

PACS: 61.46.w

С.В. Габелков

## МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО ТЕЛА, СПРЕССОВАННОГО ИЗ АГЛОМЕРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

Государственный научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности  
ул. В. Стуса, 35/37, г. Киев, 03145, Украина

Статья поступила в редакцию 12 июля 2011 года

*Предложена модель структуры пористого тела, спрессованного из наноразмерных порошков, для случая разрушения агломератов и агрегатов. В рамках модели пористое тело по мере повышения давления проходит следующие стадии: совокупность агломератов с пустотами между ними; «каркас» из агломератов; «каркас» из агломератов, поровые каналы между которыми заполняются их фрагментами; совокупность агломератов, их фрагментов и агрегатов; «каркас» из агрегатов, поровые каналы между которыми заполнены их фрагментами; совокупность агрегатов, их фрагментов и «первичных частиц».*

**Ключевые слова:** модель, структура, пористое тело, прессование, агломерированные порошки, агрегаты, агломераты, поровые каналы

### Введение

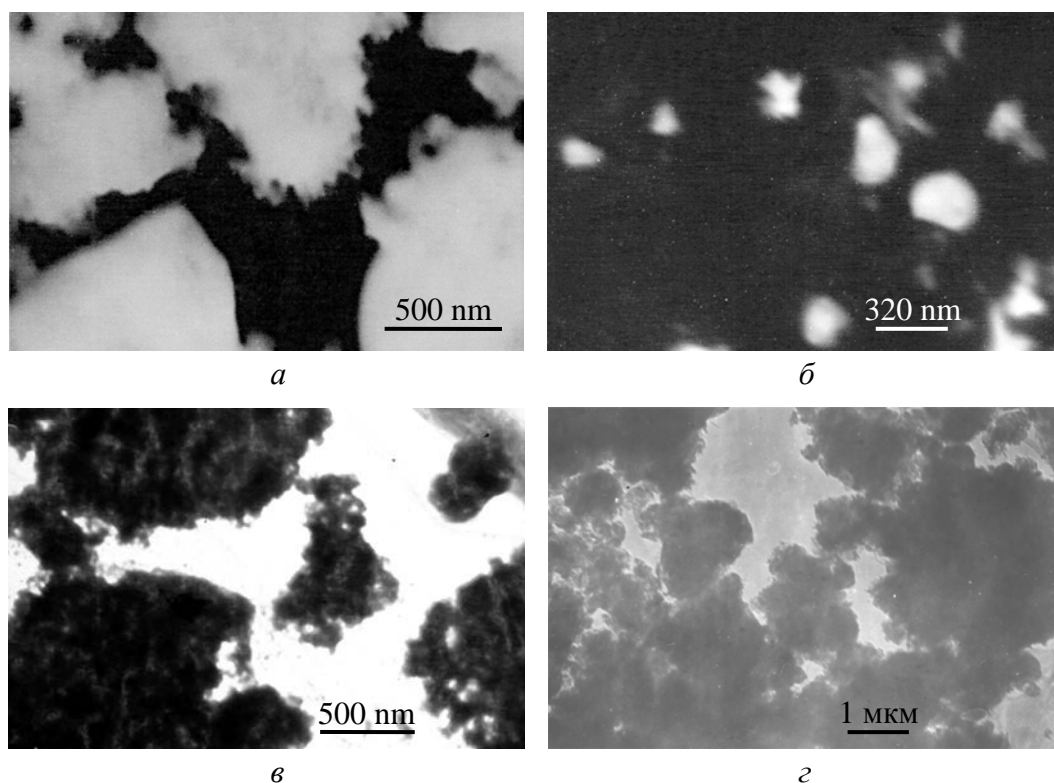
Керамические материалы находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности. Использование наноразмерных порошков при получении заготовок для последующего спекания изделий является одним из путей повышения свойств керамических материалов. Однако реализовать повышенную способность к спеканию и реакционную активность не удастся в полной мере потому, что с уменьшением размера частиц возрастает склонность наноразмерных порошков к агломерации [1]. При размоле [2] и, особенно, в процессе прессования [3] происходит разрушение части агломератов. Морфология и технологические свойства наноразмерных порошков, параметры размола и прессования определяют структуру заготовок. Характеристики структуры полученного из порошков пористого тела существенно влияют на параметры спекания керамического материала и в конечном итоге на его свойства. Параметры спекания изделий, сформированных из порошков, существенным образом зависят не столько от общей пористости, сколько от вида распределения пор по размерам, от размеров больших межагломератных и малых внутриагломератных поровых каналов [1,4,5]. Необходима модель структуры пористого

тела, с помощью которой, опираясь на данные по морфологии порошков и свойствам пористого тела, спрессованного из них, можно было бы прогнозировать структуру сформованной заготовки и предсказывать параметры спекания и свойства керамических материалов.

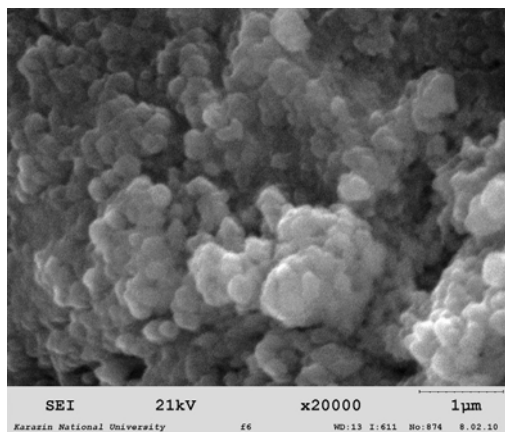
Цель работы – создание модели структуры пористого тела, полученного при прессовании агломерированных порошков.

### Модель структуры

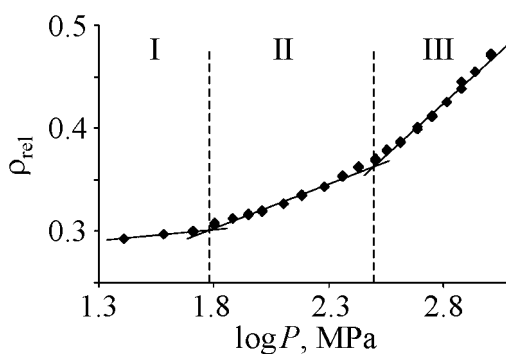
Предпосылками при создании модели послужили данные по морфологии порошков гидроксидов циркония и иттрия, тетрагонального оксида циркония и магнево-алюминиевой шпинели, а также по структуре пористых тел, полученных из этих порошков путем прессования. Упомянутые порошки, полученные методом соосаждения из водных растворов солей, состояли из сферических и эллипсоидальных агломератов (рис. 1,*а,в,г*), фрагментов агломератов неправильной формы, полученных разрушением целых агломератов и расположенных между ними (рис. 1,*в,г*), и эллипсоидальных агрегатов (рис. 1,*б*). Структура пористого тела, спрессованного из порошка гидроксидов циркония и иттрия с последующей термообработкой, представлена эллипсоидальными агрегатами размерами 210–240 нм (часто с припекшимися к ним фрагментами агрегатов) и поровыми каналами диаметром 50–65 нм между ними (рис. 2).



**Рис. 1.** Микрофотографии порошков: *а* и *б* – гидроксидов циркония и иттрия [9] (*а* – агломераты, *б* – агрегаты); *в* – оксида циркония [10]; *г* – магнево-алюминиевой шпинели [11] (получены методом просвечивающей электронной микроскопии)



**Рис. 2.** Сканирующая электронная микроскопия пористого тела, спрессованного из порошка гидроксидов циркония и иттрия (скол, термообработка 600°C) [19]



**Рис. 3.** Зависимость относительной плотности порошка кубического оксида циркония от давления прессования [6]. I, II, III – номера стадий

являют 0.15–0.3 от их диаметра, а между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах имеют существенно меньший размер.

На стадии II прессования происходит разрушение агломератов. С точки зрения структуры здесь можно выделить две подстадии (а и б). На подстадии Па при повышении давления прессования часть агломератов разрушается, и их фрагменты размещаются между целыми, плотно уложенными в «каркас» агломератами (рис. 4,б). В пористом теле имеются поровые каналы между агломератами, как содержащие, так и не содержащие их фрагменты. Наибольшую плотность имеют области, в которых поровые каналы между агломератами, образующими «каркас», полностью заполнены фрагментами агломератов, наименьшую – области, в которых поровые каналы между агломератами являются пустыми.

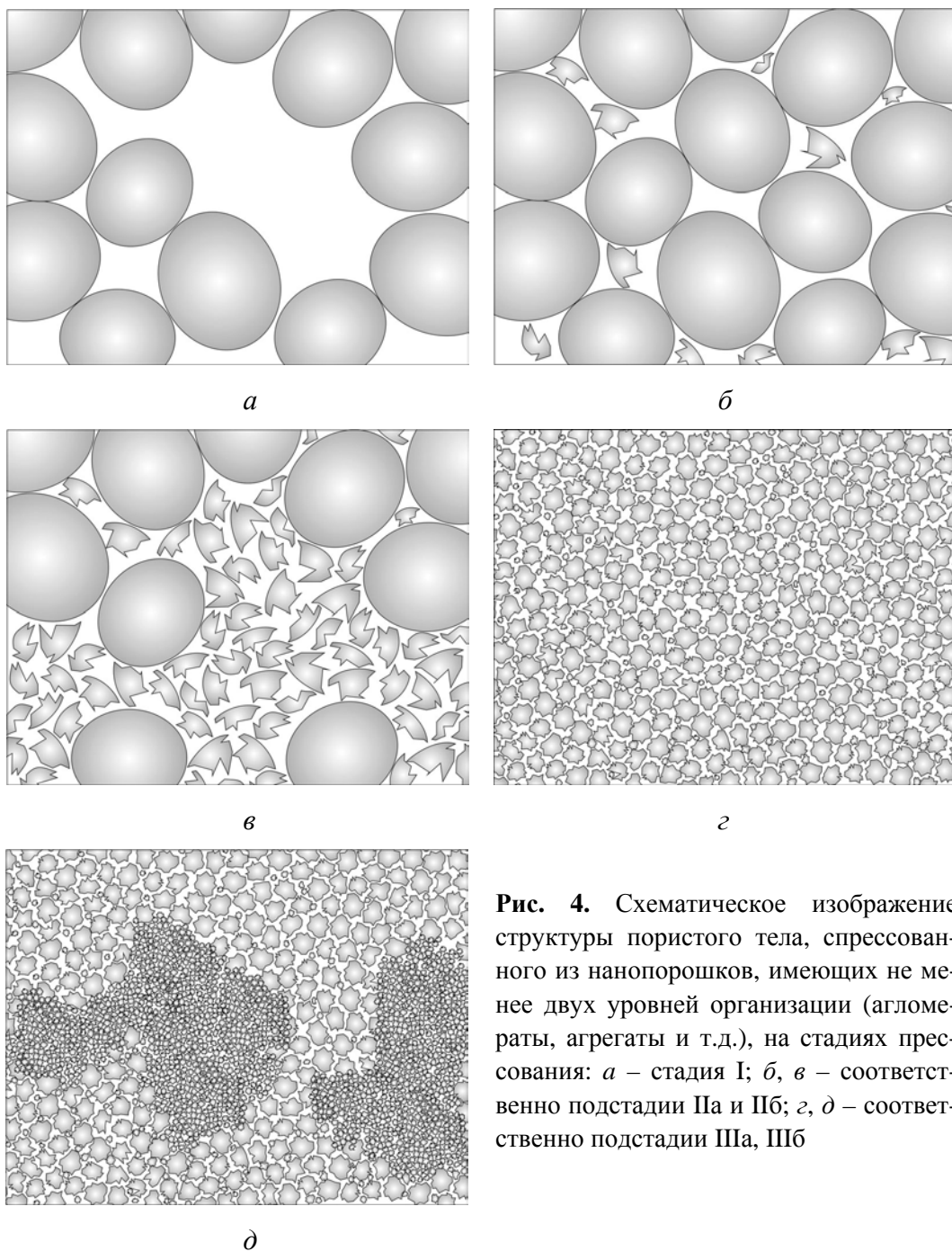
Основные допущения предлагаемой модели следующие:

1. Рассматриваются порошки, имеющие не менее двух уровней организации: сферические, эллипсоидальные или близкие к ним по форме агломераты состоят из агрегатов, агрегаты – из «первичных частиц».

2. В процессе прессования пористого тела агломераты (агрегаты) не деформируются, а разрушаются на фрагменты.

При прессовании пористого тела из агломерированных порошков система проходит три стадии уплотнения: I – проскальзывание агломератов, II – их разрушение, III – разрушение агрегатов (например, как в работе [6]) (рис. 3).

На стадии I агломераты проскальзывают друг относительно друга, заполняют пустоты и укладываются более плотно (рис. 4,а). В конце стадии агломераты занимают 62–64% объема в соответствии с укладкой сферических гранул близких диаметров [7]. Пористое тело представляет собой совокупность плотно уложенных агломератов, которые образуют как бы «каркас». Диаметры поровых каналов между агломератами состав-



**Рис. 4.** Схематическое изображение структуры пористого тела, спрессованного из нанопорошков, имеющих не менее двух уровней организации (агломераты, агрегаты и т.д.), на стадиях прессования: *a* – стадия I; *б*, *в* – соответственно подстадии IIа и IIб; *г*, *д* – соответственно подстадии IIIа, IIIб

В конце подстадии IIа пористое тело представляет собой двухфракционную систему, в которой основная фракция (целые агломераты) занимают 62–64% объема, а вторая фракция (фрагменты агломератов) – 11–13% объема. В итоге 84–85% объема занято структурными элементами системы. Целые агломераты плотно уложены (образуют «каркас»), а их фрагменты полностью заполнили объем в поровых каналах между агломератами, в основном в их широких частях. Средний диаметр поровых каналов между агломератами и их фрагментами существенно не изменился (0.15–0.20 от диаметра агломератов).

Подстадия IIб характеризуется продолжением разрушения агломератов на фрагменты (рис. 4,в). Агломераты уже не образуют плотно уложенный «каркас», а находятся среди фрагментов разрушенных агломератов. При повышении давления пористое тело содержит все меньше агломератов и все больше их фрагментов. Фрагменты агломератов разрушаются на составляющие их агрегаты. На этой подстадии пористое тело имеет: относительно большие поровые каналы между агломератами, заполненными фрагментами агломератов; каналы меньшего диаметра между фрагментами агломератов; значительно меньшие поровые каналы между агрегатами. Наибольшую плотность имеют области пористого тела, которые содержат агрегаты, наименьшую – области, которые представлены агломератами с поровыми каналами между ними, заполненными фрагментами агломератов. В конце стадии пористое тело представляет собой совокупность плотно уложенных агрегатов, между которыми находятся поровые каналы. Диаметр последних составляет 0.15–0.3 от диаметра агрегатов.

На стадии III происходит разрушение агрегатов. При этом также можно выделить две подстадии (а и б). Пористое тело представляет собой совокупность агрегатов, которые составляют «каркас». При повышении давления прессования на подстадии IIIа часть агрегатов разрушается, и их фрагменты размещаются между целыми агрегатами (рис. 4,з). В пористом теле между агрегатами имеются поровые каналы, содержащие и не содержащие фрагменты агрегатов. Наибольшую плотность имеют области пористого тела, которые состоят из фрагментов агрегатов, наименьшую плотность – области, которые представлены агрегатами с поровыми каналами между ними, заполненными фрагментами агрегатов.

В конце подстадии IIIа пористое тело представляет собой «каркас» из целых агрегатов, поровые каналы между которыми плотно заполнены их фрагментами. Целые агрегаты и их фрагменты занимают 85% объема. Средний диаметр поровых каналов между агрегатами и их фрагментами уменьшился до 0.15–0.2 от диаметра агрегатов.

Подстадия IIIб характеризуется продолжением разрушения агрегатов на фрагменты. Агрегаты уже не образуют «каркас», а в пористом теле агрегаты чередуются с их фрагментами (рис. 4,д). Фрагменты агрегатов разрушаются на составляющие их «первичные частицы». На этой подстадии пористое тело имеет относительно большие поровые каналы между агрегатами, заполненными фрагментами агрегатов, и каналы меньшего диаметра между фрагментами агрегатов, а также значительно меньшие каналы между «первичными частицами». Наибольшую плотность имеют области, которые состоят из «первичных частиц», наименьшую – области, представленные агрегатами, поровые каналы между которыми заполнены их фрагментами. В конце стадии пористое тело представляет собой совокупность плотно уложенных «первичных частиц».

### Практическое использование модели

Предложенная модель может быть использована для определения структурных характеристик пористых тел, полученных прессованием агломерированных порошков. По известным морфологическим характеристикам порошка (диаметрам агломератов, агрегатов и «первичных частиц», а также поровых каналов между агломератами, агрегатами и «первичными частицами») и объемам поровых каналов может быть рассчитана относительная плотность структурных элементов порошка (агломератов, агрегатов и т.д.). Морфологические характеристики порошка могут быть определены, например, методом электронной микроскопии, а объемы поровых каналов между агломератами, агрегатами и т.д. – методом ртутной порометрии или методом удаления воды из поровых каналов путем ее испарения [8]. Эти данные позволяют рассчитать относительную плотность «каркасов» из агломератов и агрегатов, заполненных и не заполненных их фрагментами. Сравнение относительной плотности пористого тела, спрессованного из агломерированного порошка, с рассчитанными относительными плотностями «каркасов» из агломератов (агрегатов) позволяет однозначно определить стадию и подстадию прессования, на которых находится данное пористое тело. Это, в свою очередь, дает возможность установить структурные характеристики пористого тела: элементы, из которых состоит пористое тело (агломераты, агломераты и их фрагменты, агрегаты, агрегаты и их фрагменты), и размеры поровых каналов между структурными элементами в нем. На основе данных по структуре пористого тела можно предсказать необходимые параметры спекания для получения высокоплотной керамики.

Рассмотрим использование модели на конкретных порошках.

Размеры элементов структуры и поровых каналов между ними для различных порошков приведены в табл. 1.

Таблица 1

Размеры элементов структуры порошков и поровых каналов между ними [9–11]

Элементы структуры	<i>d</i> , nm		
	ZrY(OH) <sub>n</sub>	<i>t</i> -Zr(Y)O <sub>2</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Агломераты	500–1000	1500–2000	1200–2000
Агрегаты	200–300	30–60	100–150
«Первичные частицы»	до 75	–	30–60
Кристаллиты	~ 5–15*	25–31	3–5
Поровые каналы между агломератами агрегатами «первичными частицами»	230–260	230–550	400–660
	70–90	30–70	35–50
	15–25	–	10–20

Примечание. \* – аморфные частицы.

С использованием методики определения объемов поровых каналов по удалению из них воды путем ее испарения [8] были найдены объемы поровых каналов между агломератами, между агрегатами в агломератах, между

«первичными частицами» в агрегатах, а также объемы твердой фазы [9,12–15]. Благодаря этим данным были рассчитаны относительные плотности структурных элементов (агломератов, агрегатов и «первичных частиц») наноразмерных порошков (табл. 2).

Таблица 2  
Относительная плотность элементов структуры наноразмерных порошков [9,12–15]

Элементы структуры	$\rho_{rel}$				
	$ZrY(OH)_n$	$t-Zr(Y)O_2$	$c-Zr(Y, Eu)O_2$	$Mg(OH)_2 + Al(OH)_3$	$MgAl_2O_4$
Агломераты	0.55	0.41	0.28	0.198	0.267
Агрегаты	0.93	0.84	0.80	0.82	0.62
«Первичные частицы»	1.0	–	–	1.0	0.81

Примечание. Абсолютная погрешность относительной плотности  $\pm(0.01-0.02)$ .

Пористые тела, спрессованные из наноразмерных порошков тетрагонального и кубического оксидов циркония и магниево-алюминиевой шпинели, имеют относительную плотность 0.46, 0.42 и 0.37 соответственно. Эти пористые тела находятся на подстадии Пб (табл. 3). Пористые тела из порошков тетрагонального оксида циркония и магниево-алюминиевой шпинели имеют поровые каналы между агломератами диаметром 230–550 и 400–660 nm соответственно (см. табл. 1). При столь крупных каналах они были спечены до относительной плотности, равной 0.93–0.96 при 1400 и 1700°C соответственно [16,17]. Пористые тела, спрессованные из наноразмерных порошков гидроксидов циркония и иттрия, а также гидроксидов магния и алюминия, имеют относительную плотность 0.75 и 0.80 соответственно. Эти пористые тела находятся на подстадиях Ша и Шб соответственно (см. табл. 3). Пористые тела, спрессованные из порошков гидроксидов циркония и иттрия, имеют поровые каналы между агрегатами диаметром 50–65 nm (рис. 2). При таких малых каналах пористые тела были спечены до относительной плотности, равной 0.93–0.96 при 1100°C [18,19].

Таблица 3  
Относительные плотности пористых одно- или двухфракционных систем

Элементы структуры	$\rho_{rel}$				
	$ZrY(OH)_n$	$t-Zr(Y)O_2$	$c-Zr(Y)O_2$	$Mg(OH)_2 + Al(OH)_3$	$MgAl_2O_4$
Агломераты	0.34	0.26	0.17	0.12	0.16
Агломераты и их фрагменты	0.46	0.35	0.24	0.16	0.22
Агрегаты	0.59	0.53	0.50	0.52	0.40
Агрегаты и их фрагменты	0.79	0.71	0.68	0.70	0.53

Примечание. Абсолютная погрешность относительной плотности  $\pm(0.01-0.02)$ .

### Выводы

Предложенная модель позволяет проследить эволюцию структуры пористого тела, сформированного из агломерированных порошков, на всех стадиях прессования. При приложении давления на первой стадии агломераты проскальзывают друг относительно друга, и к концу стадии пористое тело является однофракционной системой из плотно уложенных агломератов.

На стадии II прессования происходит разрушение агломератов. В начале стадии (подстадия IIa) пористое тело является двухфракционной системой из агломератов и их фрагментов. Первая фракция образует «каркас» из плотно уложенных агломератов, поровые каналы между которыми заполняются второй фракцией, фрагментами разрушившихся агломератов. После того, как агломераты и их фрагменты заняли 85% объема пористого тела, повышение давления приводит к разрушению «каркаса» из агломератов (подстадия IIб). Агломераты постепенно разрушаются на фрагменты, а затем – на агрегаты. Пористое тело содержит относительно большие поровые каналы между агломератами, заполненные их фрагментами, меньшие поровые каналы между фрагментами агломератов и значительно меньшего размера поровые каналы между агрегатами. К концу стадии пористое тело является однофракционной системой из плотно уложенных агрегатов.

На стадии III прессования (порошок с двумя и более уровнями организации) структура пористого тела подобна таковой на второй стадии. Здесь могут быть выделены две подстадии – IIIa и IIIб. Агрегаты образуют «каркас». Основными элементами структуры являются агрегаты и их фрагменты.

Предложенная модель позволяет определять структурные характеристики спрессованного пористого тела при наличии данных о размерах и относительных плотностях структурных элементов порошков (агломератов, агрегатов и т.д.) и относительной плотности спрессованного из них пористого тела. На основе структурных характеристик пористого тела можно прогнозировать параметры его спекания и предполагаемые свойства керамического материала.

1. *А.В. Рагуля, В.В. Скороход*, Консолидированные наноструктурные материалы, Наукова думка, Киев (2007).
2. *S. Fadda, A. Cincotti, A. Concas, M. Pisu, G. Cao*, Powder Technol. **194**, 207 (2009).
3. *A. Balakrishnan, P. Pizette, C.L. Marton, S.V. Joshi, and B.P. Saha*, Acta Mater. **58**, 802 (2010).
4. *П.Г. Черемской*, Методы исследования пористости твердых тел, Энергоатомиздат, Москва (1985).
5. *Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, Э.В. Чайка*, ФТВД **13**, № 4, 93 (2003).
6. *А.А. Вукаемский, D. Barrier*, J. Europ. Ceram. Soc. **29**, 1947 (2009).
7. *Н.С. Кайнарский*, Процессы технологии огнеупоров, Металлургия, Москва (1969).



8. С.В. Габелков, В.В. Макаренко, Ю.П. Курило, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Р.В. Тарасов, А.Г. Шепелев, Огнеупоры и техническая керамика № 12, 41 (2006).
9. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Н.Ф. Андриевская, ФТВД **19**, № 3, 94 (2009).
10. S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev, Functional Materials **14**, 187 (2007).
11. S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev, Yu.P. Kurilo, M.P. Starolat, N.F. Andrievskaya, A.G. Mironova, E.G. Ledovskaya, L.M. Litvinenko, and F.V. Belkin, Inorg. Mater. **43**, 398 (2007).
12. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології **6**, 1315 (2008).
13. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко, ФТВД **18**, № 2, 98 (2008).
14. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Ядерна та радіаційна безпека № 3, 36 (2010).
15. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук, ФТВД **20**, № 1, 33 (2010).
16. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, А.В. Пилипенко, А.Г. Миронова, Вестник НГУ «ХПИ», тем. вып. Химия, химическая технология и экология № 39, 136 (2008).
17. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, Е.П. Березняк, А.В. Пилипенко, А.Г. Миронова, Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля № 10, 85 (2008).
18. Патент України № 79920, С 04 В 35/48, С.В. Габелков, В.С. Кітченко, Л.М. Литвиненко та ін., Бюл. № 11 (2007).
19. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, Н.С. Крыштал, А.В. Пилипенко, Порошковая металлургия № 5/6, 113 (2011).

С.В. Габелков

## МОДЕЛЬ СТРУКТУРИ ПОРИСТОГО ТІЛА, ЯКЕ СПРЕСОВАНО З АГЛОМЕРОВАНИХ ПОРОШКІВ

Запропоновано модель структури пористого тіла, яке спресовано з нанорозмірних порошків, для випадку руйнування агломератів та агрегатів. У рамках моделі пористе тіло при підвищенні тиску проходить такі стадії: сукупність агломератів з пустотами між ними; «каркас» з агломератів; «каркас» з агломератів, порові канали між якими заповнюються їх фрагментами; сукупність агломератів, їх фрагментів та агрегатів; «каркас» з агрегатів, порові канали між якими заповнюються їх фрагментами; сукупність агрегатів, їх фрагментів і «первинних частинок».

**Ключові слова:** модель, структура, пористе тіло, пресування, агломеровані порошки, агрегати, агломерати, порові канали

S.V. Gabelkov

## STRUCTURE MODEL OF POROUS BODY COMPACTED FROM AGGLOMERATED POWDERS

The model of structure of a porous body compacted from nanosized powders is suggested for the case of agglomerate and aggregate destruction. Within the frameworks of the model, the porous body passes the following stages during increasing of pressure: combination of agglomerates with hollows between them; «frame» from agglomerates; «frame» from agglomerates with pore channels filled with their fragments; combination of agglomerates, their fragments and aggregates; «frame» from aggregates and pore channels filled by their fragments; combination of aggregates, their fragments and «primary particles».

**Keywords:** model, structure, porous body, pressing, agglomerated powders, aggregates, agglomerates, pore channels

**Fig. 1.** Microphotographs of powders:  $a$  and  $\bar{b}$  – zirconium and yttrium hydroxides [9] ( $a$  – agglomerates,  $\bar{b}$  – aggregates);  $\bar{e}$  – zirconia [10];  $\bar{z}$  – magnesium-aluminate spinel [11] (obtained by the transmission electron microscopy)

**Fig. 2.** Scanning electronic microscopy of a porous body compacted from powder of zirconium, yttrium hydroxides (chip, heat treatment at 600°C) [19]

**Fig. 3.** Pressure dependence of the relative density of cubic zirconia powder [6]. I, II, III – number of a stage

**Fig. 4.** Scheme of structure of a porous body compacted from nanopowders that have at least two levels of organisation (agglomerates, aggregates etc.) at different pressing stages:  $a$  – stage I;  $\bar{b}$ ,  $\bar{e}$  – substages IIa and IIб, correspondingly;  $\bar{z}$ ,  $\bar{\partial}$  – substages IIIa and IIIб, correspondingly