

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

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ РАЗМОЛЕ И ПРЕССОВАНИИ

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

Статья поступила в редакцию 6 марта 2008 года

*Исследована эволюция структурной организации наноразмерного порошка оксида циркония, стабилизированного иттрием, при размоле и прессовании с использованием методики определения объема поровых каналов по удалению воды при ее испарении. Как размол, так и прессование приводят к разрушению части агломератов порошка и размещению их фрагментов между целыми. Отношение разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах порошка до и после размола (или прессования) к таковому до размола (или прессования) предлагается использовать как критерий степени разрушения агломератов при размоле (или прессовании) порошков. В результате прессования порошков практически не изменяются диаметры узких сечений поровых каналов между агломератами, а сокращение объема происходит практически полностью за счет уменьшения объема и соответственно диаметров их широких сечений.*

### Введение

Разностороннее применение в химической промышленности, электро- и радиотехнике, в медицине и других отраслях экономики керамических изделий из стабилизированного оксида циркония обеспечено сочетанием высоких физико-механических, теплофизических, электрических, коррозионных и радиационных свойств [1–11]. Последние обеспечивают использование оксида циркония в качестве матриц для изоляции радиоактивных отходов [12,13], матричного топлива [14] и мишеней для трансмутации актиноидов [15] с целью защиты окружающей среды от радиоактивных продуктов ядерной энергетики.

Для успешного решения этих задач целесообразно применение наноразмерных порошков, однако их возможности реализуются далеко не полностью из-за образования агломератов, склонность к появлению которых возрастает с уменьшением размера индивидуальных частиц. Известно, что полученные методом соосаждения порошки оксида циркония, стабилизирован-

ного оксидом иттрия, имеют три уровня организации: первичная частица → → агрегат → агломерат [11]. Для создания материалов с заданными свойствами и структурой необходимо понимание влияния агломерации порошков на физико-механические характеристики полученной керамики. Важным моментом является изучение эволюции морфологии порошков в результате размолла и прессования. В свою очередь, структурная организация наноразмерных порошков (форма, размеры и прочность агломератов, агрегатов и первичных частиц, поровых каналов между ними) определяется условиями совместного осаждения, термического разложения труднорастворимых соединений и последующего синтеза стабилизированного оксида циркония, т.е. всей предысторией получения порошков [1,4,5,7–11].

Размол порошков и прессование из них заготовок, являющиеся основными стадиями технологии изготовления нанокерамики, решающим образом влияют на формирование поровой структуры пористого объекта. Требуется иметь не только качественные, но и количественные критерии для возможности сравнения и оценки степени разрушения агломератов порошка. В свою очередь, параметры поровой структуры пористого объекта в значительной степени определяют необходимые режимы спекания и, в конечном итоге, свойства полученного керамического материала.

Целью данной работы было исследование эволюции структурной организации при размолле и прессовании наноразмерных порошков оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

### Методика эксперимента

Наноразмерный порошок оксида циркония, стабилизированный 3.6 mass% оксида иттрия, получали методом совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия из смеси водных растворов их азотнокислых солей гидроксидом аммония с последующим синтезом твердого раствора при температуре 600°C в течение 0.5 h [1]. Размол порошка оксида циркония вели в шаровой мельнице стальными шарами в течение 10 h при отношении массы материала к массе шаров, равном 1:20. Пористые порошковые объекты в виде таблеток диаметром 14.5 mm и высотой 2–5 mm готовили из порошков стабилизированного оксида циркония прессованием при комнатной температуре на воздухе в стальной пресс-форме при удельном давлении 2560 kg/cm<sup>2</sup>.

Объем поровых каналов в порошках оксида циркония до размолла, после него и в пористых образцах, полученных прессованием из этих порошков, определяли по удалению из них воды при ее испарении согласно методике [16], которая является более доступной по сравнению с ртутной порометрией [17] и во время измерения не приводит к разрушению порошков и пористых объектов из них.

Методом водной пикнометрии определяли плотность порошков оксида циркония для последующего расчета закрытой пористости.

Экспериментальные результаты

При проведении исследований изучали немолотый и молотый порошки оксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия, и полученные из них прессованием пористые порошковые объекты. Насыпная плотность обоих порошков составляла  $1.50 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ . Согласно методике [16] образцы порошков или пористые объекты помещали в лоток, откачивали до вакуума и пропитывали дистиллированной водой. Зависимости масс систем «порошок оксида циркония–вода» и «пористый объект из порошка оксида циркония–вода» от времени получены в течение их сушки при постоянной температуре. Зависимость массы системы «пористый объект из молотого порошка оксида циркония–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, продолжающие 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 между агломератами и между агрегатами соответственно. Абсциссы точек пересечения этих прямых друг с другом дают значения продолжительностей стадий испарения воды из каждой совокупности поровых каналов близких диаметров. Объемы поровых каналов для остальных систем были определены с использованием аналогичных зависимостей масс этих систем от времени.

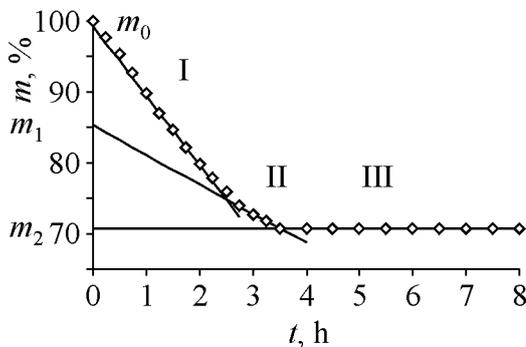
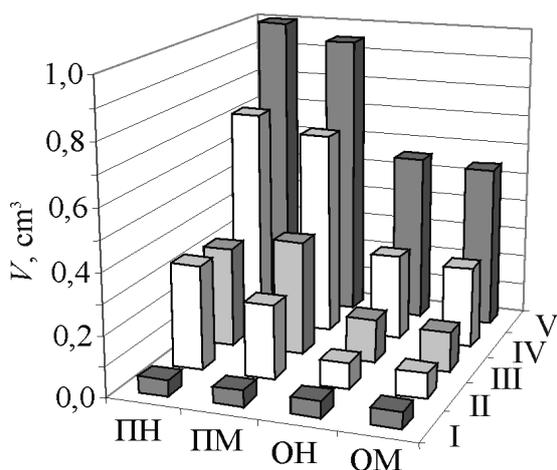


Рис. 1. Зависимость массы системы «пористый объект из молотого порошка оксида циркония–вода» от времени сушки при температуре  $40 \pm 3^\circ\text{C}$ :  $m_0$  – начальная масса системы;  $(m_0 - m_1)$  и  $(m_1 - m_2)$  – разности масс, численно равные объемам поровых каналов между агломератами и между агрегатами; I, II и III – первый, второй и третий участки соответственно

Для удобства анализа полученных результатов рассмотрим образец объемом  $1 \text{ cm}^3$  немолотого порошка стабилизированного оксида циркония. Этот объем представляет собой сумму объемов всех совокупностей поровых каналов и твердой фазы. В результате размола объем твердой фазы не меняется, так как масса остается постоянной, хотя изменяются объемы поровых каналов и суммарный объем порошка. Для возможности сравнения суммарных объемов немолотого и молотого порошков и объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов рассматриваем такую же массу молотого порошка, как и немолотого, для обеспечения равенства объемов твердых фаз. Таким образом, получаем возможность провести сравнение как суммарных объемов немолотых и молотых порошков и полученных из них пористых объектов, так и, что более важно, объемов имеющихся в них сово-



**Рис. 2.** Объемы поровых каналов и закрытых пор в наноразмерных порошках  $Zr(Y)O_2$  и в пористых объектах из них. Объем твердой фазы постоянен и равен  $0.274 \text{ cm}^3$  (на рисунке не приведен). ПН и ПМ – порошки немолотый и молотый; ОН и ОМ – спрессованные пористые объекты из немолотого и молотого порошков соответственно; I – закрытые поры; II – каналы между агрегатами; III – каналы между агломератами; IV – все каналы и закрытые поры; V – суммарный объем (объемы твердой фазы, всех поровых каналов и закрытых пор)

кажущуюся плотность первичных частиц, агрегатов и агломератов, равную соответственно  $6.07$ ,  $5.07$  и  $2.48 \text{ g/cm}^3$ , так и их пористость –  $0$ ,  $16.5$  и  $59.2\%$ . Наименьшую плотность и соответственно наибольшую пористость имеют агломераты. Насыпная плотность немолотого порошка после пропитки водой и ее испарения составляет  $1.66 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ . Учитывая, что насыпная плотность немолотого порошка до пропитки была  $1.5 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ , он имел объем, равный  $1.107 \text{ cm}^3$ , т.е. объем был больше на  $1.107 \text{ cm}^3 - 1.0 \text{ cm}^3 = 0.107 \text{ cm}^3$ . После пропитки водой и ее испарения порошок занимает меньший объем за счет лучшей укладки агломератов, т.е. объем поровых каналов между агломератами до пропитки составлял  $0.329 \text{ cm}^3 + 0.107 \text{ cm}^3 = 0.436 \text{ cm}^3$ , а объем порового пространства –  $0.726 \text{ cm}^3 + 0.107 \text{ cm}^3 = 0.833 \text{ cm}^3$ .

В результате размола суммарный объем молотого порошка (рис. 2, ПМ) стал несколько меньше ( $0.949 \text{ cm}^3$ ), чем немолотого. Объем твердой фазы не изменился. Хотя объем порового пространства сократился незначительно (до  $0.675 \text{ cm}^3$ ), объем поровых каналов между агломератами увеличился до  $0.377 \text{ cm}^3$ , а между агрегатами уменьшился до  $0.244 \text{ cm}^3$ . Объем закрытых пор не изменился ( $0.054 \text{ cm}^3$ ). Насыпная плотность составила  $1.75 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ .

купностей поровых каналов и закрытых пор. Значения объемов поровых каналов, закрытых пор, твердой фазы и суммарные объемы наноразмерных порошков  $Zr(Y)O_2$  и пористых объектов из них приведены на рис. 2. Пикнометрическая плотность порошка оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, составила  $5.07 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ , закрытая пористость –  $5.4 \pm 0.2\%$ .

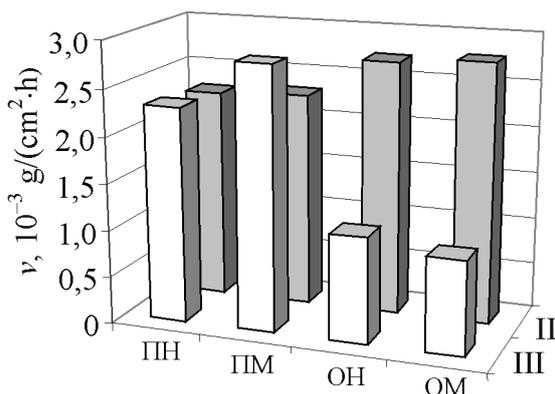
Немолотый наноразмерный порошок стабилизированного оксида циркония (рис. 2, ПН) в  $1 \text{ cm}^3$  содержит  $0.274 \text{ cm}^3$  твердой фазы и  $0.726 \text{ cm}^3$  порового пространства. Последнее состоит из  $0.329 \text{ cm}^3$  поровых каналов между агломератами,  $0.343 \text{ cm}^3$  – между агрегатами внутри агломератов и из  $0.054 \text{ cm}^3$  закрытых пор. С учетом данных по рентгеновской [1] и пикнометрической плотности немолотого порошка можно рассчитать как

Принимая во внимание насыпную плотность немолотого порошка до пропитки водой, получим, что тогда он занимал объем, равный  $1.107 \text{ cm}^3$ . Суммарный объем был больше на  $1.107 \text{ cm}^3 - 0.949 \text{ cm}^3 = 0.158 \text{ cm}^3$ , объем поровых каналов между агломератами составлял  $0.377 \text{ cm}^3 + 0.158 \text{ cm}^3 = 0.535 \text{ cm}^3$ , а объем порового пространства –  $0.675 \text{ cm}^3 + 0.107 \text{ cm}^3 = 0.782 \text{ cm}^3$ .

Суммарный объем пористого объекта из немолотого порошка оксида циркония (рис. 2, ОН) уменьшился в 2 раза (до  $0.557 \text{ cm}^3$ ) по сравнению с немолотым порошком. При этом значительно (в 2.9 раза) уменьшился объем порового пространства (до  $0.283 \text{ cm}^3$ ). Объем твердой фазы не изменился. Объем поровых каналов между агломератами уменьшился в 3.03 раза (до  $0.144 \text{ cm}^3$ ), а между агрегатами – в 4.04 раза (до  $0.085 \text{ cm}^3$ ). Объем закрытых пор не изменился. Кажущаяся плотность пористого объекта из немолотого порошка равна  $3.0 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ . Таким образом, в результате прессования суммарный объем уменьшился за счет сокращения объема порового пространства. При этом наибольший вклад в уменьшение порового пространства внесло сокращение объема поровых каналов между агрегатами в агломератах.

В пористом объекте из молотого порошка наблюдаются подобные изменения. Так, суммарный объем (рис. 2, ОМ) уменьшился в 2.05 раза (до  $0.541 \text{ cm}^3$ ). Еще более существенно (в 2.7 раза) сократился объем порового пространства (до  $0.267 \text{ cm}^3$ ). Объем твердой фазы не изменился. Еще значительнее (в 3.72 раза) уменьшился объем поровых каналов между агломератами (до  $0.13 \text{ cm}^3$ ), в то время как между агрегатами – только в 2.94 раза (до  $0.083 \text{ cm}^3$ ). Объем закрытых пор не изменился. Кажущаяся плотность пористого объекта из немолотого порошка равна  $3.07 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ . Сравнение этих результатов для пористых объектов из немолотого и молотого порошков показывает, что если изменения суммарного объема близки (в 2.0 и 2.05 раз соответственно), то изменения объема порового пространства отличаются более существенно (в 2.9 и 2.7 раз соответственно). Объем порового пространства в пористом объекте из немолотого порошка уменьшился в большей степени за счет сокращения объема поровых каналов между агрегатами, а из молотого порошка – за счет уменьшения объема поровых каналов между агломератами и между агрегатами примерно в равной степени. Погрешность измерений объемов поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы составила  $0.005\text{--}0.01 \text{ cm}^3$ .

Значения скоростей испарения воды из различных совокупностей поровых каналов с  $1 \text{ cm}^2$  открытой поверхности лотков, в которых находились навески пропитанных водой немолотых и молотых наноразмерных порошков оксида циркония и пористых объектов из них, представлены на рис. 3. Скорости испарения воды из поровых каналов между агломератами и между агрегатами у немолотого порошка оксида циркония практически равны ( $0.023 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$ ). В результате размолы у молотого порошка скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами увеличилась до



**Рис. 3.** Скорость испарения воды из поровых каналов в наноразмерных порошках  $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$  и в пористых объектах из них. Обозначения те же, что на рис. 2

пористого объекта из молотого порошка ( $0.010 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ), в то время как из поровых каналов между агрегатами их значения отличаются незначительно. Погрешность измерений скорости испарения воды из поровых каналов составляла  $\pm 0.0005 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ . Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами у молотого порошка оксида циркония по сравнению с немолотым возросла за счет того, что фрагменты разрушившихся агрегатов разместились между целыми, увеличив при этом поперечные сечения каналов. Скорости испарения воды из поровых каналов между агрегатами в пористых объектах из немолотого и молотого порошков по сравнению с таковыми для немолотого и молотого порошков понижаются в 2–2.8 раза за счет значительного уменьшения поперечных сечений поровых каналов, вызванного разрушением большей части агрегатов при прессовании.

Продолжительности испарения воды из поровых каналов порошков и пористых объектов, нормированные на толщину слоя порошка в лотке или толщину пористого объекта, приведены в таблице. У всех порошков и пористых объектов из них нормированные продолжительности испарения воды увеличиваются в ряду поровых каналов между агрегатами и между агрегатами. Это указывает на то, что в данном ряду диаметры каналов уменьшаются. Нормированные продолжительности испарения воды из поровых каналов между агрегатами для обоих порошков и обоих пористых объектов с точностью измерения попарно равны. Нормированная на толщину продолжительность испарения воды из поровых каналов между агрегатами молотого порошка ( $14.8 \text{ h}/\text{cm}$ ) больше, чем немолотого ( $12.6 \text{ h}/\text{cm}$ ). В результате размола диаметр каналов между агрегатами уменьшился за счет того, что фрагменты разрушившихся агрегатов заполнили часть пространства в каналах между целыми. Продолжительность испарения воды из поровых каналов между агрегатами в пористых объектах, полученных из немолотых и молотых порошков, увеличилась по сравнению с таковой для

$0.028 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ , а между агрегатами – не изменилась. После прессования для пористых объектов из немолотого и молотого порошков скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами значительно уменьшилась (до  $0.010\text{--}0.011 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ), а из поровых каналов между агрегатами – увеличилась (до  $0.027\text{--}0.028 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ).

Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами для пористого объекта из немолотого порошка несколько больше ( $0.011 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ), чем у

Продолжительность испарения воды из поровых каналов, нормированная на толщину слоя порошка или пористого объекта из него

Стабилизированный оксид циркония	Продолжительность испарения воды, нормированная на толщину $t_n$ , h/cm	
	между агломератами	между агрегатами
ПН	12.6	17.5
ПМ	14.8	17.4
ОН	15.1	20.5
ОМ	16.5	21.5
$*\Delta t_n/t_n, \%$	$\pm 3.5$	$\pm 3.0$

Примечание. \* – относительная погрешность нормированной продолжительности.

этих порошков, что объясняется уменьшением диаметров поровых каналов в результате прессования. Продолжительность испарения воды из поровых каналов между агломератами в пористых объектах, полученных из молотого порошка (16.5 h/cm), больше, чем из немолотого (15.1 h/cm). Это свидетельствует о том, что пористый объект из молотого порошка имеет меньшие диаметры поровых каналов между агломератами.

### Обсуждение

Объем поровых каналов между агломератами немолотого порошка оксида циркония составляет  $0.436 \text{ cm}^3$  (см. рис. 2), а объем агломератов равен разности суммарного объема и объема поровых каналов между агломератами, т.е.  $1.107 \text{ cm}^3 - 0.436 \text{ cm}^3 = 0.671 \text{ cm}^3$ , что составляет 61% суммарного объема. Это близко к доле объема (62–64%), который занимают гранулы близких диаметров с заметной несферичностью при их плотной укладке [18]. В результате размолы объем поровых каналов между агломератами у молотого порошка увеличился до  $0.484 \text{ cm}^3$  за счет того, что между агломератами находятся их разрушенные фрагменты. В данном случае объем агломератов равен  $1.107 \text{ cm}^3 - 0.484 \text{ cm}^3 = 0.623 \text{ cm}^3$  и составляет 56.2% суммарного объема молотого порошка. Так как объем агломератов в молотом порошке меньше, чем объем гранул близких диаметров с заметной несферичностью, можно утверждать, что часть агломератов разрушена на фрагменты несферической формы. Объем каналов между агрегатами внутри агломератов уменьшился до  $0.244 \text{ cm}^3$ . Для порошка отношение объема поровых каналов между агрегатами внутри агломератов после размолы к таковому до размолы составляет  $0.244/0.343 = 0.71$ , т.е. после размолы осталось 71% объема этих поровых каналов. Значит, объем поровых каналов между агрегатами внутри агломератов уменьшился на 29%. Величина отношения разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах порошка до и после размолы к та-

ковому до размола может служить критерием степени разрушения агломератов  $K_m$  при размоле порошков:

$$K_m = \frac{V_i - V_m}{V_i}, \quad (1)$$

где  $V_i$ ,  $V_m$  – объемы поровых каналов между агрегатами внутри агломератов порошка до и после размола. В нашем случае  $K_m = 0.29$ .

Ранее в статье [1] изучена морфология молотого порошка тетрагонального оксида циркония методом просвечивающей электронной микроскопии. Основная часть порошка представлена большими агломератами эллипсоидальной формы с размерами 1.5–2  $\mu\text{m}$ , меньшая часть – агломератами средних (0.5–1  $\mu\text{m}$ ) размеров в основном неправильной формы. Агломераты состоят из агрегатов с размерами 30–60 nm. Агрегаты имеют округлую или неправильную форму и состоят из одного или нескольких кристаллов размерами  $28 \pm 3$  nm. Диаметры поровых каналов между агломератами равны 230–550 nm, а между агрегатами – 30–70 nm. Агломераты неправильной формы получены разрушением целых во время размола.

В результате прессования немолотого и молотого порошков объем поровых каналов между агломератами значительно уменьшился (рис. 2, ОН и ОМ) и составляет  $0.144 \text{ cm}^3 / 0.557 \text{ cm}^3 = 0.258$ , т.е. 25.8% и  $0.13 \text{ cm}^3 / 0.541 \text{ cm}^3 = 0.24$ , т.е. 24% суммарного объема соответственно. А объем агломератов и их фрагментов в пористом объекте из немолотого порошка равен 100% – 25.8% = 74.2%, а из молотого – 100% – 24% = 76% (рис. 2, ОН и ОМ). Известно, что совокупность гранул с заметной несферичностью одного и двух узких интервалов диаметров (одно- и двухфракционные системы) при их плотной укладке занимает 62–64% и 85% суммарного объема соответственно [18]. Исходя из этого, можно считать, что пористые объекты из немолотого и молотого порошков представляют собой, как минимум, двухфракционные системы, первая из которых – агломераты, вторая и последующие – их фрагменты. Учитывая, что объем агломератов и их фрагментов составляет 74–76%, можно утверждать, что доля второй и последующих фракций (фрагментов агломератов) не оптимальна, а форма – далека от сферической.

Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах в результате прессования немолотого и молотого порошков существенно уменьшился (рис. 2, ОН и ОМ) и составляет  $0.085 \text{ cm}^3 / 0.343 \text{ cm}^3 = 0.248$ , т.е. 24.8% и  $0.083 \text{ cm}^3 / 0.343 \text{ cm}^3 = 0.242$ , т.е. 24.2% от объема агрегатов в немолотом и молотом порошках соответственно. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшился соответственно на 75.2 и 75.8%, т.е. практически в 4 раза. Сравнивая доли объемов между агрегатами в агломератах в пористых объектах из немолотого и молотого порошков, можно оценить вклад прессования и суммарный вклад размола и прессования в разрушение агломератов. Определяющий вклад (24.2%) вносит прессование. Совместное влияние размола и прессования (24.8%) незначительно больше, чем влияние

прессования. Величина отношения разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах в пористом объекте и в порошке к таковому объему в порошке может служить критерием степени разрушения агломератов  $K_p$  при прессовании:

$$K_p = \frac{V_i - V_p}{V_i}, \quad (2)$$

где  $V_i$ ,  $V_p$  – объемы поровых каналов между агрегатами внутри агломератов соответственно порошка и пористого объекта. Критерий степени разрушения агломератов при прессовании равен 0.752 и 0.758 для немолотых и молотых порошков соответственно.

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 агрегатами в агломератах пористых объектов к соответствующим значениям для порошков равно 1.22. Это дает повод предполагать, что диаметры поровых каналов между агрегатами в уцелевших агломератах уменьшились в 1.22 раза. В действительности этого не случилось. Изменились условия испарения воды из поровых каналов пористых объектов по сравнению с порошками. Причиной этого является различная теплопроводность пористых объектов и порошков ввиду изменившегося соотношения объема порового пространства к объему твердой фазы. Поэтому для корректного сравнения нормированных продолжительностей испарения воды для пористых объектов с таковыми для порошков первые необходимо разделить на 1.22. Их значения с точностью измерений совпадают не только для поровых каналов между агрегатами в агломератах, но и для поровых каналов между агрегатами. Это свидетельствует о том, что диаметры наиболее узких сечений в поровых каналах пористых объектов и соответствующих порошков в результате прессования практически не изменились.

Значения скоростей испарения воды в поровых каналах между агрегатами в пористых объектах (рис. 3) составляют 0.010–0.0011 g/(cm<sup>2</sup>·h), что в 2.1–2.3 раза меньше, чем между агрегатами в немолотом порошке. Если считать, что в результате прессования и разрушения агломератов количество поровых каналов между ними, как минимум, не уменьшилось, то понижение значений скоростей испарения воды из них обусловлено уменьшением среднего эффективного диаметра не менее чем в 1.45–1.5 раза.

Из приведенных рассуждений вытекает, что поровые каналы между агрегатами в результате прессования претерпевают следующие изменения: диаметры узких сечений поровых каналов между агрегатами 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.

Авторы [5] приводят данные ртутной порометрии порошков оксида циркония с насыпным весом ( $1.48 \text{ g/cm}^3$ ), близким к нашим результатам. По их данным, объем поровых каналов между агломератами равен  $0.499 \text{ cm}^3$  (в  $1 \text{ cm}^3$  порошка), следовательно, агломераты занимают  $0.501 \text{ cm}^3$ , т.е. 50.3% суммарного объема. Это указывает на то, что укладка агломератов намного менее плотная, чем у гранул близких диаметров с заметной несферичностью [18]. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах составляет  $0.258 \text{ cm}^3$ , что существенно меньше, чем у наших порошков ( $0.343 \text{ cm}^3$ , см. рис. 1). Порошок авторов [5] имеет более плотные агрегаты и менее плотную укладку агломератов. По-видимому, более плотные агрегаты и приводят к меньшей ( $2.6 \text{ g/cm}^3$ ), чем у нас ( $3.0 \text{ g/cm}^3$ ), кажущейся плотности пористого объекта, полученного из порошков прессованием при удельном давлении  $2760 \text{ kg/cm}^2$ . При близких к нашим значениям объемов твердой фазы ( $0.243 \text{ cm}^3$ ) и поровых каналов между агломератами ( $0.128 \text{ cm}^3$ ) пористый объект указанных авторов имеет значительно больший объем поровых каналов между агрегатами ( $0.199 \text{ cm}^3$ ) по сравнению с таковым в нашем порошке, составляющим  $0.083 \text{ cm}^3$ .

Отнормировав значения удельных объемов поровых каналов [5] на объем твердой фазы порошка, как ранее было сделано относительно наших порошков, находим значение отношения объемов поровых каналов между агрегатами в пористом объекте к таковым в порошке, равное 0.77, т.е. 77% объема этих поровых каналов осталось после прессования. Объем поровых каналов между агрегатами уменьшился на 23%. Таким образом, критерий степени разрушения агломератов при прессовании равен 0.23. В пористом объекте, полученном прессованием из нашего порошка, этот критерий равен 0.75, т.е. больше в 3.26 раза. Поэтому пористый объект из нашего порошка, спрессованный при близких значениях давления прессования, имеет большую кажущуюся плотность ( $3.0 \text{ g/cm}^3$ ), чем у авторов [5] ( $2.6 \text{ g/cm}^3$ ).

Идеализированное рассмотрение прессования агломерированных порошков при комнатной температуре позволяет выделить три стадии: I – перегруппировка и проскальзывание агломератов, II – разрушение агломератов и III – перегруппировка агрегатов [8]. Однако в экспериментальных исследованиях не все стадии удается наблюдать. Стадия перегруппировки экспериментально подтверждена авторами [3,6,10], а стадия разрушения агломератов – исследователями [3,5–7]. В данной работе стадия перегруппировки агломератов наблюдается при уменьшении суммарного объема порошка, вызванного более плотной укладкой агломератов в водной среде. Стадия разрушения агломератов отмечается при прессовании пористого объекта по уменьшению объема поровых каналов между агрегатами в агломератах. При исследовании поведения порошков оксида циркония при прессовании автор

[9] обнаружил деформационное поведение не отдельных частиц, а всей системы в целом, которое происходит по механизму проскальзывания групп частиц без потери связи между ними.

### Выводы

Как размол, так и прессование приводят к разрушению части агломератов порошка и размещению их фрагментов между целыми. В результате размола объем поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшается на 29%, в результате прессования – на 75.2%, т.е. в 4 раза. Разрушение агломератов при прессовании значительно больше, чем при размоле. Размол приводит к увеличению объема поровых каналов между агломератами порошка на 14%, а прессование – к уменьшению объема таких поровых каналов в пористом объекте на 56.2%.

Отношение разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах порошка до и после размола к таковому до размола предлагается использовать как критерий степени разрушения агломератов при размоле порошков. В свою очередь, как критерий степени разрушения агломератов при прессовании может быть использовано отношение разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах до и после прессования к таковому до него.

В результате прессования порошков практически не изменяются диаметры узких сечений поровых каналов между агломератами, а сокращение объема происходит практически полностью за счет уменьшения объема и соответственно диаметров их широких сечений. При этом часть объема широких сечений поровых каналов заполняется фрагментами разрушившихся агломератов.

Прессование немолотого порошка позволяет перевести однофракционную систему, состоящую из агломератов, в, как минимум, двухфракционную систему (первая фракция – агломераты, вторая и последующие – их фрагменты). Пористый объект, спрессованный при удельном давлении  $2560 \text{ kg/cm}^2$ , имеет не оптимальную долю второй и последующих фракций и далекую от сферической форму фрагментов агломератов.

1. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, Н.Ф. Андриевская, А.Г. Миронова, Е.Г. Ледовская, Л.М. Литвиненко, М.А. Одейчук, Ф.В. Белкин, *Functional materials* № 2, 187 (2007).
2. И.А. Даниленко, В.А. Фомченко, Т.Е. Константиновна, В.Л. Безусый, В.А. Глазунова, *Конструкции из композ. материалов* **1**, 14 (2007).
3. 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).
4. К.В. Кравчик, Ю.П. Гомза, О.В. Пащикова, А.Г. Белоус, С.Д. Несин, *Неорган. материалы* **43**, 307 (2007).
5. А.В. Галахов, И.В. Вязов, В.Я. Шевченко, *Огнеупоры и техн. керамика* № 9, 12 (1989).

6. *M. Taha, J. Paletto, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Samdi, M. Jebrouni, B. Durand*, J. Eur. Ceram. Soc. **15**, 759 (1995).
7. *R. Ge, Z. Liu, H. Chen, D. Zhang, T. Zhao*, Ceram. Inter. **22**, № 2, 123 (1996).
8. *J.M. Heintz, F. Weill, J.C. Bernier*, Mat. Sci. Eng. **109**, 271 (1989).
9. *Т.Е. Константинова*, Межд. конф. «Наноразмерные системы. Строение–свойства–технологии. НАНСИС-2007», 21–23 ноября 2007 г., Киев, Украина, с. 14.
10. *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.
11. *C.D. Sagel-Ransijn, A.J.A. Winnubst, B. Kerkwijk, A.K. Burggraaf, H. Verweij*, J. Eur. Ceram. Soc. **17**, 831 (1997).
12. *В.М. Ажажа, В.А. Белоус, С.В. Габелков, Е.Д. Джур, Ю.А. Крикун, В.В. Левенец, Г.В. Лисиченко, И.М. Неклюдов, С.Ю. Саенко, Р.В. Тарасов, Б.А. Шуляев, Б.М. Широков, А.В. Щур*, Ядерная энергетика. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами, Наукова думка, Киев (2006).
13. *M. Streit, W. Wiesenack, T. Trverberg, Ch. Hellwing, B.C. Oberlander*, J. Nuc. Mater. **352**, 349 (2006).
14. *E.A. Schneider, M.R. Deinert, S.T. Herring, K.B. Cady*, J. Nuc. Mater. **361**, 41 (2007).
15. *Y. Croixmarie, E. Abonneau, A. Fernandez, R.J.M. Koninds, F. Desmouliere, L. Donnet*, J. Nuc. Mater. **320**, 11 (2003).
16. *С.В. Габелков, В.В. Макаренко, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Р.В. Тарасов, А.Г. Шепелев*, Огнеупоры и техн. керамика № 12, 41 (2006).
17. *А.Г. Косторнов*, Материаловедение дисперсных и пористых материалов, Т. 2, Наукова думка, Киев (2002).
18. *R.K. McGeary*, J. Am. Ceram. Soc. **44**, 513 (1961).

*S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, A.G. Mironova, L.M. Litvinenko*

## EVOLUTION OF STRUCTURAL ORGANIZATION OF ZIRCONIA NANOSIZE POWDER AT MILLING AND COMPACTION

Evolution of structural organization of nanosize powder of yttrium-stabilized zirconia at milling and compaction with use of method, which allows determining volume of pore channels by evacuation of water at its evaporation, has been investigated. Both milling and pressing result in destruction of a part of powder agglomerates and placement of their fragments between the intact ones. The ratio of difference in volumes of pore channels between aggregates in powder agglomerates before and after milling (or compaction) to that before milling (or compaction) is suggested for using as a criterion of the degree of agglomerates destruction at milling (or compaction) the powders. Diameters of narrow cross-sections of pore channels between agglomerates practically don't change, and their volume reduces practically completely with decrease in volume, and, accordingly, diameters of their wide cross-sections as a result of powder compaction.

**Fig. 1.** Dependence of mass of system «porous object from milled zirconia powder–water» on drying time at temperature  $40 \pm 3^\circ\text{C}$ :  $m_0$  – initial mass of the system; ( $m_0 - m_1$ )

and  $(m_1 - m_2)$  – differences of masses numerically equal to volumes of pore channels between agglomerates and between aggregates; I, II and III – the first, second and third sections accordingly

**Fig. 2.** Volumes of pore channels and closed pores in nanosize powders  $Zr(Y)O_2$  and in porous objects from them. Solid-phase volume is constant and equal to  $0.274 \text{ cm}^3$  (in the figure it is not given). PN and PM – powder not milled and milled; ON and OM – pressed porous object from not milled and milled powder, accordingly; I – closed pores; II – channels between aggregates; III – channels between agglomerates; IV – all channels and closed pores; V – total volume (volumes of a solid phase, all pore channels and closed pores)

**Fig. 3.** Rate of water evaporation from pore channels in nanosize powders  $Zr(Y)O_2$  and in porous objects from them. The designation is the same as in Fig. 2