок магний-алюминиевой шпинели → пористый объект, полученный прессованием порошка, с использованием методики определения объема поровых каналов по удалению воды при ее испарении.

Показано, что размол ксерогеля и последующий синтез магний-алюминиевой шпинели привел к формированию агломератов. В результате размола и прессования порошка магний-алюминиевой шпинели происходит разрушение части агломератов и размещение их фрагментов между целыми агломератами. Объем поровых каналов между агломератами в пористом объекте снизился на 63% (в 2.7 раза) по сравнению с объемом аналогичных поровых каналов в порошке, а объем поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшился на 75.2% (в 4 раза). При этом объем поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах существенно не изменился, а это значит, что разрушение агрегатов практически не происходит.

В результате прессования порошка магний-алюминиевой шпинели суммарный объем сокращается практически только за счет уменьшения объема поровых каналов между агломератами, т.е. уменьшения диаметров их широких сечений. Однако диаметры их узких сечений практически не изменяются. При этом фрагменты разрушившихся агломератов заполняют часть объема широких сечений поровых каналов между агломератами.

Уплотняемость полученного порошка магний-алюминиевой шпинели сопоставима с результатами зарубежных специалистов. С увеличением давления прессования от 64 до 256 МПа относительная плотность пористых объектов и критерий разрушения агломератов при прессовании возрастают соответственно от 36.9 до 43.2% и от 0.67 до 0.88%, а общая и открытая пористости понижаются соответственно от 63.1 до 56.8% и от 50.6 до 44.6%. Закрытая пористость не изменяется и составляет $11.9 \pm 2.1\%$.

Установлено, что при прессовании агломерированного порошка магний-алюминиевой шпинели отмечаются две стадии: 1) перегруппировка и проскальзывание агломератов и 2) разрушение агломератов. Третья стадия (перегруппировка агрегатов) не наблюдается, так как разрушение агрегатов не происходит.

1. G. Ye, G. Opre, T. Troczynski, J. Am. Ceram. Soc. **88**, 3241 (2005).
2. J.G. Li, T. Ikegami, J-H. Lee, T. Mory, Y. Yajima, Ceramics Intern. **27**, 481 (2001).
3. J.G. Li, T. Ikegami, J-H. Lee, T. Mory, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 2866 (2000).
4. H. Akie, H. Takano, J. Nucl. Mater. **352**, 256 (2006).
5. J. Noiroot, L. Desgranges, N. Chauvin, V. Georgenthum, J. Nucl. Mater. **320**, 117 (2003).
6. H. Matzke, V.V. Rondinella, T. Wiss, J. Nucl. Mater. **274**, 47 (1999).
7. Е.В. Дудник, А.В. Шевченко, А.К. Рубан, З.А. Зайцева, В.М. Верещака, В.П. Редько, А.А. Чеховский, Порошковая металлургия № 7/8, 45 (2007).
8. R. Ge, Z. Liu, H. Chen, D. Zhang, T. Zhao, Ceramics Intern. **22**, 123 (1996).
9. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, Ю.П. Курило, М.П. Старолат, Н.Ф. Андриевская, А.Г. Миронова, Е.Г. Ледовская, Л.М. Литвиненко, Ф.В. Белкин, Неорганические материалы **43**, 462 (2007).
10. С.В. Габелков, В.В. Макаренко, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Р.В. Тарасов, А.Г. Шепелев, Огнеупоры и техническая керамика № 12, 41 (2006).
11. А.Г. Косторнов, Материаловедение дисперсных и пористых материалов, Т. 2, Наукова думка, Киев (2002).
12. C.D. Sagel-Ransijn, A.J.A. Winnubst, B. Kerkwijk, A.K. Burggraaf, H. Verweij, J. Europ. Ceram. Soc. **17**, 831 (1997).
13. R.K. Mc Geary, J. Am. Ceram. Soc. **44**, 513 (1961).
14. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко, ФТВД **18**, № 2, 98 (2008).
15. J.M. Heintz, F. Weill, J.C. Bernier, Mater. Sci. Eng. **109**, 271 (1989).
16. M. Taha, J. Paletto, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Samdi, M. Jebrouni, B. Durand, J. Europ. Ceram. Soc. **15**, 759 (1995).
17. Т.Е. Константинова, О.А. Горбань, А.С. Дорошкевич, В.В. Токий, И.А. Даниленко, В.А. Глазунова, Г.К. Волкова, Межд. конф. «Современное материаловедение: достижения и проблемы. MMS-2005», 26 фев.–1 мар. 2005 г., Киев, Украина, т. II, с. 667.
18. А.В. Галахов, И.В. Вязов, В.Я. Шевченко, Огнеупоры и техническая керамика № 9, 12 (1989).

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.О. Одейчук

ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРНОЇ ОРГАНІЗАЦІЇ НАНОРОЗМІРНОГО ПОРОШКУ МАГНІЙ-АЛЮМІНІЄВОЇ ШПІНЕЛІ ПРИ РОЗМЕЛІ ТА ПРЕСУВАННІ

Досліджено еволюцію структурної організації в ряду матеріалів: ксерогель гідроксидів магнію та алюмінію → нанорозмірний порошок магній-алюмінієвої шпінелі → пористий об'єкт, одержаний пресуванням порошку. При розмеї та пресуванні порошку шпінелі відбувається руйнування 75.8% агломератів. Об'єм порових каналів між агломератами у пористому об'єкті скоротився у 2.7 рази, а між агрегатами в агломератах – у 4 рази. Об'єм порових каналів між «первинними частками» в агрегатах суттєво не змінився, руйнування агрегатів практично не відбувається. В результаті пресування порошку зменшення сумарного об'єму про-

ходить повністю за рахунок скорочення об'єму порових каналів між агломератами, тобто зменшення діаметрів їх широких перетинів. Однак діаметри їх вузьких перетинів не змінюються. При цьому фрагменти зруйнованих агломератів заповнюють частину об'єму широких перетинів порових каналів між агломератами. При пресуванні порошку шпінелі реєструється дві стадії: 1) перегрупування й прослизання агломератів та 2) руйнування агломератів.

Ключові слова: агломерат, агрегат, гідроксиди магнію та алюмінію, магній-алюмінієва шпінель, нанорозмірний ксерогель, порошок, порові канали, «первинні частки», пресування, розмел, спресований пористий об'єкт, структурна організація

S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, A.G. Mironova, M.A. Odeychuk

STRUCTURAL ORGANIZATION EVOLUTION OF NANOSIZE MAGNESIUM-ALUMINATE SPINEL POWDER AT MILLING AND COMPACTION

Evolution of structural organization in series of materials: xerogel of magnesium and aluminium hydroxides → nanosized powder of magnesium-aluminate spinel → porous objects, which were produced by compaction of spinel powder, has been investigated. Milling and compaction of spinel powder results in destruction of 75.8% agglomerates. There was a 2.7 times decrease in the volume of pore channels between agglomerates in porous object, and a 4 times decrease between aggregates in agglomerates. Volume of pore channels between «initial particles» in aggregates didn't considerably change; destruction of aggregates was practically absent. At powder compaction the total volume decreased through decrease of volume of pore channels between agglomerates, i.e. the decrease of diameters of their broad cross-sections. However, diameters of narrow cross-sections didn't change. Thus, fragments of destroyed agglomerates fill a part of volume of broad cross-sections of pore channels between agglomerates. Compaction of powder of magnesium-aluminate spinel has two stages: 1) reconfiguration and slipping of agglomerates and 2) destruction of agglomerates.

Keywords: agglomerate, aggregate, magnesium and aluminium hydroxide, magnesium-aluminate spinel, nanosize xerogel, powder, pore channels, «initial particles», compaction, milling, pressed porous object, structural organisation

Fig. 1. Dependence of mass of system «porous object from magnesium-aluminate spinel powder–water» on drying time at temperature $35 \pm 3^\circ\text{C}$; m_0 – initial mass of the system; $(m_0 - m_1)$, $(m_1 - m_2)$ and $(m_2 - m_3)$ – differences of masses numerically equal to magnitude of volumes of pore channels between agglomerates, between aggregates and between 'initial particles'; I, II, III and IV – the first, second, third and fourth sections, accordingly

Fig. 2. Volumes of pore channels, closed pores and solid phase in nanosize xerogel of magnesium and aluminium hydroxides, powder of magnesium-aluminate spinel and in porous object from powder. I – closed pores; II – channels between 'initial particles' in aggregates; III – channels between aggregates in agglomerates; IV – channels between agglomerates; V – solid phase; VI – all channels and closed pores; VII – total volume (volume of solid phase, all channels and closed pores)

Fig. 3. Rate of water evaporation from pore channels in nanosize xerogel of magnesium and aluminium hydroxides, powder of magnesium-aluminate spinel and in porous object from powder. The designation is the same as in Fig. 2

Fig. 4. Dependence of apparent density of porous objects from magnesium-aluminate spinel powder on pressure of compaction