

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.Df, 62.23.St, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.20.Wk, 82.70.Gg

## Эволюция структурной организации ксерогеля при получении наноразмерного порошка оксида циркония

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

ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,  
ул. Академическая, 1,  
61108 Харьков, Украина

Исследована эволюция структурной организации ксерогелей гидрооксидов циркония и иттрия и порошков стабилизированного оксида циркония. Предложена недорогая, технически доступная методика, позволяющая определять диаметры первичных частиц, агрегатов и агломератов, диаметры, количества и объемы поровых каналов между первичными частицами, между агрегатами и между агломератами в диапазоне размеров от 20 нм до десятков микронов. Предложен количественный критерий определения качества размола ксерогелей и порошков по степени разрушения агломератов, определяемый как отношение объема поровых каналов между агрегатами внутри агломератов после размола к их исходному объему до размола. Показано, что синтез стабилизированного оксида циркония сопровождается агломерацией  $11 \pm 4$  агломератов ксерогеля в один агломерат порошка оксида.

Досліджено еволюцію структурної організації ксерогелів гідрооксидів цирконію й ітрію та порошоків стабілізованого оксиду цирконію. Запропоновано недорогу, технічно доступну методику, яка дозволяє визначати діаметри первинних частинок, агрегатів і агломератів, діаметри, кількості й об'єми порових каналів між первинними частинками, між агрегатами і між агломератами в діапазоні розмірів від 20 нм до десятків мікронів. Запропоновано кількісний критерій визначення якості розмелу ксерогелів і порошоків за ступенем руйнування агломератів, який визначено як відношення об'єму порових каналів між агрегатами усередині агломератів після розмелу до їх вихідного об'єму до розмелу. Показано, що синтез стабілізованого оксиду цирконію супроводжується агломерацією  $11 \pm 4$  агломератів ксерогелю в один агломерат порошку оксиду.

Structural-organization evolution of zirconium and yttrium hydroxides xerogels and of stabilized-zirconia powders is investigated. Cheap technically-available method, which allows determining diameters of initial particles, aggregates and agglomerates, diameters, quantities and volumes of pore

channels between initial particles, between aggregates and between agglomerates in sizes range from 20 nm up to a few tens of microns is proposed. The quantitative criterion of quality definition of milling of xerogels and powders by degree of agglomerates destruction is proposed. This criterion is defined as the ratio of pore-channels volume between aggregates inside agglomerates after milling to their initial volume before milling. Synthesis of the stabilized zirconia goes with agglomeration of  $11 \pm 4$  agglomerates of xerogel into one agglomerate of oxide powder.

**Ключевые слова:** структурная организация, ксерогель, наноразмерный порошок, поровый канал, первичная частица, агрегат, агломерат.

*(Получено 23 ноября 2007 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Потребность промышленности в высокопрочных, термо-, трещино-, коррозионно- и радиационностойких изделиях обеспечила оксидной керамике на основе стабилизированного оксида циркония широкое применение в различных отраслях экономики в качестве термобарьерных, буферных, конструкционных, оптических материалов, топливных ячеек, катализаторов и основ для них и т.д. [1–8]. Создание на основе оксида циркония матриц для изоляции радиоактивных отходов [9, 10], матричного топлива [11] и мишеней для трансмутации актиноидов [12] направлено на решение экологических проблем ядерной энергетики. Успешное решение этих задач наиболее полно может быть обеспечено при использовании наноразмерных оксидных порошков.

Многие авторы, исходя из различных точек зрения на формирование пористой структуры порошкового компаунда, приходят к выводу, что возможности улучшения качества керамических материалов за счет применения наноразмерных порошков реализуются далеко не полностью из-за образования агломератов, склонность к появлению которых возрастает с уменьшением размера индивидуальных частиц. «Мягкие» и особенно «жесткие» агломераты являются причиной структурных неоднородностей в порошковых компаундах, выражающихся в колебании плотности в различных сечениях изделия. Наличие межагломератной пористости существенно снижает скорость уплотнения при спекании [3]. 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 [1–8].

Структурная организация порошков, полученных методом сооса-

ждения, исследована многими авторами [1, 4–8, 13]. Большинство исследователей сходятся во мнении, что порошки оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, имеют три уровня организации: первичная частица → агрегат → агломерат. Первичные частицы (первичные кристаллиты) объединены в агрегаты чаще всего округлой или неправильной формы. Агрегаты образуют агломераты сферической или эллипсоидальной формы. Между первичными частицами, агрегатами и агломератами имеются поровые каналы [4].

Исследование структурной организации порошков и спеченных порошковых компаундов проводилось в основном с использованием электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, адсорбционной и ртутной порометрии. Метод электронной микроскопии [1, 5–7] позволяет достаточно точно определить размеры и форму агломератов, агрегатов и первичных частиц наноразмерного порошка при их значениях от нескольких десятков нанометров до десятков–сотен микрон. Однако для определения достоверных значений средних размеров элементов структурной организации необходимо подготовить и изучить значительное количество образцов. Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей позволяет измерять объекты структурной организации порошков в интервале размеров от 2 нм до 380 нм [5, 7]. Метод адсорбционной порометрии позволяет уверенно исследовать наноразмерные порошки с размерами объектов структурной организации от 3 нм до 120 нм [3, 8]. Ртутная порометрия позволяет определить в спеченных порошковых компаундах размеры поровых каналов в интервале от 120 нм до 14 мкм [8]. Однако для исследования порошков и «сырых» порошковых компаундов ртутная порометрия не пригодна, т.к. в процессе проведения измерений происходит разрушение элементов структурной организации исследуемых объектов.

Применение ранее перечисленных методов исследований структурной организации ксерогелей, порошков и порошковых компаундов позволило установить, что первичные частицы имеют размеры от 3,5–11 нм [3, 4] до 28–30 нм [1], а поровые каналы между ними от 6 нм [4], 15 нм [3] до 20–30 нм [8]. Первичные частицы организованы в агрегаты с размерами от 15 нм [3, 7] до 30–300 нм [1, 5]. В свою очередь, агрегаты объединены в агломераты с диаметрами в широком диапазоне размеров от 310 нм до 240 мкм [1, 3, 5, 8].

Целью данной работы было исследование эволюции структурной организации ксерогеля смеси гидроксидов циркония и иттрия при преобразовании в оксид в результате размола и термообработки, т.е. на основных стадиях получения наноразмерных порошков оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методом совместного осаждения из смеси водных растворов азот-

нокислого циркония и иттрия получали гель смеси гидрооксидов циркония и иттрия. Ксерогель гидрооксидов сформировался при сушке геля в течение 25–30 часов при температуре 30–40°C. Термообработку ксерогеля проводили при температуре 600°C в течение 0,5 часа для получения оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия [1]. Азотнокислый иттрий брали в количестве достаточном для обеспечения содержания 3,6 масс.% оксида иттрия в стабилизированном оксиде циркония.

Размол ксерогеля гидрооксидов и оксида циркония вели в шаровой мельнице стальными шарами в течение 10 часов при отношении массы материала к массе шаров равном 1:20.

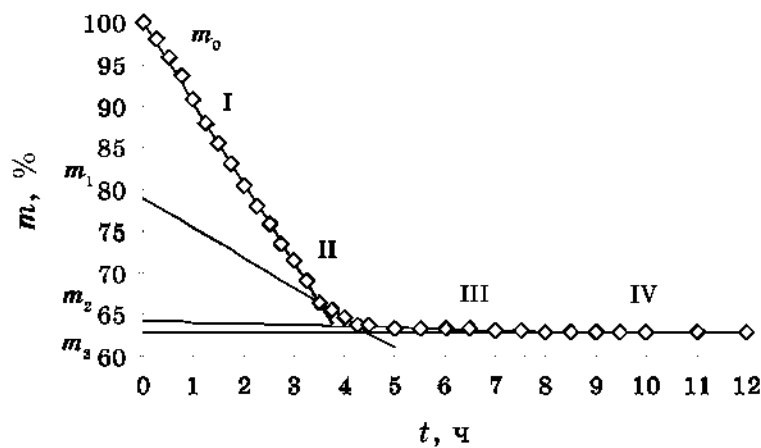
Объем поровых каналов ксерогеля гидрооксидов и порошка оксида циркония до и после размола определяли по удалению воды из пористых материалов при её испарении согласно методике [14].

Методом водной пикнометрии определяли плотности ксерогеля гидрооксидов и порошка оксида циркония для последующего расчета их закрытой пористости.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При проведении исследований изучались немолотый (НК Zr–Y–(OH)<sub>x</sub>) и молотый (МК Zr–Y–(OH)<sub>x</sub>) ксерогель смеси гидрооксидов циркония и иттрия, а также немолотый (НП Zr(Y)O<sub>2</sub>) и молотый (МП Zr(Y)O<sub>2</sub>) порошок оксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия. Немолотый порошок оксида циркония был получен термообработкой молотого ксерогеля смеси гидрооксидов циркония и иттрия (МК Zr–Y–(OH)<sub>x</sub>). Молотый порошок (МП Zr(Y)O<sub>2</sub>) оксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия, получен размолем немолотого порошка (НП Zr(Y)O<sub>2</sub>).

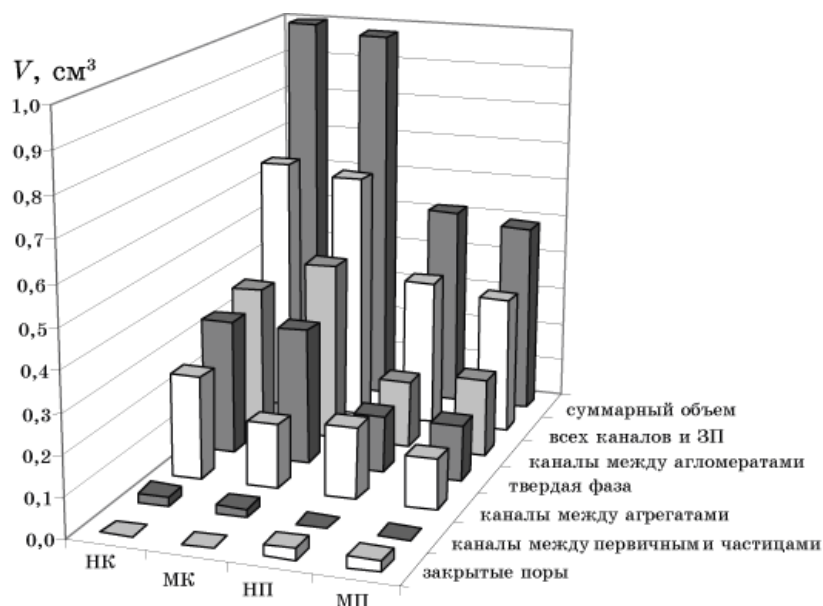
Согласно методике [14] образцы ксерогелей и порошков помещали в лоток, откачивали на вакуум и пропитывали дистиллированной водой. Зависимости масс систем «ксерогель смеси гидрооксидов–вода» и «порошок оксида циркония–вода» от времени получены во время их сушки при постоянной температуре. Зависимость массы системы «немолотый ксерогель гидрооксидов циркония и иттрия–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 четыре линейных участка. Прямые, продолжающие линейные участки до пересечения с осью ординат, отсекают на последней величины масс, разности которых ( $m_0 - m_1$ ), ( $m_1 - m_2$ ) и ( $m_2 - m_3$ ) численно равны объемам поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между первичными частицами соответственно. Абсциссы точек пересечения этих прямых друг с другом дают значения продолжительностей стадий испарения воды из каждой со-



**Рис. 1.** Зависимость массы системы «немолотый ксерогель-вода» от времени сушки при температуре  $35\pm 5^\circ\text{C}$ ;  $m_0$  — 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.

вокупности поровых каналов близких диаметров. Объемы поровых каналов для остальных систем были определены с использованием аналогичных зависимостей масс этих систем от времени.

Для удобства анализа полученных результатов рассмотрим образец объемом  $1\text{ см}^3$  немолотого ксерогеля гидроксидов циркония и иттрия. Этот объем представляет собой сумму объемов всех совокупностей поровых каналов и твердой фазы. В результате размола объем твердой фазы не меняется, т.к. масса ксерогеля остается постоянной, хотя изменяются объемы поровых каналов и суммарный объем молотого ксерогеля. Для возможности сравнения суммарных объемов немолотого и молотого осадков и объемов, имеющих в них совокупностей поровых каналов, рассматриваем такую же массу молотого осадка, как и немолотого для обеспечения равенства объемов твердых фаз. В результате термической обработки молотого ксерогеля объем твердой фазы уменьшается за счет уменьшения массы гидроксидов при их разложении с учетом большей плотности синтезированного оксида циркония по сравнению с гидроксидами циркония и иттрия. Ориентируясь по объему твердой фазы, мы получаем возможность провести сравнение как суммарных объемов немолотых и молотых ксерогелей и порошков, так и, что более важно, объемов имеющих в них совокупностей поровых каналов и закрытых пор. Значения объемов поровых каналов, закрытых пор, твердой фазы и суммарные объемы наноразмерных ксерогелей  $\text{Zr-Y}-(\text{OH})_x$  и порошков  $\text{Zr(Y)O}_2$  приведены на рис. 2. Пикнометри-



**Рис. 2.** Объемы поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы наноразмерных ксерогелей  $Zr-Y-(OH)_x$  и порошков  $Zr(Y)O_2$ , где НК и МК — немолотый и молотый ксерогель, НП и МП — немолотый и молотый порошок, соответственно. ЗП — закрытые поры. Суммарный объем — объем твердой фазы, всех поровых каналов и закрытых пор.

ческая плотность ксерогеля гидроксидов и порошка оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, составила  $3,26 \text{ г/см}^3$  и  $5,07 \text{ г/см}^3$  соответственно. Ксерогель не имеет закрытой пористости. Закрытая пористость порошка оксида циркония равна  $5,4\%$ .

Немолотый ксерогель гидроксидов циркония и иттрия (рис. 2, НК  $Zr-Y-(OH)_x$ ) в  $1 \text{ см}^3$  содержит  $0,342 \text{ см}^3$  твердой фазы и  $0,658 \text{ см}^3$  порового пространства. Поровое пространство состоит из  $0,372 \text{ см}^3$  поровых каналов между агломератами,  $0,261 \text{ см}^3$  — между агрегатами внутри агломератов и  $0,025 \text{ см}^3$  — между первичными частицами внутри агрегатов. Закрытая пористость отсутствует. Эти данные позволяют рассчитать кажущуюся плотность и пористость структурных элементов ксерогеля. С учетом пикнометрической плотности ксерогеля гидроксидов кажущаяся плотность первичных частиц, агрегатов и агломератов составляет  $3,26 \text{ г/см}^3$ ,  $3,04 \text{ г/см}^3$  и  $1,78 \text{ г/см}^3$ , а пористость —  $0\%$ ,  $6,75\%$  и  $65,8\%$  соответственно. Самую низкую плотность и самую высокую пористость имеют агломераты.

В результате размол суммарный объем молотого ксерогеля (рис. 2, МК  $Zr-Y-(OH)_x$ ) стал несколько меньше ( $0,978 \text{ см}^3$ ), чем немолотого. Объем твердой фазы не изменился. Хотя объем порового про-

странства уменьшился незначительно (до  $0,636 \text{ см}^3$ ), объем поровых каналов между агломератами увеличился до  $0,453 \text{ см}^3$ , а между агрегатами уменьшился до  $0,162 \text{ см}^3$ . Объем поровых каналов между первичными частицами практически не изменился ( $0,021 \text{ см}^3$ ).

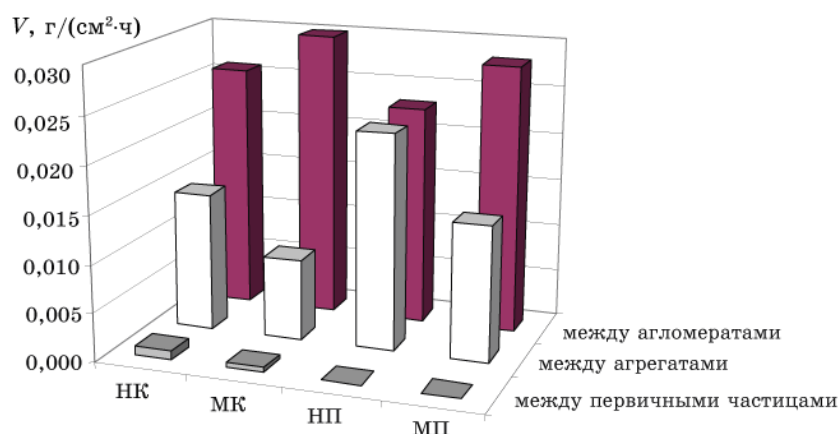
После термообработки ксерогеля суммарный объем немолотого порошка стабилизированного оксида циркония (рис. 2, НП  $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ ) уменьшился практически вдвое (до  $0,518 \text{ см}^3$ ). При этом значительно уменьшился объем порового пространства (до  $0,376 \text{ см}^3$ ). Объем твердой фазы уменьшился до  $0,142 \text{ см}^3$ . Объем поровых каналов между агломератами уменьшился в 2,66 раза (до  $0,17 \text{ см}^3$ ), а между агрегатами увеличился до  $0,178 \text{ см}^3$ . Отсутствуют поровые каналы между первичными частицами, при этом появились закрытые поры, объем которых составил  $0,028 \text{ см}^3$ . С учетом данных по рентгеновской плотности [1] и пикнометрической плотности порошка НП  $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$  кажущаяся плотность первичных частиц, агрегатов и агломератов составляет  $6,07 \text{ г/см}^3$ ,  $5,07 \text{ г/см}^3$  и  $2,48 \text{ г/см}^3$ , а пористость — 0%, 16,5% и 59,2% соответственно.

В результате размола объем твердой фазы остался неизменным, суммарный объем молотого порошка стабилизированного оксида циркония (рис. 2, МП  $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ ) уменьшился незначительно ( $0,491 \text{ см}^3$ ). Объем порового пространства также уменьшился не существенно (до  $0,349 \text{ см}^3$ ). Если объем поровых каналов между агломератами незначительно увеличился (до  $0,195 \text{ см}^3$ ), то между агрегатами существенно уменьшился ( $0,126 \text{ см}^3$ ). Поровые каналы между первичными частицами отсутствуют. Объем закрытых пор не изменился ( $0,028 \text{ см}^3$ ). Погрешность измерений объемов поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы составила  $0,005\text{--}0,01 \text{ см}^3$ .

Значения скоростей испарения воды из различных совокупностей поровых каналов с  $1 \text{ см}^2$  открытой поверхности лотков, в которых находились навески, пропитанных водой немолотых и молотых наноразмерных ксерогелей  $\text{Zr}\text{--}\text{Y}\text{--}(\text{OH})_x$  и порошков  $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ , представлены на рис. 3. Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами у немолотого ксерогеля гидрооксидов циркония и иттрия (НК  $\text{Zr}\text{--}\text{Y}\text{--}(\text{OH})_x$ ) в 1,85 раза, а из поровых каналов между первичными частицами в 26,5 раза меньше, чем из поровых каналов между агломератами. В результате размола у молотого ксерогеля гидрооксидов (МК  $\text{Zr}\text{--}\text{Y}\text{--}(\text{OH})_x$ ) скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами увеличилась до  $0,03 \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ , а между агрегатами и первичными частицами значительно уменьшилась до  $0,008 \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  и до  $0,0005 \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  соответственно. После термообработки у немолотого порошка стабилизированного оксида циркония (НП  $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ ) скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами уменьшилась до  $0,023 \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ , а между агрегатами увеличилась до такой же величины. В результате размола у молотого порошка стабилизированного оксида циркония (МП  $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ ) скорость испарения воды из поровых ка-

налов между агломератами увеличилась до  $0,028 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ , а между агрегатами — уменьшилась до  $0,014 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ . Погрешность измерений скорости испарения воды из поровых каналов составляла  $\pm 0,0006 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ .

Продолжительности испарения воды из поровых каналов ксерогелей и порошков, нормированные на толщину слоя ксерогеля или порошка в лотке, приведены в табл. 1. У всех ксерогелей и порошков нормированные продолжительности испарения воды увеличиваются в ряду поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между первичными частицами. Это указывает на то, что в



**Рис. 3.** Скорость испарения воды из поровых каналов наноразмерных ксерогелей  $\text{Zr-Y}-(\text{OH})_x$  и порошков  $\text{Zr(Y)O}_2$ , где НК и МК — немолотый и молотый ксерогель; НП и МП — немолотый и молотый порошок, соответственно.

**ТАБЛИЦА 1.** Нормированная на толщину ксерогеля/порошка продолжительность испарения воды из поровых каналов.

Ксерогель/ /порошок	Нормированная на толщину продолжительность испарения воды $t_n$ , ч/см		
	между агломератами	между агрегатами	между первичными частицами
НК $\text{Zr-Y}-(\text{OH})_x$	14,6	17,7	36,5
МК $\text{Zr-Y}-(\text{OH})_x$	15,2	17,3	37,3
НП $\text{Zr(Y)O}_2$	12,6	17,5	—
МП $\text{Zr(Y)O}_2$	14,8	17,4	—
$^* \Delta t_n / t_n, \%$	$\pm 3,5$	$\pm 3,0$	$\pm 6,0$

Примечание: \* — относительная погрешность нормированной продолжительности; НК и МК — немолотый и молотый ксерогель; НП и МП — немолотый и молотый порошок.



этом ряду диаметры каналов уменьшаются. Нормированные продолжительности испарения воды из поровых каналов между агрегатами для всех ксерогелей и порошков с точностью измерения равны. Для поровых каналов между первичными частицами немолотого и молотого ксерогелей тоже наблюдается равенство нормированных продолжительностей. Нормированная на толщину продолжительность испарения воды из поровых каналов между агломератами в ряду немолотый и молотый ксерогель, немолотый и молотый оксид циркония, для первых двух равна с точностью измерений ( $14,6 \pm 0,5$  ч/см и  $15,2 \pm 0,5$  ч/см), затем уменьшается до  $12,6$  ч/см и у последнего в ряду увеличивается до  $14,8$  ч/см.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Объем поровых каналов между агломератами немолотого ксерогеля НК  $Zr-Y-(OH)_x$  составил  $0,372$  см<sup>3</sup> (рис. 2), а объем агломератов равен разности суммарного объема и объем поровых каналов между агломератами  $1 - 0,372$  см<sup>3</sup> =  $0,628$  см<sup>3</sup>, т.е.  $62,8\%$  суммарного объема. Это соответствует укладке гранул близких диаметров с заметной несферичностью [15]. В результате размола объем поровых каналов между агломератами у молотого ксерогеля МК  $Zr-Y-(OH)_x$  увеличился до  $0,453$  см<sup>3</sup> за счет того, что между агломератами находятся их разрушенные фрагменты. Объем агломератов равен  $0,978 - 0,453$  см<sup>3</sup> =  $0,525$  см<sup>3</sup> и составляет  $53,7\%$  суммарного объема молотого ксерогеля. Объем каналов между агрегатами внутри агломератов уменьшился до  $0,162$  см<sup>3</sup>. Для ксерогеля отношение объема поровых каналов между агрегатами внутри агломератов после размола к таковым до размола составляет  $0,162/0,261 = 0,62$ , т.е.  $62\%$  объема поровых каналов между агрегатами внутри агломератов уцелело в результате размола.

При термообработке ксерогеля  $Zr-Y-(OH)_x$  происходит разложение гидроксида, синтез стабилизированного оксида циркония  $Zr(Y)O_2$  [1] и изменение объемов поровых каналов. Объем поровых каналов между агломератами уменьшился до  $0,17$  см<sup>3</sup> (рис. 2). А объем агломератов равен  $0,518 - 0,17 = 0,348$  см<sup>3</sup>. Величина этого объема составляет  $67,2\%$  от суммарного объема, что существенно больше, чем у молотого ксерогеля ( $53,7\%$ ) и характерно укладке гранул близких диаметров [15]. Это однозначно указывает на то, что при термообработке прошла агломерация порошка оксида циркония.

В результате размола порошка стабилизированного оксида циркония объем каналов между агломератами увеличился до  $0,195$  см<sup>3</sup> ( $39,7\%$  суммарного объема молотого порошка) за счет размещения фрагментов разрушенных агломератов между целыми (рис. 2). Объем агломератов составил  $100\% - 39,7\% = 60,3\%$  суммарного объема молотого порошка, что меньше, чем у немолотого порошка. Объем

каналов между агрегатами внутри агломератов уменьшился с  $0,178 \text{ см}^3$  до  $0,126 \text{ см}^3$ , что составляет  $(0,126/0,178) \cdot 100 = 71\%$  от объема поровых каналов внутри агломератов до размола.

Эти рассуждения иллюстрируются данными на рис. 3, где приведены значения скоростей испарения воды из различных совокупностей поровых каналов наноразмерных ксерогелей  $\text{Zr-Y-(OH)}_x$  и порошков  $\text{Zr(Y)O}_2$ . Скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами молотого ксерогеля увеличивается до  $0,03 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  по сравнению со скоростью испарения из немолотого ( $0,026 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ). Это обусловлено увеличением суммарного сечения поровых каналов между агломератами за счет появления фрагментов разрушенных агломератов между целыми.

Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами внутри агломератов молотого ксерогеля уменьшается до  $0,008 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  по сравнению со скоростью испарения из немолотого ( $0,014 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ). Это объясняется уменьшением суммарного сечения поровых каналов внутри агломератов за счет их частичного разрушения. Из рисунка 3 видно, что эти же рассуждения верны и для скоростей испарения воды из поровых каналов немолотого (НП  $\text{Zr(Y)O}_2$ ) и молотого (МП  $\text{Zr(Y)O}_2$ ) порошка стабилизированного оксида циркония.

Скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами порошка немолотого оксида уменьшается до  $0,023 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  по сравнению со скоростью испарения ( $0,03 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ) из молотого ксерогеля. Это указывает на уменьшение суммарного сечения поровых каналов между агломератами, что вызвано объединением агломератов (агломерацией) порошка оксида циркония во время термообработки. И соответственно, скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами внутри агломератов немолотого оксида увеличивается до  $0,023 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  по сравнению со скоростью испарения из молотого ксерогеля ( $0,008 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ). Это объясняется увеличением суммарного сечения поровых каналов между агрегатами внутри агломератов, которое происходит за счет увеличения пористости агломератов. Повышение пористости агломератов вызвано уменьшением объема твердой фазы во время термического разложения гидроксида до оксида циркония.

В ряду поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между первичными частицами диаметр каналов обратно пропорционален нормированной продолжительности испарения воды из них (табл. 1). В работе [1] методами электронной микроскопии установлено, что этот же порошок стабилизированного оксида циркония имеет три уровня организации, и средний диаметр агломератов составляет  $1,75 \text{ мкм}$ . А размеры поровых каналов между агломератами равны  $0,375\text{--}0,735 \text{ мкм}$ , при среднем (эффективном) значении  $0,56 \text{ мкм}$ . Первичные частицы организованы в агрегаты неправильной и округлой формы с размерами  $30\text{--}60 \text{ нм}$ . Поровые каналы между агрегатами имеют такие же размеры. Если использовать эф-

фективные диаметры поровых каналов между агломератами и между агрегатами в порошке оксида циркония, определенные методом электронной микроскопии, и нормированные продолжительности испарения воды, можно оценить диаметры поровых каналов между и внутри агломератов и агрегатов для немолотых и молотых ксерогелей и порошков, исследуемых в этой работе.

При испарении воды из поровых каналов могут реализоваться два механизма переноса водяного пара через пористое тело [16]: пуазейлевкий (вязкостный) при  $r \gg \lambda$  и кнудсеновский (молекулярный) при  $r \ll \lambda$ , где  $\lambda$  — длина свободного пробега молекул,  $r$  — радиус канала. Длина свободного пробега молекул водяного пара при температуре сушки составляет 45 нм [17]. Расход  $V/t$  паров воды в поровых каналах ксерогелей или порошков при вязком течении определяется формулой Пуазейля [16]:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{l}, \quad (1)$$

где  $\Delta P$  — перепад давления;  $\eta$  — вязкость газа;  $l$  — длина канала.

В силу того, что масса системы «ксерогель/порошок-вода» (рис. 1) имеет линейные участки, расход паров воды при испарении постоянен для каждой совокупности поровых каналов. Поэтому  $\Delta P/l = \text{const}$ . Учитывая это из (1) получим:

$$\frac{V}{t} \propto r^4. \quad (2)$$

С другой стороны, объем  $V$  паров воды пропорционален их массе  $m_{\text{п}}$ , которая равна массе испарившейся воды  $m_{\text{ж}}$  в канале. Последняя пропорциональна  $r^2 h$ , где  $h$  — высота воды в канале. Учитывая, что нормированная на толщину продолжительность испарения воды равна  $t_{\text{н}} = t/h$ , получим:

$$\frac{V}{t} \propto \frac{m_{\text{п}}}{t} \propto \frac{m_{\text{ж}}}{t} \propto \frac{r^2 h}{t} \propto \frac{r^2}{t_{\text{н}}}. \quad (3)$$

Из сравнения (2) и (3) можем записать:

$$r^2 \propto \frac{1}{t_{\text{н}}}, \text{ т.е. } r \propto \frac{1}{t_{\text{н}}^{1/2}}. \quad (4)$$

Учитывая (4) и то, что  $2r = d$  ( $d$  — диаметр),  $d$  будем определять из равенства

$$d = \frac{a_{\text{в}}}{t_{\text{н}}^{1/2}} + b_{\text{в}}, \quad (5)$$

где  $a_{\text{в}}$  и  $b_{\text{в}}$  — константы для вязкого течения.

Определим константы  $a$  и  $b$ , используя нормированные продолжительности испарения воды 12,6 ч/см (табл. 1) и диаметр 560 нм поровых каналов между агрегатами (электронная микроскопия [1]) и такие же параметры для каналов между агрегатами, 17,5 ч/см и 45 нм, соответственно у немолотого порошка оксида циркония НП  $Zr(Y)O_2$ .

Исходя из формулы Кнудсена [16], расход  $V/t$  паров воды в поровых каналах ксерогелей или порошков при молекулярном течении пропорционален радиусу в третьей степени:

$$\frac{V}{t} \propto r^3. \quad (6)$$

Применив еще раз вышеприведенные преобразования (3) и (4) для случая молекулярного течения, получим:

$$d = \frac{a_m}{t_H} + b_m, \quad (7)$$

где  $a_m$  и  $b_m$  — константы для молекулярного течения.

Рассчитанные по (5) и (7) эффективные диаметры поровых каналов немолотых и молотых ксерогелей и порошков приведены в табл. 2. Хотя эффективные диаметры поровых каналов между агрегатами близки к длине свободного пробега молекул паров воды, но в виду значительной относительной погрешности их определения, переходной режим течения не принимался во внимание. Там же приведены рассчитанные по эффективным диаметрам (табл. 2) и объемам (рис. 2) значения количеств соответствующих поровых каналов на 1 см<sup>2</sup> открытой поверхности лотков, в которых находились исследуемые ксерогели и порошки. Коэффициент извилистости каналов принят равным 1,57.

Проведенные оценки диаметров и количеств поровых каналов подтверждают наши представления об эволюции порового пространства в ксерогелях и порошках. С учетом погрешности измерений эффективные диаметры поровых каналов между первичными частицами внутри агрегатов в немолотых и молотых ксерогелях практически равны. Аналогично, эффективные диаметры поровых каналов между агрегатами внутри агломератов у немолотых и молотых ксерогелей и порошков также практически равны между собой (табл. 2). У молотого и немолотого ксерогеля гидроксидов эффективные диаметры поровых каналов между агрегатами тоже равны. После термообработки молотого ксерогеля гидроксидов эффективный диаметр поровых каналов между агрегатами увеличивается с 254 до 560 нм, что обусловлено агломерацией порошка. У молотого порошка стабилизированного оксида циркония по сравнению с немолотым эффективный диаметр поровых каналов между агрегатами уменьшается с 560 нм до 297 нм.

**ТАБЛИЦА 2.** Эффективные диаметры поровых каналов и их количество на 1 см<sup>2</sup> открытой поверхности исследуемого объема в немолотых и молотых ксерогелях и порошках.

Ксерогель/ порошок	Эффективные диаметры поровых каналов, нм			Количество поровых каналов, шт./см <sup>2</sup>	
	между агломератами	между агрегатами	между первичными частицами	между агломератами	между агрегатами**
НК Zr–Y–(OH) <sub>x</sub>	266	29	22	4,3·10 <sup>8</sup>	1,0·10 <sup>10</sup>
МК Zr–Y–(OH) <sub>x</sub>	254	60	21	5,7·10 <sup>8</sup>	6,5·10 <sup>9</sup>
НП Zr(Y)O <sub>2</sub>	560	45	—	5,6·10 <sup>7</sup>	9,2·10 <sup>9</sup>
МП Zr(Y)O <sub>2</sub>	297	53	—	2,3·10 <sup>8</sup>	6,5·10 <sup>9</sup>
$\Delta d/d^*$ , $\Delta N/N^*$ , %	±17	±33	±32	±37	±7

Примечания: \* — относительная погрешность; \*\* — расчет проводился для среднего эффективного диаметра каналов между агрегатами равного 45 нм; НК и МК — немолотый и молотый ксерогель; НП и МП — немолотый и молотый порошок, соответственно.

В результате размола в поровых каналах между агломератами появляются их разрушенные фрагменты, что и приводит к уменьшению их среднего диаметра. В результате размола, как ксерогеля гидрооксидов, так и порошка стабилизированного оксида циркония, количество поровых каналов между агломератами (табл. 2) увеличивается, а между агрегатами внутри агломератов уменьшается. После термообработки молотого ксерогеля гидрооксидов количество каналов между агломератами уменьшается на порядок с  $5,7 \cdot 10^8$  шт./см<sup>2</sup> до  $5,6 \cdot 10^7$  шт./см<sup>2</sup>, а внутри агломератов увеличивается с  $6,5 \cdot 10^9$  шт./см<sup>2</sup> до  $9,2 \cdot 10^9$  шт./см<sup>2</sup>. Это вызвано агломерацией порошка. Ориентировочная оценка количества каналов между первичными частицами ксерогелей гидрооксидов дает значения в интервале  $(2,4-9) \cdot 10^9$  шт./см<sup>2</sup>.

Экспериментальные результаты по значениям объемов поровых каналов, проведенные оценки эффективных диаметров и количеств поровых каналов, молотых и немолотых ксерогелей и порошков, а также диаметры поровых каналов между агломератами и агрегатами в порошке оксида циркония, определенные методом электронной микроскопии, позволяют проследить эволюцию структурной организации в ряду немолотый ксерогель → молотый ксерогель → немолотый оксид → молотый оксид при получении порошка оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Исследуемые ксерогели и порошки являются материалами, которые образуются на последовательных этапах изготовления наноразмерного порошка стабилизированного оксида циркония.

Размол ксерогеля приводит к разрушению части агломератов. При этом эффективные диаметры поровых каналов между агломе-

ратами и их фрагментами близки к таковым между целыми агломератами. Агрегаты и первичные частицы существенных изменений не претерпевают.

Последующая термообработка молотого ксерогеля привела к термическому разложению гидрооксидов циркония и иттрия, синтезу стабилизированного оксида циркония и объединению (агломерации)  $11 \pm 4$  агломератов ксерогеля в один агломерат порошка оксида. При этом поровые каналы между первичными частицами внутри агрегатов закрылись, сформировав закрытую пористость. Объем твердой фазы уменьшился в 2,4 раза. Но объем поровых каналов между агрегатами и первичными частицами в агломератах увеличился на 5–15%.

Последствия размол порошка оксида подобны таковым для ксерогеля. Размол порошка оксида так же приводит к разрушению части агломератов, распределению их фрагментов в поровых каналах между целыми агломератами. Эффективный диаметр между агломератами и их фрагментами значительно уменьшается (табл. 1). А существенных изменений размеров агрегатов, первичных частиц порошка оксида и поровых каналов не происходит.

Эти результаты подтверждают известный эффект наследования порошками оксида циркония структурного и морфологического состояния ксерогеля гидрооксидов циркония и иттрия [6], например, сохраняется трехуровневая структурная организация и подобие формы первичных частиц, агрегатов и агломератов. С другой стороны, наши данные позволяют отметить изменения в структурной организации исследуемых объектов, т.е. проследить их эволюцию. Например, зафиксированное увеличение эффективных диаметров поровых каналов между агломератами и уменьшение их количества свидетельствует об агломерации порошка оксида циркония во время термообработки.

Только использование методики определения объемов поровых каналов порошковых материалов, связанных общим происхождением, по удалению из них воды при испарении в сочетании с применением электронной микроскопии для определения размеров первичных частиц, агрегатов, агломератов и эффективных диаметров поровых каналов одного из этих объектов, позволило проследить эволюцию структурной организации исследуемых порошков. Применение этих методов позволяет определять размеры элементов структурной организации ксерогелей и порошков в диапазоне от 20 нм до десятков микрон. Использование ртутной порометрии достаточно эффективно для определения объемов и размеров поровых каналов в спеченных порошковых компаундах [8]. Использование рабочей жидкости под давлением приводит к разрушению элементов структурной организации порошков и «сырых» порошковых компаундов, что делает метод не пригодным для исследования этих объектов. Несмотря на то, что адсорбционная порометрия является

не разрушающим методом измерений, она не дает возможности исследовать элементы структурной организации ксерогелей и порошков с размерами более 120–200 нм. Малоугловое рассеивание рентгеновских лучей хотя и позволяет проводить измерения в более широком диапазоне (2–380 нм), но имеет также ограничения по размеру исследуемых объектов. Хотя электронная микроскопия имеет большие иллюстративные возможности и широкий диапазон размеров исследуемых структурных элементов, требуется значительное количество образцов для получения статистически достоверных данных по структурной организации.

## 5. ВЫВОДЫ

Показано, что методика определения объемов поровых каналов порошковых материалов, связанных общим происхождением, по удалению воды из них при её испарении в сочетании с электронной микроскопией одного из этих объектов позволяет проследить эволюцию структурной организации ксерогелей и порошков. Методика позволяет определить элементы структурной организации — диаметры первичных частиц, агрегатов и агломератов, эффективные диаметры, количество и объемы поровых каналов между первичными частицами, между агрегатами и между агломератами в диапазоне от 20 нм до десятков микрон. Предложенная методика является достаточно дешевой и технически доступной.

Предложен количественный критерий определения качества размола в шаровой мельнице ксерогелей и порошков по степени разрушения агломератов, определяемый как отношение объема поровых каналов между агрегатами внутри агломератов после размола к их исходному объему до размола. В результате размола ксерогеля гидрооксидов циркония и иттрия объем поровых каналов между агрегатами внутри агломератов уменьшается до 62% от такового для немолотого ксерогеля. Размол порошков стабилизированного оксида циркония уменьшает объем поровых каналов между агрегатами внутри агломератов до 71% от такового для немолотого порошка. Подтверждено, что при размоле степень разрушения агломератов в ксерогеле больше, чем в порошке оксида.

Показано, что при термообработке ксерогеля термическое разложение гидрооксидов циркония и иттрия, последующий синтез стабилизированного оксида циркония при температуре 600°C в течение 0,5 часа сопровождается объединением (агломерацией)  $11 \pm 4$  агломератов ксерогеля, каждый из которых имеет средний диаметр 830 нм, в один агломерат порошка оксида со средним диаметром 1,75 мкм. Наблюдается существенное уменьшение объема поровых каналов между агломератами, некоторое увеличение объема поровых каналов между агрегатами внутри агломератов и появление закрытых пор между первичными частицами внутри агрегатов.

Установлены зависимости диаметров поровых каналов от нормированных на толщину слоев продолжительностей стадий удаление воды при её испарении из ксерогелей и порошков для случаев вязкого и молекулярного режимов течения, которые с привлечением данных электронной микроскопии немолотого оксида циркония позволяют рассчитывать эффективные диаметры поровых каналов материалов, связанных общим происхождением.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. V. Gabelkov, R. V. Tarasov, N. S. Poltavtsev, M. P. Starolat, N. F. Andrievskaja, A. G. Mironova, E. G. Ledovskaja, L. M. Litvinenko, M. A. Odejchuk, and F. V. Belkin, *Funct. Mat.*, **14**, No. 2: 187 (2007).
2. И. А. Даниленко, В. А. Фомченко, Т. Е. Константиновна, В. Л. Безусый, В. А. Глазунова, *Конструкции из композиционных материалов*, № 1: 14 (2007).
3. А. В. Галахов, И. В. Вязов, В. Я. Шевченко, А. А. Ежов, *Неорг. мат.*, **26**, № 4: 828 (1990).
4. C. D. Sagel-Ransijn, A. J. A. Winnubst, B. Kerkwijk, A. K. Burggraaf, and H. Verweij, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **17**: 831 (1997).
5. К. В. Кравчик, Ю. П. Гомза, О. В. Пашкова, А. Г. Белоус, С. Д. Несин, *Неорг. мат.*, **43**, № 3: 307 (2007).
6. І. А. Даниленко, Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук (Донецьк: ДФТІ: 2005).
7. С. А. Синякина, Ю. О. Кулик, И. А. Даниленко, О. А. Горбань, Т. Е. Константинова, *Межд. конф. «Мезоскопические явления в твердых телах» (26 февраля–1 марта, 2007, Донецк, Украина)*, с. 53.
8. А. В. Галахов, И. В. Вязов, В. Я. Шевченко, *Огнеупоры и тех. керамика*, № 9: 12 (1989).
9. 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. Шилляев, Б. М. Широков, А. В. Щур, *Ядерная энергетика. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами* (Киев: Наукова думка: 2006).
10. M. Streit, W. Wiesenack, T. Trverberg et al., *J. Nucl. Mater.*, **352**: 349 (2006).
11. W. L. Gong, W. Lutze, and R. C. Ewing, *J. Nucl. Mater.*, **277**: 239 (2000).
12. Y. Croixmarie, E. Abonneau, A. Fernandez et al., *J. Nucl. Mater.*, **320**: 11 (2003).
13. С. В. Свечников, *Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя* (Київ: НАНУ: 1998).
14. С. В. Габелков, В. В. Макаренко, А. Г. Миронова, М. П. Старолат, Р. В. Тарасов, А. Г. Шепелев, *Огнеупоры и тех. керамика*, № 12: 41 (2006).
15. R. K. McGeary, *J. Am. Cer. Soc.*, **44**, No. 10: 513 (1961).
16. С. А. Рейтлингер, Ю. В. Чеховский, *Механизмы переноса газов и жидкостей через бетон и методы исследования структуры пор бетона* (Москва: ВНИИСТ Главгаза СССР: 1961), с. 63.
17. С. Дешман, *Научные основы вакуумной техники* (Москва: Мир: 1964), с. 36.