

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

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.П. Старолат,  
Н.Ф. Андриевская

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО КСЕРОГЕЛЯ ГИДРООКИСИ ЦИРКОНИЯ ПРИ РАЗМОЛЕ И ПРЕССОВАНИИ

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

Статья поступила в редакцию 20 октября 2008 года

*Исследована эволюция структурной организации наноразмерного ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия при размоле и прессовании с использованием просвечивающей электронной микроскопии и методики определения объема поровых каналов по удалению воды при ее испарении. Обнаружено, что у ксерогеля, промытого дистиллированной водой, размол приводит к разрушению на фрагменты 38% агломератов, а прессование – еще 44% агломератов и 52% агрегатов. В результате промывки ксерогеля спиртом деструктировалось 29% агломератов. При размоле разрушились еще 55.7% агломератов и 58% агрегатов, а при прессовании – еще 1.6% агломератов и 4.5% агрегатов. Установлено, что в пористых объектах отсутствуют поровые каналы между агломератами, а наибольший диаметр имеют каналы между агрегатами во фрагментах агломератов. Экспериментально обнаружены еще две стадии при прессовании порошков: разрушение агрегатов и разрушение «первичных частиц».*

**Ключевые слова:** агломерат, агрегат, гидроокись циркония, наноразмерный ксерогель, поровые каналы, «первичные частицы», прессование, размол, спрессованный пористый объект, структурная организация

### Введение

Керамические материалы из оксида циркония обладают высокими физико-химическими свойствами, что позволяет применять их для производства изделий конструкционного, инструментального и функционального назначения [1–7]. Для успешного решения этих задач целесообразно использование наноразмерных порошков, которым присуща способность к спеканию при более низких температурах, что позволяет сократить энергозатраты при получении керамических материалов. К сожалению, возможности наноразмерных порошков реализуются далеко не полностью из-за образования агломератов, склонность к появлению которых возрастает с уменьшением размера индивидуальных частиц [4,6,7–12].

Изменение морфологии порошков в результате размол и прессования является существенным моментом для понимания влияния агломерации на физико-механические характеристики полученной керамики. Условия осаждения, термического разложения труднорастворимых соединений и последующего синтеза стабилизированного оксида циркония определяют структурную организацию наноразмерных порошков. Размол порошков и прессование из них заготовок, являющиеся одними из основных стадий технологии изготовления нанокерамики, решающим образом влияют на формирование структуры пористого объекта, которая в значительной степени определяет необходимые режимы спекания и в конечном итоге свойства полученного керамического материала [5–7,10,13,14]. Удобно в качестве модельного материала для изучения изменения морфологии порошков использовать гидроокись циркония, имеющую хорошую уплотняемость и являющуюся предшественником в технологии получения наноразмерных порошков стабилизированного оксида циркония [8,9,13,15].

Целью данной работы было исследование эволюции структурной организации ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия при размол и прессовании.

### Методика эксперимента

Гель получали методом совместного осаждения гидроокисей циркония и иттрия из смеси водных растворов их азотнокислых солей гидроокисью аммония. Количество иттрия определялось из необходимости получения в последующем стабилизированного тетрагонального оксида циркония ( $ZrO_2-3 \text{ mass\% } Y_2O_3$ ) [3]. Промывку осадков проводили двумя способами: дистиллированной водой и этиловым спиртом. Ксерогели сформировались при сушке геля в течение 35–40 h при температуре 30–40°C. Сухой размол ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия вели в герметичном барабане шаровой мельницы 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 2–3 mm готовили из молотого и немолотого ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия, промытых водой или спиртом, прессованием при комнатной температуре на воздухе в стальной пресс-форме при удельном давлении  $2560 \text{ kg/cm}^2$ .

Объем поровых каналов в ксерогелях гидроокисей циркония и иттрия до размол, после него и в пористых объектах, полученных их прессованием, определяли по удалению воды из них при ее испарении согласно методике [16], которая является более доступной по сравнению с ртутной порометрией [17] и не приводит к изменению морфологии ксерогелей и порошков, а также к разрушению пористых объектов из них во время измерений.

Морфологию ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия исследовали на просвечивающем электронном микроскопе Tesla-613 (ускоряющее напряжение 100 kV). Диспергированный в дистиллированной воде ксерогель захватывался ацетилцеллюлозной пленкой, которая использовалась как подложка

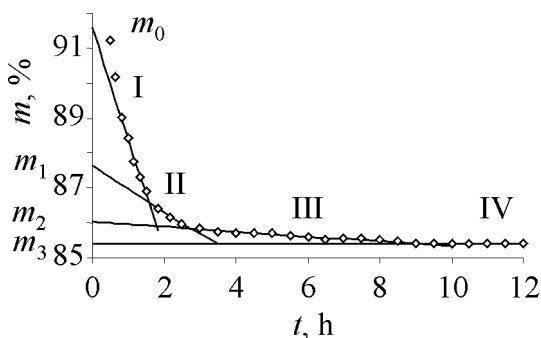
при их изучении. Локальный контроль состояния ксерогеля (кристаллическое–аморфное) проводили электронографическим методом.

Методом водной пикнометрии определяли пикнометрическую плотность ксерогелей гидроокисей циркония и иттрия.

### Экспериментальные результаты

При проведении исследований изучали немолотый и молотый ксерогели гидроокисей циркония и иттрия, промытые дистиллированной водой или спиртом, и полученные из них прессованием пористые порошковые объекты. Согласно методике [16] ксерогель или пористые объекты помещали в лоток, откачивали на вакуум и пропитывали дистиллированной водой. Зависимости масс систем «ксерогель гидроокисей циркония и иттрия–вода» и «пористый объект из ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия–вода» от времени получены в течение их сушки при постоянной температуре.

Зависимость массы второй системы (промывка спиртом) 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 величине масс, разности которых  $(m_0 - m_1)$ ,  $(m_1 - m_2)$  и  $(m_2 - m_3)$  численно равны объемам поровых каналов соответственно между агрегатами во фрагментах агломератов, между «несвязанными» агрегатами и между «первичными частицами» в агрегатах. Постоянная величина массы, соответствующая четвер-

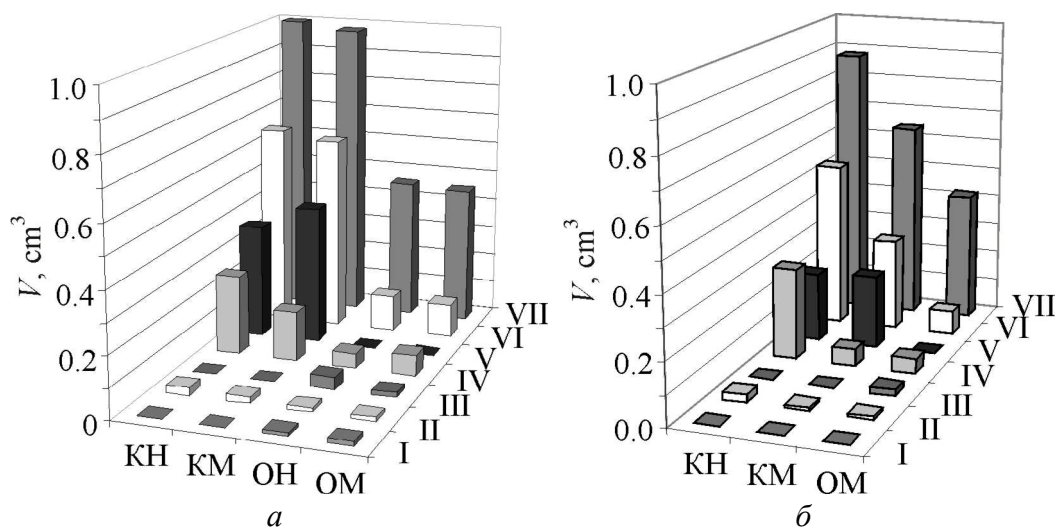


**Рис. 1.** Зависимость массы системы «пористый объект из ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия–вода» (промывка ксерогеля спиртом) от времени сушки при температуре  $35 \pm 5^\circ\text{C}$ :  $m_0$  – начальная масса системы;  $(m_0 - m_1)$ ,  $(m_1 - m_2)$  и  $(m_2 - m_3)$  – разности масс, численно равные объемам поровых каналов между агрегатами во фрагментах агломератов, между «несвязанными» агрегатами и между «первичными частицами» в агрегатах; I, II, III и IV – 1-, 2-, 3- и 4-я стадии соответственно

тому участку, численно равна массе твердой фазы. Объем твердой фазы находим, используя пикнометрическую плотность гидроокисей циркония и иттрия. Абсциссы точек последовательного пересечения этих прямых друг с другом дают значения продолжительностей стадий испарения воды из каждой совокупности поровых каналов близких диаметров. Объемы всех поровых каналов для остальных систем были определены с использованием аналогичных зависимостей масс этих систем от времени.

Для удобства анализа полученных результатов рассмотрим  $1\text{ см}^3$  немолотого ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия. Этот объем представляет собой сумму объемов

всех совокупностей поровых каналов и твердой фазы. В результате размола объем твердой фазы не меняется, поскольку масса ксерогеля остается постоянной, хотя изменяются объемы поровых каналов и суммарный объем молотого ксерогеля. Для возможности сравнения суммарных объемов немолотого и молотого ксерогелей и объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов рассматриваем такую же массу молотого ксерогеля, как и немолотого для обеспечения равенства объемов твердых фаз. Ориентируясь по объему твердой фазы, получаем возможность провести сравнение как суммарных объемов немолотых и молотых ксерогелей и пористых объектов из них, так и (что более важно) объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов. Значения объемов поровых каналов, твердой фазы и суммарные объемы наноразмерных ксерогелей и пористых объектов из них приведены на рис. 2. Пикнометрическая плотность ксерогеля гидроокисей составила  $3.26 \text{ g/cm}^3$ . Ксерогель не имеет закрытой пористости.



**Рис. 2.** Объемы поровых каналов в наноразмерных ксерогелях и пористых объектах из них: *a* – промывка ксерогелей водой, *б* – спиртом. Объем твердой фазы постоянен и равен  $0.342 \text{ cm}^3$  (на рисунке не приведен). КН и КМ – ксерогель немолотый и молотый; ОН и ОМ – спрессованный пористый объект из немолотого и молотого ксерогелей соответственно; I – каналы между «несвязанными» «первичными частицами», II – каналы между «первичными частицами» в агрегатах, III – каналы между «несвязанными» агрегатами, IV – каналы между агрегатами в агломератах и их фрагментах, V – каналы между агломератами, VI – все каналы, VII – суммарный объем (объемы твердой фазы и всех поровых каналов)

Немолотый ксерогель гидроокисей циркония и иттрия, промытый водой (рис. 2,*a*, КН), в  $1 \text{ cm}^3$  содержит  $0.342 \text{ cm}^3$  твердой фазы и  $0.658 \text{ cm}^3$  порового пространства. Поровое пространство состоит из  $0.372 \text{ cm}^3$  поровых каналов между агломератами,  $0.261 \text{ cm}^3$  – между агрегатами внутри агломератов и  $0.025 \text{ cm}^3$  – между «первичными частицами» внутри агрегатов. Эти данные позволяют рассчитать кажущуюся плотность и пористость структурных элемен-

тов ксерогеля. С учетом пикнометрической плотности ксерогеля гидроокисей кажущаяся плотность «первичных частиц», агрегатов и агломератов составляет 3.26, 3.04 и 1.78 g/cm<sup>3</sup>, а пористость – 0, 6.8 и 45.4% соответственно. Самую низкую плотность и самую высокую пористость имеют агломераты.

В результате размола суммарный объем молотого ксерогеля (рис. 2,а, КМ) стал несколько меньше (0.978 см<sup>3</sup>), чем немолотого. Хотя объем порового пространства уменьшился незначительно (до 0.636 см<sup>3</sup>), объем поровых каналов между агломератами увеличился до 0.453 см<sup>3</sup>, а между агрегатами уменьшился до 0.162 см<sup>3</sup>. Объем поровых каналов между «первичными частицами» практически не изменился (0.021 см<sup>3</sup>).

Суммарный объем спрессованного пористого объекта из немолотого ксерогеля гидроокисей (рис. 2,а, ОН) уменьшился в 2.18 раза (до 0.458 см<sup>3</sup>) по сравнению с немолотым ксерогелем. При этом значительно (в 5.62 раза) уменьшился объем порового пространства (до 0.117 см<sup>3</sup>). Поровые каналы между агломератами в результате прессования полностью исчезли. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах сократился в 5.44 раза (до 0.048 см<sup>3</sup>). Появились поровые каналы между «несвязанными» агрегатами с объемом, равным 0.041 см<sup>3</sup>. Объем поровых каналов между «первичными частицами» уменьшился в 1.79 раза (до 0.014 см<sup>3</sup>). Появились поровые каналы между «несвязанными» «первичными частицами» с объемом, равным 0.014 см<sup>3</sup>. Кажущаяся плотность пористого объекта из немолотого ксерогеля равна  $2.43 \pm 0.02$  g/cm<sup>3</sup>. Таким образом, в результате прессования суммарный объем уменьшился за счет сокращения объема порового пространства. При этом наибольший вклад в уменьшение порового пространства внесли исчезновение поровых каналов между агломератами и сокращение объема поровых каналов между агрегатами в агломератах.

В пористом объекте из молотого ксерогеля наблюдаются подобные изменения. Так, суммарный объем (рис. 2,а, ОМ) уменьшился в 2.21 раза (до 0.452 см<sup>3</sup>). Еще более существенно (в 5.98 раза) сократился объем порового пространства (до 0.110 см<sup>3</sup>). Поровые каналы между агломератами также полностью отсутствуют. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшился в 3.83 раза (до 0.068 см<sup>3</sup>). Имеются поровые каналы между «несвязанными» агрегатами с объемом, равным 0.012 см<sup>3</sup>. Объем поровых каналов между «первичными частицами» сократился в 2.27 раза (до 0.014 см<sup>3</sup>). Поровые каналы между «несвязанными» «первичными частицами» имеют объем 0.011 см<sup>3</sup>. Кажущаяся плотность пористого объекта из молотого ксерогеля равна  $2.47 \pm 0.02$  g/cm<sup>3</sup>. Сравнение этих результатов для пористых объектов из немолотого и молотого ксерогелей показывает, что если изменения суммарного объема близки (в 2.18 и 2.21 раз соответственно), то изменения объема порового пространства отличаются более существенно (в 5.62 и 5.98 раз соответственно). Погрешность измерений объемов поровых каналов и твердой фазы составила 0.001–0.005 см<sup>3</sup>.

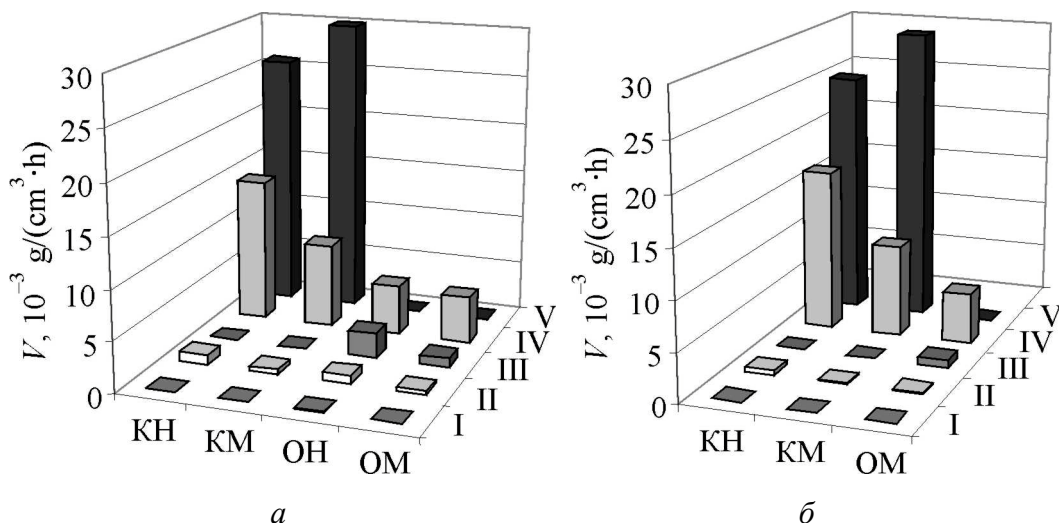
Немолотый ксерогель гидроокисей циркония и иттрия, промытый спиртом (рис. 2,б, КН), имеет меньший суммарный объем ( $0.88 \text{ см}^3$ ), чем промытый водой немолотый ксерогель (рис. 2,а, КН). Он содержит такой же объем твердой фазы ( $0.342 \text{ см}^3$ ) и меньший объем порового пространства ( $0.538 \text{ см}^3$ ). Поровое пространство состоит из  $0.22 \text{ см}^3$  поровых каналов между агрегатами,  $0.295 \text{ см}^3$  – между агрегатами внутри агрегатов и  $0.024 \text{ см}^3$  – между «первичными частицами» внутри агрегатов.

В результате размол суммарный объем молотого ксерогеля, промытого спиртом (рис. 2,б, КМ), стал существенно меньше ( $0.642 \text{ см}^3$ ), чем немолотого (КН). Объем порового пространства уменьшился значительно (до  $0.300 \text{ см}^3$ ), и если объем поровых каналов между агрегатами немного увеличился (до  $0.234 \text{ см}^3$ ), то между агрегатами очень сильно сократился (до  $0.056 \text{ см}^3$ ). Объем поровых каналов между «первичными частицами» уменьшился в 2.66 раза (до  $0.010 \text{ см}^3$ ).

Суммарный объем спрессованного пористого объекта из молотого ксерогеля гидроокисей, промытого спиртом (рис. 2,б, ОМ), сократился в 2.15 раза (до  $0.421 \text{ см}^3$ ) по сравнению с немолотым ксерогелем (рис. 2,б, КН). При этом значительно (в 6.81 раза) уменьшился объем порового пространства (до  $0.079 \text{ см}^3$ ). Поровые каналы между агрегатами полностью отсутствуют. Объем поровых каналов между агрегатами в агрегатах уменьшился в 5.9 раза (до  $0.050 \text{ см}^3$ ). Появились поровые каналы между «несвязанными» агрегатами с объемом, равным  $0.020 \text{ см}^3$ . Объем поровых каналов между «первичными частицами» сократился вдвое (до  $0.009 \text{ см}^3$ ). Кажущаяся плотность пористого объекта из молотого ксерогеля равна  $2.65 \pm 0.02 \text{ г/см}^3$ . В этом случае в результате прессования суммарный объем уменьшился за счет сокращения объема порового пространства. При этом наибольший вклад в уменьшение порового пространства внесло также исчезновение поровых каналов между агрегатами и сокращение объема поровых каналов между агрегатами в агрегатах.

Сравнение результатов для пористых объектов из промытого водой или спиртом ксерогеля показывает, что если изменения суммарного объема близки (в 2.21 и 2.15 раз), то изменения объема порового пространства отличаются более существенно (в 5.98 и 6.81 раз соответственно).

Значения скоростей испарения воды из различных совокупностей поровых каналов с  $1 \text{ см}^2$  открытой поверхности лотков, в которых находились пропитанные водой немолотые и молотые наноразмерные ксерогели гидроокисей циркония и иттрия, промытые дистиллированной водой или спиртом, и пористые объекты из них представлены на рис. 3. Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами у немолотого ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия, промытого водой (рис. 3,а, КМ), в 1.77 раза, а из поровых каналов между «первичными частицами» в 26.3 раза меньше, чем из поровых каналов между агрегатами. В результате размол у молотого ксерогеля



**Рис. 3.** Скорости испарения воды из поровых каналов в немолотых и молотых наноразмерных ксерогелях гидроокисей циркония и иттрия, промытых водой (*a*) и спиртом (*б*), и в пористых объектах, спрессованных из них. Обозначения те же, что на рис. 2

гидроокисей (КМ) скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами увеличилась до  $0.03 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ , а между агрегатами и «первичными частицами» значительно уменьшилась до  $0.0085$  и  $0.00049 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$  соответственно. В результате прессования у пористых объектов из немолотого (ОН) и молотого (ОМ) ксерогелей поровые каналы между агломератами отсутствуют. Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшилась в 2.9 и 1.8 раза (до  $0.0047$  и  $0.005 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ), а из поровых каналов между «несвязанными» агрегатами составляет  $0.0025$  и  $0.00088 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$  соответственно. Скорость испарения воды из поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах уменьшилась в 1.2 и 1.75 раза (до  $0.00081$  и  $0.00028 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ) соответственно, а из поровых каналов между «несвязанными» «первичными частицами» составляет  $0.000082$  и  $0.000077 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$  соответственно. Погрешность измерений скорости испарения воды из поровых каналов составляла  $0.00001\text{--}0.0006 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ .

Скорости испарения воды из поровых каналов между агломератами и между агрегатами в агломератах немолотого ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия, промытого спиртом (рис. 3,б, КН), близки к таковым у немолотого ксерогеля, промытого водой (рис. 3,а, КН), а из поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах – в 2.08 раза меньше. В результате размала у молотого ксерогеля гидроокисей (КМ) скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами также увеличилась до  $0.031 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ , а между агрегатами в агломератах и «первичными частицами» в агрегатах значительно уменьшилась до  $0.0094$  и  $0.00013 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$  соответственно. У пористого объекта из молотого ксерогеля (рис. 3,б,

ОМ) поровые каналы между агломератами отсутствуют. Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшилась в 3.17 раза (до 0.0052 g/(cm<sup>2</sup>·h)), а из поровых каналов между «несвязанными» агрегатами составляет 0.00079 g/(cm<sup>2</sup>·h). Скорость испарения воды из поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах не изменилась и осталась равной 0.00013 g/(cm<sup>2</sup>·h).

Продолжительности испарения воды из поровых каналов немолотого и молотого ксерогелей, промытых водой или спиртом, и пористых объектов из них, нормированные на толщину слоя ксерогеля или пористого объекта, приведены в таблице. У всех ксерогелей 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 агломератами для всех ксерогелей с точностью измерения равны. Как для поровых каналов между агрегатами в агломератах, так для поровых каналов между «первичными частицами» немолотого и молотого ксерогелей, промытых водой, тоже наблюдается равенство нормированных продолжительностей. Как для немолотого ксерогеля, так и для молотого, промытого спиртом, нормированная продолжительность испарения воды из поровых каналов между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах существенно больше, чем для ксерогелей, промытых водой. У молотого, промытого спиртом ксерогеля по сравнению с немолотым продолжительность испарения воды из поровых каналов между агрегатами и между «первичными частицами» больше, чем у немолотого.

Таблица

**Продолжительности испарения воды из поровых каналов, нормированные на толщину слоя ксерогеля или пористого объекта из него**

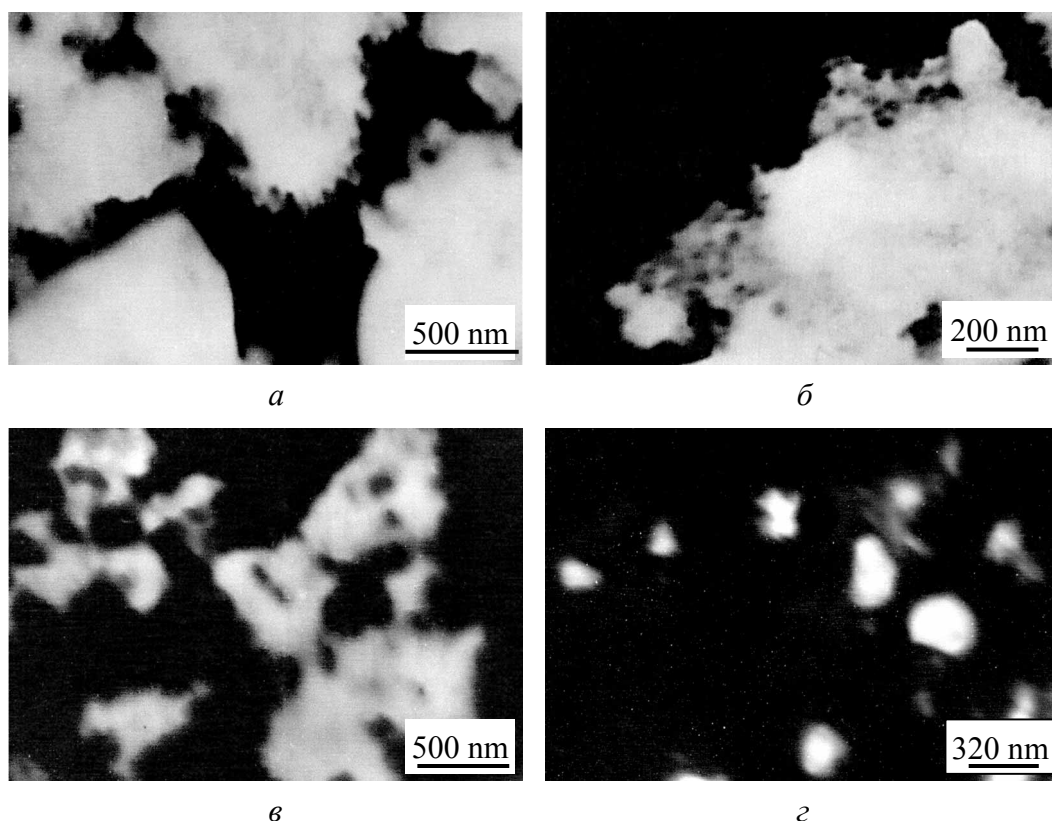
Ксерогель / спрессованный пористый объект	Продолжительность испарения воды, нормированная на толщину, $t_n$ , h/cm				
	между агломератами	между агрегатами в агломератах	между «несвязанными» агрегатами	между «ПЧ» в агрегатах	между «несвязанными» «ПЧ»
КН	**14.6/14.8	17.1/25.7	0/0	35.4/71.4	0/0
КМ	15.4/15.1	17.5/29.0	0/0	37.3/90.1	0/0
ОН	0/–	15.0/–	28.3/–	76.6/–	116/–
ОМ	0/0	15.2/17.6	30.3/26.8	78.1/79.6	126/0
* $\Delta t_n/t_n$ , %	±4.0	±4.0	±3.6	±4.2	±6.0

*Примечание.* КН и КМ – ксерогель немолотый и молотый; ОН и ОМ – спрессованный пористый объект из немолотого и молотого ксерогеля; ПЧ – «первичные частицы», \* – относительная погрешность нормированной продолжительности; \*\* – для ксерогеля, промытого водой/спиртом.



У спрессованных пористых объектов, полученных из промытых водой или спиртом немолотых и молотых ксерогелей, стадия испарения воды из поровых каналов между агломератами отсутствует (см. таблицу). Для пористых объектов, полученных из немолотого и молотого ксерогелей, промытых водой, характерно с точностью измерений равенство продолжительностей испарения воды из соответствующих поровых каналов между агрегатами в агломератах, между «несвязанными» агрегатами, между «первичными частицами» в агрегатах и между «несвязанными» «первичными частицами». Для пористого объекта из молотого ксерогеля, промытого спиртом, продолжительности испарения воды из каналов между агрегатами в агломератах, между «несвязанными» агрегатами и между «первичными частицами» в агрегатах больше, чем продолжительности для соответствующих поровых каналов у пористого объекта из ксерогеля, промытого водой.

По данным просвечивающей электронной микроскопии ксерогель, промытый водой, представляет собой совокупность больших агломератов эллипсоидальной и неправильной формы с размерами 0.5–1  $\mu\text{m}$  (рис. 4,*а*). Агломераты сложены из агрегатов в основном неправильной формы с размерами 200–300 нм (рис. 4,*б*). Агрегаты состоят из «первичных частиц» с размерами не более 75 нм. Ксерогель, промытый спиртом, представлен агломератами



**Рис. 4.** Просвечивающая электронная микроскопия ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия: *а, в* – агломераты; *б* – агрегаты рядом с агломератом; *з* – агрегаты. Промывка ксерогеля: дистиллированной водой – *а, б*; спиртом – *в, з*

неправильной формы такого же размера (0.5–0.9  $\mu\text{m}$ ) (рис. 4,б). Агрегаты с размерами 120–150 nm имеют неправильную форму и состоят из «первичных частиц» с размерами не более 15–30 nm (рис. 4,з). Как видно, ксерогели имеют, как минимум, три уровня организации: агломераты, агрегаты и «первичные частицы». Последние состоят из гидроокисей циркония и иттрия, которые находятся в аморфном состоянии.

### Обсуждение

Рассмотрим ксерогель с точки зрения заполнения пространства в нем агломератами, в агломерате – агрегатами и в агрегате – «первичными частицами» как укладку гранул близких диаметров с заметной несферичностью [18]. Используем при этом размеры агломератов, агрегатов и «первичных частиц», полученных методом электронной микроскопии (рис. 4). В итоге получим, что в немолотом ксерогеле, промытом водой, поровые каналы между агломератами имеют эффективные диаметры 230–260 nm, между агрегатами в агломератах – 70–90 nm и между «первичными частицами» в агрегатах – 15–25 nm. В немолотом ксерогеле, промытом спиртом, поровые каналы между агрегатами в агломератах имеют диаметры 40–50 nm, а между «первичными частицами» в агрегатах – 5–10 nm. Размеры поровых каналов между агломератами такие же, как и у ксерогеля, промытого водой.

Объем поровых каналов между агломератами немолотого ксерогеля, промытого водой, составил  $0.372 \text{ cm}^3$  (рис. 2,а, КН), а объем агломератов равен разности суммарного объема и объема поровых каналов между агломератами  $1 \text{ cm}^3 - 0.372 \text{ cm}^3 = 0.628 \text{ cm}^3$ , т.е. 62.8% суммарного объема. Это соответствует плотной укладке гранул близких диаметров с заметной несферичностью [18]. В результате размола объем поровых каналов между агломератами у молотого ксерогеля увеличился до  $0.453 \text{ cm}^3$  за счет того, что между агломератами находятся их разрушенные фрагменты. Объем агломератов равен  $0.978 \text{ cm}^3 - 0.453 \text{ cm}^3 = 0.525 \text{ cm}^3$  и составляет 53.7% суммарного объема молотого ксерогеля. Объем каналов между агрегатами внутри агломератов уменьшился до  $0.162 \text{ cm}^3$ . Критерий степени разрушения агломератов при размоле  $K_m$ , предложенный нами в работе [1] как отношение разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах ксерогеля до и после размола к таковому до размола, равен 0.38, т.е. 38% агломератов разрушились при размоле. Объем каналов между «первичными частицами» в агрегатах практически не изменился, агрегаты не разрушились.

В результате прессования немолотого и молотого ксерогелей, промытых водой, в пористых объектах объемы поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшились до  $0.048$  и  $0.068 \text{ cm}^3$  соответственно. Критерий разрушения агломератов при прессовании  $K_p$ , введенный нами в работе [1], равен 0.82 и 0.74 соответственно, т.е. 82 и 74% агломератов разрушились при прессовании. «Несвязанные» агрегаты из разрушенных агломератов при прессовании были приведены в контакт и образовали между собой поровые каналы. Объем поровых каналов между «первичными частицами» уменьшился до  $0.014 \text{ cm}^3$  (см.

рис. 2,а). Так же, как и для агломератов, введем критерий степени разрушения агрегатов, который равен для пористого объекта из немолотого (или молотого) ксерогеля  $K_p = (0.025 \text{ см}^3 - 0.014 \text{ см}^3)/0.025 \text{ см}^3 = 0.44$  и  $(0.025 \text{ см}^3 - 0.012 \text{ см}^3)/0.025 \text{ см}^3 = 0.52$  соответственно. В пористом объекте из немолотого ксерогеля разрушилось 44% агрегатов, а из молотого – 52%. «Несвязанные» «первичные частицы», полученные при разрушении агрегатов, образовали между собой поровые каналы.

Объем агломератов немолотого ксерогеля, промытого спиртом, равен  $0.88 \text{ см}^3 - 0.22 \text{ см}^3 = 0.66 \text{ см}^3$  и составляет  $(0.66 \text{ см}^3/0.88 \text{ см}^3) \times 100\% = 75\%$  от суммарного объема. Это соответствует укладке гранул двух существенно отличающихся диаметров, т.е. 63% объема ( $0.555 \text{ см}^3$ ) занимают агломераты, а 12% ( $0.106 \text{ см}^3$ ) – «несвязанные» агрегаты. Плотность агрегатов равна  $3.05 \text{ г/см}^3$ . Массу агломератов найдем как разность массы  $1 \text{ см}^3$  ксерогеля и массы «несвязанных» агрегатов, т.е.  $3.26 \text{ г/см}^3 \times 0.342 \text{ см}^3 - 3.05 \text{ г/см}^3 \times 0.106 \text{ см}^3 = 0.792 \text{ г}$ . Плотность агломератов ксерогеля, промытого спиртом, равна  $0.792 \text{ г}/0.555 \text{ см}^3 = 1.43 \text{ г/см}^3$ , что значительно меньше, чем у ксерогеля, промытого водой. Если бы часть агломератов не разрушилась в результате промывки спиртом, то они занимали бы дополнительный объем  $0.3225 \text{ г} : 1.43 \text{ г/см}^3 : 0.63 = 0.359 \text{ см}^3$ . Весь ксерогель занимал бы объем  $0.359 \text{ см}^3 + 0.88 \text{ см}^3 = 1.239 \text{ см}^3$ , а объем поровых каналов между агрегатами в агломератах был бы равен  $0.295 \text{ см}^3 \times 1.239 \text{ см}^3 : 0.88 \text{ см}^3 = 0.415 \text{ см}^3$ . Таким образом, критерий разрушения агломератов в результате промывки ксерогеля спиртом составляет  $(0.415 \text{ см}^3 - 0.295 \text{ см}^3)/0.415 \text{ см}^3 = 0.29$ . Промывка спиртом вызвала разрушение 29% агломератов ксерогеля.

Размол ксерогеля, промытого спиртом, привел к разрушению значительной части агломератов. Критерий степени разрушения  $K_m$  агломератов при этом равен  $(0.415 \text{ см}^3 - 0.056 \text{ см}^3)/0.415 \text{ см}^3 = 0.865$ , т.е. 86.5% агломератов разрушились за счет промывки спиртом и размола. Только за счет размола разрушилось  $86.5\% - 29\% = 57.5\%$  агломератов. «Несвязанные» агрегаты из разрушенных агломератов находятся между фрагментами агломератов. Размол привел к уменьшению до  $0.010 \text{ см}^3$  объема пор между «первичными частицами» в агрегатах (см. рис. 2,б, КМ). Критерий степени разрушения агрегатов составляет 0.58, т.е. разрушилось 58% агрегатов.

В результате прессования критерий степени разрушения агломератов повысился до 0.88 (т.е. при прессовании разрушились еще 1.5% агломератов), а критерий степени разрушения агрегатов – до 0.625 (разрушилось еще 4.5% агрегатов). Между «несвязанными» агрегатами, составившими разрушенные агломераты, образовались поровые каналы (рис. 2,б, ОМ). Но при прессовании не изменился объем поровых каналов между «первичными частицами». Стадию удаления воды из поровых каналов между «несвязанными» «первичными частицами» нам зафиксировать не удалось, по-видимому, по причине их малых диаметров (менее 5–10 nm).

Разрушение части агломератов и агрегатов в ксерогелях, промытых водой (рис. 3,а) или спиртом (рис. 3,б), в результате размола подтверждается уменьшением скоростей испарения воды из поровых каналов между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах. У спрессованных пористых объектов из немолотого и молотого ксерогелей, промытых водой (рис. 3,а) или спиртом (рис. 3,б), еще значительно уменьшаются скорости испарения из соответствующих поровых каналов. Это подтверждает разрушение преобладающей части агломератов и большей части агрегатов в результате прессования.

Данные по нормированным продолжительностям стадий испарения воды из поровых каналов (таблица) и результаты электронной микроскопии свидетельствуют о том, что диаметры поровых каналов между агломератами у немолотых и молотых ксерогелей, промытых водой или спиртом, близки. А вот ксерогель, промытый спиртом, имеет поровые каналы между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах существенно меньших размеров, чем ксерогель, промытый водой. Причем у ксерогеля, промытого спиртом, диаметры этих каналов в результате размола уменьшаются.

В результате прессования ксерогелей, промытых водой, получены пористые объекты с поровыми каналами между агрегатами во фрагментах целых агломератов диаметром, равным 70–90 nm, а в пористом объекте из ксерогеля, промытого спиртом, – практически вдвое меньшего диаметра – 35–55 nm. Поровые каналы между «несвязанными» агрегатами, между «первичными частицами» в агрегатах и между «несвязанными» «первичными частицами» в пористых объектах, полученных из промытых водой или спиртом ксерогелей, с точностью измерений совпадают, и по оценкам имеют диаметры, равные 30–40 nm, 10–15 nm и 5–8 nm соответственно.

Известно, что полученные методом соосаждения порошки оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, имеют три уровня организации: первичная частица → агрегат → агломерат [12]. В результате размола [10] агломераты разрушаются на фрагменты, а агрегаты и «первичные частицы» – значительно в меньшей степени. При прессовании порошков при относительно небольшом давлении агломераты начинают разрушаться на фрагменты [11]. Большее давление приводит к их полному разрушению. Агломераты могут не только разрушаться, но и деформироваться [7]. При промывке спиртом нейтрализуются водородные связи на поверхности гидроокиси, но это не исключает взаимодействие частиц порошка друг с другом [4]. Так получают более «мягкие» порошки. Авторы [2] исследовали агломераты под нагрузением и показали, что до деформации 7–8% агломераты упруго деформируются, при 8–10% – разрушаются, а при 10–80% проходят деформация и разрушение фрагментов агломератов. Идеализированное рассмотрение прессования агломерированных порошков при комнатной температуре позволяет выделить три стадии: I – перегруппировка и проскальзывание агло-

мератов, II – разрушение агломератов и III – перегруппировка агрегатов [14]. Хотя многие авторы исследовали структурную организацию ксерогелей [8,9,13,15], но только в работе [13] было показано, что обжатие ксерогелей высоким гидростатическим давлением приводит к постепенному переходу к одноуровневой системе. Наши результаты позволяют описать структурную организацию спрессованного из ксерогеля пористого объекта более информативно – определить долю разрушенных агломератов и агрегатов и оценить эффективные диаметры всех групп поровых каналов.

Авторы [6] привели результаты по объемам поровых каналов пористых объектов из порошков оксида циркония, определенные методом ртутной порометрии. Однако дать количественную оценку эволюции структурной организации пористого объекта, полученного прессованием, они не смогли, так как не имели данных по структурной организации исходного порошка. Авторы [5] качественно, но не количественно показали, что при прессовании порошков оксида циркония происходят структурные изменения: перегруппировка агломератов, разрушение их части и заполнение пустот между агломератами их фрагментами. Полученные нами данные указывают на то, что кроме вышеназванных стадий можно еще выделить, как минимум, две: 1) разрушение агрегатов и 2) разрушение «первичных частиц».

При прессовании разрушается большая часть агрегатов и практически все агломераты, остается только часть их фрагментов. Ксерогель переходит в сложную 3-фракционную систему, состоящую из: 1) фрагментов агломератов, 2) «несвязанных» агрегатов, 3) «несвязанных» «первичных частиц».

Проведем сравнение степени разрушения структурных элементов порошка стабилизированного оксида циркония [1] и ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия. Если при размоле порошка оксида циркония разрушилось 29%, то у ксерогеля гидроокисей, промытого водой, – 38%, а ксерогеля гидроокисей, промытого спиртом, – 57.5% агломератов. Если при этом агрегаты порошка оксида циркония и ксерогеля, промытого водой, не претерпели изменений, то в ксерогеле, промытом спиртом, разрушилось 58% агрегатов. Если при размоле и прессовании порошка оксида циркония разрушилось 75% агломератов, то у ксерогеля, промытого водой, – 82% агломератов, а у ксерогеля, промытого спиртом, – 88%. Но при этом все агрегаты в порошке оксида циркония остались целыми, а в ксерогеле гидроокисей, промытом водой, разрушилось 52%, а у промытого спиртом, – 62.5% агрегатов. Таким образом, порошок оксида циркония является относительно «жестким», а ксерогель гидроокисей циркония и иттрия – «мягким» порошком.

### Выводы

Исследования показали, что ксерогель гидроокисей циркония и иттрия, промытый дистиллированной водой, имеет три уровня структурной организации: агломераты, агрегаты и «первичные частицы». Эллипсоидальные агломераты с размерами 0.5–1  $\mu\text{m}$  состоят из неправильной формы агрегатов с

размерами 200–300 нм. «Первичные частицы» имеют размеры не более 75 нм. Размол приводит к разрушению на фрагменты 38% агломератов ксерогеля. Как агломераты, так и их фрагменты состоят из агрегатов, которые не претерпели изменений.

При прессовании разрушились на фрагменты еще 36–44% агломератов. Существенная часть (52%) агрегатов разрушилась на «первичные частицы», из которых они состояли. В пористом объекте отсутствуют большие поровые каналы между агломератами. Между агрегатами во фрагментах агломератов остались поровые каналы диаметром 70–80 нм. В результате разрушения значительной части агломератов и существенной части агрегатов образовались поровые каналы между «несвязанными» агрегатами, «первичными частицами» и «несвязанными» «первичными частицами» диаметрами 30–40, 15–25 и 10–15 нм соответственно. Фрагменты агломератов занимают 20–25% объема пористого объекта, «несвязанные» агрегаты – 50–60%, а «несвязанные» «первичные частицы» и их фрагменты – 7–16%.

Ксерогель гидроокисей циркония и иттрия, промытый спиртом, также имеет три уровня структурной организации. Агломераты имеют такие же размеры, как и в случае ксерогеля, промытого водой, а агрегаты и «первичные частицы» – несколько меньшие: 120–150 нм и 15–30 нм соответственно. В результате промывки спиртом прочность агрегатов и агломератов значительно снизилась, что привело к разрушению 29% агломератов уже в процессе испарения спирта из ксерогеля. При этом ксерогель представлял собой совокупность агломератов и расположенных между ними «несвязанных» агрегатов. При размоле разрушились еще 55.7% агломератов и 58% агрегатов.

При прессовании разрушилась небольшая часть агломератов (еще 1.6%) и агрегатов (еще 4.5%). В пористом объекте также отсутствуют большие поровые каналы между агломератами. Поровые каналы между агрегатами во фрагментах агломератов с диаметром 40–50 нм остались от исходного состояния ксерогеля. Сформировались поровые каналы между «несвязанными» агрегатами с диаметром 25–35 нм, появившимися в результате разрушения агломератов. Поровые каналы между «первичными частицами» в агрегатах диаметром 15–25 нм остались в уцелевших агрегатах. При этом фрагменты агломератов занимают 10–14% объема пористого объекта, «несвязанные» агрегаты – 62–67%, а «несвязанные» «первичные частицы» – 10–15%.

Исследования показали, что ксерогель гидроокисей циркония и иттрия является хорошим модельным материалом для изучения эволюции морфологии порошков при размоле и прессовании. При этом экспериментально обнаружены еще две стадии при прессовании порошков: разрушение агрегатов и разрушение «первичных частиц».

1. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, Н.Ф. Андрієвська, ФТВД **18**, № 2, 98 (2008).
2. J. Binner, V. Vaidyanathan, J. Europ. Cer. Soc. **28**, 1329 (2008).
3. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, Н.Ф. Андрієвська, А.Г. Миронова, Е.Г. Ледовская, Л.М. Литвиненко, М.А. Одейчук, Ф.В. Белкин, Functional Materials № 2, 187 (2007).
4. S. Wang, Y. Zhai, X. Li, K. Wang, J. Amer. Cer. Soc. **89**, 3577 (2006).
5. 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).
6. А.В. Галахов, И.В. Вязов, В.Я. Шевченко, Огнеупоры и техническая керамика № 9, 12 (1989).
7. M. Taha, J. Paletto, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Samdi, M. Jebrouni, B. Durand, J. Europ. Cer. Soc. **15**, 759 (1995).
8. К.В. Кравчик, Ю.П. Гомза, О.В. Пащикова, А.Г. Белоус, С.Д. Несин, Неорган. материалы **43**, 307 (2007).
9. 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.
10. R. Ge, Z. Liu, H. Chen, D. Zhang, T. Zhao, Ceram. Inter. **22**, 123 (1996).
11. J.L. Shi, Z.X. Lin, W.J. Qian, T.S. Yen, J. Europ. Ceram. Soc. **13**, 265 (1994).
12. C.D. Sagel-Ransijn, A.J.A. Winnubst, B. Kerkwijk, A.K. Burggraaf, H. Verweij, J. Europ. Ceram. Soc. **17**, 831 (1997).
13. Т.Е. Константинова, Межд. конф. «Наноразмерные системы. Строение–свойства–технологии. НАНСИС 2007», 21–23 ноября 2007 г., Киев, Украина, с. 14.
14. J.M. Heintz, F. Weill, J.C. Bernier, Mat. Sci. Eng. **109**, 271 (1989).
15. С.А. Синякина, Ю.О. Кулик, И.А. Даниленко, О.А. Горбань, Т.Е. Константинова, Межд. конф. «Мезоскопические явления в твердых телах», 26 фев.–1 мар. 2007 г., Донецк, Украина, с. 53.
16. 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).
17. А.Г. Косторнов, Материаловедение дисперсных и пористых материалов, Т. 2, Наукова думка, Киев (2002).
18. R.K. Mc Geary, J. Am. Cer. Soc. **44**, 513 (1961).

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Н.Ф. Андрієвська

## ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРНОЇ ОРГАНІЗАЦІЇ НАНОРОЗМІРНОГО КСЕРОГЕЛЮ ГІДРООКИСУ ЦИРКОНІЮ ПРИ РОЗМЕЛЮВАННІ ТА ПРЕСУВАННІ

Досліджено еволюцію структурної організації нанорозмірного ксерогелю гідроокисів цирконію й ітрію при розмелюванні та пресуванні з використанням просвічуючої електронної мікроскопії й методики визначення об'єму порових каналів по видаленню води при її випаровуванні. Виявлено, що у ксерогелі, промитому дистильованою водою, розмелювання призводить до руйнування на

фрагменти 38% агломератів, а пресування – ще 44% агломератів і 52% агрегатів. У результаті промивання ксерогелю спиртом деструктувалося 29% агломератів. При розмелюванні зруйнувалися ще 55.7% агломератів і 58% агрегатів, а при пресуванні – ще 1.6% агломератів і 4.5% агрегатів. Встановлено, що у спресованих пористих об'єктах відсутні порові канали між агломератами, а найбільший діаметр мають канали між агрегатами у фрагментах агломератів. Експериментально виявлено ще дві стадії при пресуванні порошків: руйнування агрегатів і руйнування «первинних часток».

**Ключові слова:** агломерат, агрегат, гідроокис цирконію, нанорозмірний ксерогель, порові канали, «первинні частки», пресування, розмел, спресований пористий об'єкт, структурна організація

*S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, A.G. Mironova, M.P. Starolat, N.F. Andrievskaya*

## EVOLUTION OF STRUCTURAL ORGANIZATION OF ZIRCONIUM HYDROXIDE NANOSIZE XEROGEL AT MILLING AND PRESSING

Evolution of the structural organisation of zirconium and yttrium hydroxide nanosize xerogel at milling and pressing using transmission microscopy and method of determination of pore channels volume on water removal at its evaporation has been investigated. Milling of xerogel, washed out by the distilled water, leads to destruction of 38% of agglomerates into fragments, and pressing – 44% more of agglomerates and 52% of aggregates. As a result of washing xerogel by alcohol, 29% of agglomerates were broken. At milling 55.7% more of agglomerates and 58% of aggregates have collapsed, and at pressing – another 1.6% of agglomerates and 4.5% of aggregates. It has been determined that in pressed porous objects there are no pore channels between agglomerates, and channels between aggregates in fragments of agglomerates have the greatest diameter. Two more stages have been found experimentally at powder pressing: destruction of aggregates and destruction of «primary particles».

**Keywords:** agglomerate, aggregate, zirconium hydroxide, nanosize xerogel, pore channels, «primary particles», pressing, milling, pressed porous object, structural organisation

**Fig. 1.** Dependence of mass of system «porous object from xerogel of zirconium and yttrium hydroxide–water» (xerogel is washed out by alcohol) on time of drying at temperature  $35 \pm 5^\circ\text{C}$ :  $m_0$  – initial mass of system;  $(m_0 - m_1)$ ,  $(m_1 - m_2)$  and  $(m_2 - m_3)$  – the differences of masses numerically equal to volumes of pore channels between aggregates in fragments of agglomerates, between «free» aggregates and between «primary particles» in aggregates; I, II, III and IV – 1-, 2-, 3- and 4-th stages accordingly

**Fig. 2.** Volumes of pore channels in nanosize xerogels and in porous objects made of them:  $a$  – washing out of xerogel by water,  $b$  – by alcohol. Solid-phase volume is constant and equals  $0.342 \text{ cm}^3$  (in figure it is not given). KN and KM – xerogel not milled and milled; ON and the OM – pressed porous object from not milled and milled xerogel accordingly; I – channels between fragments of «primary particles», II – channels between «primary particles» in aggregates, III – channels between «free» aggregates, IV – channels between aggregates in agglomerates and their fragments, V – channels between agglomerates, VI – all channels, VII – total volume (volumes of a solid phase and all pore channels)



**Fig. 3.** Rate of water evaporation from pore channels in not milled and milled nanosize xerogels of zirconium and yttrium hydroxides, washed out by water (*a*) and alcohol (*b*), and in porous objects pressed from them. The designation is the same as in Fig. 2

**Fig. 4.** Transmission microscopy of zirconium and yttrium hydroxide xerogels: *a, в* – agglomerates; *б* – aggregates near the agglomerate; *г* – aggregates. Xerogel washing by distilled water – *a, б*; by alcohol – *в, г*