

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА ПРИ СПЕКАНИИ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

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

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

Рассмотрены изменения объемов составляющих порового пространства (больших, средних, малых поровых каналов и закрытых пор) спрессованного пористого объекта из наноразмерного порошка магний-алюминиевой шпинели при спекании. Определены значения энергий активации уменьшения их объемов. В интервале температур интенсивного спекания (1100...1500°C) уменьшение объема порового пространства определяется уменьшением объема средних поровых каналов. В интервале температур менее активного спекания (1500...1700 °C) большие, средние и малые поровые каналы дробятся на фрагменты и образуются новые закрытые поры. Уменьшение объема порового пространства определяется уменьшением объема больших поровых каналов. Изучено влияние морфологии «жесткого» порошка на изменения объемов составляющих порового пространства при спекании пористого объекта.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из магний-алюминиевой шпинели ($MgAl_2O_4$), обладающая высокой химической, коррозионной и радиационной стойкостью, каталитической активностью, оптической прозрачностью, термостойкостью и огнеупорностью, широко используется в различных отраслях промышленности. Благодаря этим свойствам она находит успешное применение в качестве конструкционных материалов электрохимических топливных ячеек, окон химических реакторов, иллюминаторов космических аппаратов, мембран, сенсоров, катализаторов и оснований для них, электроизоляторов, огнеупорных тиглей, лодочек, и т.д. [1-6]. Ученые практически всех стран, эксплуатирующих атомную энергетику, ведут исследования по применению магний-алюминиевой шпинели в качестве матриц для изоляции радиоактивных отходов [7], мишеней для трансмутации актиноидов [8] и ядерного топлива с инертной матрицей [9]. Эти разработки, указывающие на основные тенденции в развитии научных и технологических подходов, направлены на решение экологических задач атомной энергетики при обращении с радиоактивными отходами.

Специалисты всего мира большое внимание уделяют получению и исследованию наноразмерных порошков для понижения энергозатрат при получении керамических материалов с повышенными свойствами. Морфология агломерированных наноразмерных порошков с равномерными по размеру и приемлемыми по форме частицами, требуемого фазового состава, параметры их размолла и прессования из них заготовок существенным образом влияют на формирование поровой структуры пористого объекта. Последняя в значительной степени определяет необходимые режимы спекания и, в конечном итоге, свойства полученного керамического материала. Определение степени влияния каждого из составляющих порового пространства на спекание пористых объектов имеет большое значение для расширения практического использования и оптимизации технологии получения керамики из маг-

ний-алюминиевой шпинели с заданной закрытой пористостью для изоляции радиоактивных отходов.

Целью работы было исследование изменений составляющих порового пространства (объемов открытых поровых каналов и закрытых пор) при спекании пористого объекта, сформированного из наноразмерного порошка магний-алюминиевой шпинели методом холодного осевого прессования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использовали наноразмерный порошок магний-алюминиевой шпинели, полученный методом совместного осаждения гидроксидов магния и алюминия из смеси водных растворов их азотнокислых солей гидроксидом аммония при использовании обратного порядка смешения реагентов с последующим синтезом при температуре 500 °C в течение 0,5 ч. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) порошка составляет (5 ± 1) нм [10]. Пористые порошковые объекты в форме таблеток диаметром 15 мм и высотой 5 мм готовили из порошка при комнатной температуре методом осевого прессования на гидравлическом прессе. Термообработку пористых объектов проводили в течение 1 ч при 700, 900 и 1100 °C на воздухе в печи СУОЛ-0,25.1/12-М1 и при 1300, 1500 и 1700 °C в вакууме в печи СШВЭ 1.2,5/25ИЗ [11].

Объемы совокупностей поровых каналов близких диаметров в порошке и термообработанных пористых объектах магний-алюминиевой шпинели определяли по удалению воды из них при её испарении согласно методике [12].

За истинную плотность магний-алюминиевой шпинели приняли рентгеновскую, рассчитанную по параметрам кристаллической решетки, и равную $3,58 \text{ г/см}^3$ [11]. Методом водной пикнометрии определяли пикнометрическую плотность порошка магний-алюминиевой шпинели и термообработанных пористых объектов из него для последующего расчета объема закрытых пор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При проведении исследований изучали наноразмерный порошок магний-алюминиевой шпинели и пористые порошковые объекты, термообработанные при температурах 700...1700 °С. Согласно методике [12] порошок и пористые объекты помещали в лоток, откачивали на вакуум и пропитывали дистиллированной водой. Зависимости масс систем «термообработанный пористый объект из порошка магний-алюминиевой шпинели–вода» от времени получены в течение их сушки при постоянной температуре (39 ± 3) °С. Зависимость массы системы «пористый объект из порошка магний-алюминиевой шпинели, термообработанный при 700 °С–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 ($m_1 - m_2$), ($m_2 - m_3$) и ($m_3 - m_4$) численно равны объемам больших, средних и малых поровых каналов соответственно. Масса системы на четвертом участке (m_4) равна массе твердой фазы. Объемы поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы для остальных систем были определены с использованием аналогичных зависимостей масс этих систем от времени.

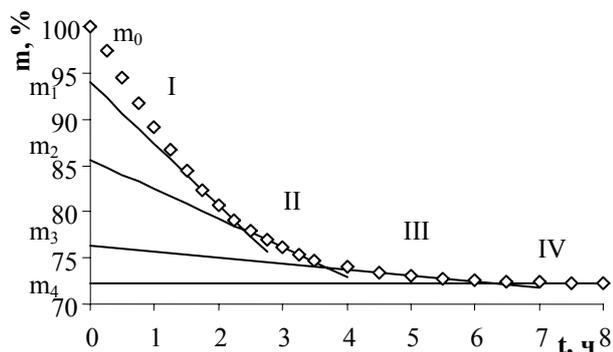


Рис. 1. Зависимость массы системы «пористый объект из порошка магний-алюминиевой шпинели, термообработанный при 700 °С – вода» от времени сушки при температуре (39 ± 3) °С; m_0 – начальная масса системы; m_4 – масса твердой фазы с закрытыми порами; ($m_1 - m_2$), ($m_2 - m_3$) и ($m_3 - m_4$) – разности масс, численно равные объемам больших, средних и малых поровых каналов; I, II, III и IV – 1-й, 2-й, 3-й и 4-й участки соответственно

Объем порошка магний-алюминиевой шпинели и каждого из термообработанных пористых объектов представляет собой сумму объемов твердой фазы, всех совокупностей их поровых каналов и закрытых пор. В результате спекания изменяются объемы поровых каналов, закрытых пор и суммарный объем образца. Но объем твердой фазы без закрытых пор не меняется, так как масса остается постоянной. Рассмотрим в порошке и в каждом из термообработанных при разных температурах образцов равные массы, а значит, и равные объемы

твердой фазы, чтобы получить возможность сравнения суммарных объемов образцов и объемов, имеющих в них совокупностей поровых каналов и закрытых пор. Для порошка и каждого из термообработанных пористых объектов возьмем объем твердой фазы равный $0,948 \text{ см}^3$. При этом суммарный объем пористого объекта, термообработанного при 1700 °С, равен 1 см^3 . Все остальные пористые объекты и порошок имеют больший суммарный объем. Значения объемов поровых каналов, закрытых пор, твердой фазы и суммарные объемы порошка магний-алюминиевой шпинели и термообработанных пористых объектов из него приведены на рис. 2.

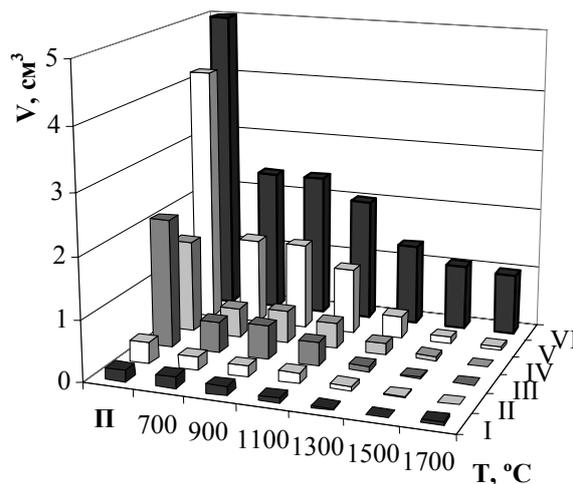


Рис. 2. Зависимость объемов поровых каналов и закрытых пор в наноразмерном порошке магний-алюминиевой шпинели и в пористых объектах из него от температуры термообработки (выдержка 1 ч). I – закрытые поры; II – малые, III – средние и IV – большие поровые каналы; V – все каналы и закрытые поры; VI – суммарный объем (объемы твердой фазы, всех поровых каналов и закрытых пор). II – порошок магний-алюминиевой шпинели. Объем твердой фазы постоянен и равен $0,948 \text{ см}^3$ (на рис. не приведен)

Наноразмерный порошок магний-алюминиевой шпинели (см. рис. 2, II) с суммарным объемом $5,151 \text{ см}^3$ содержит $0,948 \text{ см}^3$ твердой фазы и $4,203 \text{ см}^3$ порового пространства. Поровое пространство состоит из $1,53 \text{ см}^3$ больших поровых каналов между агрегатами; $2,121 \text{ см}^3$ средних поровых каналов между агрегатами внутри агрегатов; $0,361 \text{ см}^3$ малых поровых каналов между «первичными частицами» внутри агрегатов и $0,191 \text{ см}^3$ закрытых пор. С учетом данных по истинной [11] и пикнометрической плотности порошка шпинели кажущаяся плотность первичных частиц, агрегатов и агрегатов составляет $2,98$; $2,26$ и $0,94 \text{ г/см}^3$, а пористость – $16,7$; $36,8$ и $73,8$ соответственно. Наименьшую плотность и поэтому наибольшую пористость имеют агрегаты.

В результате прессования суммарный объем пористого объекта из порошка магний-алюминиевой шпинели (см. рис. 2, 700 °С) сократился в 2,18 раза (до $2,356 \text{ см}^3$) по сравнению с порошком. При этом

значительно (в 2,98 раза) снизился объем порового пространства (до 1,408 см³). Объем твердой фазы не изменился. Объем больших поровых каналов между агломератами сократился в 3,17 раза (до 0,482 см³), средних - между агрегатами - в 4,11 раза (до 0,515 см³), а малых - между «первичными частицами» - в 1,67 раза (0,216 см³). Объем закрытых пор не изменился. Таким образом, в результате прессования суммарный объем сократился за счет уменьшения объема порового пространства. При этом наибольший вклад в уменьшение порового пространства внесло сокращение объема средних поровых каналов между агрегатами в агломератах.

С возрастанием температуры термообработки от 700 до 900 °С суммарный объем пористого объекта практически не изменяется. Однако объем закрытых пор и малых поровых каналов уменьшается до 0,148 (в 1,3 раза) и 0,178 см³ (в 1,2 раза), а объем средних поровых каналов, наоборот, немного увеличился до 0,551 см³ (в 1,07 раза). При этом и объем больших поровых каналов, и объем всего порового пространства практически не изменились. Это указывает на то, что часть закрытых пор открылась.

С возрастанием температуры термообработки от 900 до 1300 °С (см. рис. 2) суммарный объем пористого объекта, объемы всего порового пространства, закрытых пор, малых, средних и больших поровых каналов уменьшаются до 1,32 (в 1,78 раза), 0,372 (в 3,77 раза), 0,023 (в 6,43 раза), 0,071 (в 2,51 раза), 0,094 (в 5,86 раза) и 0,185 см³ (в 2,86 раза) соответственно. В уменьшение объема порового пространства наиболее существенный вклад внесло именно сокращение объема средних поровых каналов. Менее существенный вклад дало уменьшение объема закрытых пор, малых и больших поровых каналов.

Дальнейшее повышение температуры до 1500 °С приводит к сокращению суммарного объема пористого объекта, объемов всего порового пространства, закрытых пор, малых, средних и больших поровых каналов до 1,059 (еще в 1,25 раза), 0,111 (еще в 3,32 раза), 0,002 (еще в 1,15 раза), 0,015 (еще в 4,7 раза), 0,023 (еще в 4,09 раза) и 0,072 см³ (еще в 2,57 раза) соответственно. При достижении температуры термообработки 1700 °С (см. рис. 2) суммарный объем пористого объекта и объем порового пространства уменьшаются до 1 и 0,052 см³ соответственно. Поровое пространство представлено только закрытыми порами, и их объем равен 0,052 см³. Это указывает на то, что в интервале температур 1500...1700 °С происходит переход больших, средних и малых поровых каналов в закрытые поры. Погрешность измерений объемов поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы составила 0,005...0,01 см³.

Установлено [11], что спекание пористых объектов из порошка магний-алюминиевой шпинели происходит интенсивно в интервале температур 1100...1500 °С, менее активно - при 1500...1700 °С. Энергии активации спекания равны (37,9 ± 0,6) и (9,4 ± 0,6) кДж/моль соответственно. В интервале температур 1100...1700 °С происходит интенсивный

рост размера зерен (энергия активации (83,1 ± 1,5) кДж/моль).

Построены зависимости Аррениуса (рис. 3) для суммарного объема, больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор для выяснения степени влияния на спекание перечисленных структурных составляющих порового пространства пористого объекта. На зависимости логарифма суммарного объема от обратной температуры имеется два линейных участка, которые соответствуют интервалам температур интенсивного (прямая 1) и менее интенсивного (прямая 2) спекания. Значения энергий активации уменьшения суммарного объема пористого объекта совпадают со значениями энергий активации спекания.

В интервале температур интенсивного спекания энергии активации уменьшения объемов структурных составляющих порового пространства (см. рис. 3) увеличиваются с уменьшением их диаметров. Для больших (прямая 3), средних (прямая 4) и малых (прямая 5) поровых каналов и закрытых пор (прямая 6) их значения составляют (108 ± 19), (161 ± 30), (183 ± 34) и (291 ± 67) кДж/моль соответственно. Энергия активации (прямая 7) уменьшения объема порового пространства (суммарного объема больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор) составляет (141 ± 10) кДж/моль. Эти величины существенно превосходят энергию активации роста зерен (83,1 ± 1,5) кДж/моль [11].

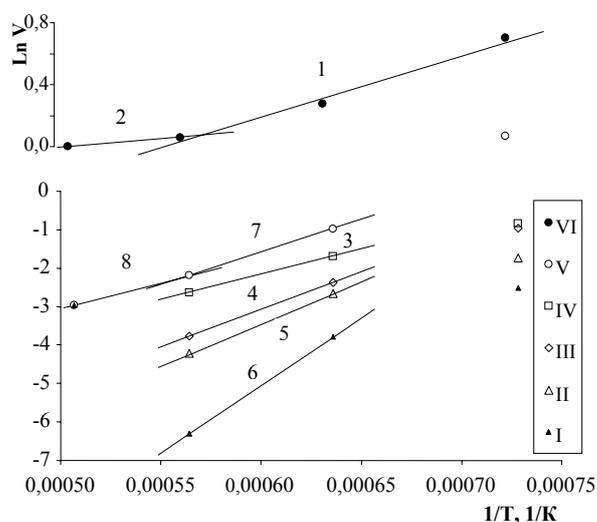


Рис. 3. Зависимости Аррениуса для суммарного объема, объемов больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор в пористых объектах. 1 - 8 - прямые. Обозначения те же, что и на рис. 2

В интервале температур менее интенсивного спекания не представляется возможным определить энергии активации каждой совокупности поровых каналов и закрытых пор из-за того, что происходит переход малых, средних и больших поровых каналов в закрытые поры (см. рис. 2, 1500...1700 °С). Однако имеется возможность определения энергии активации уменьшения объема порового пространства (см. рис. 3, прямая 8), которая составляет

(110±14) кДж/моль. Эта величина больше энергии активации роста зерен ((83,1 ± 1,5) кДж/моль) [11].

ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология порошка магний-алюминиевой шпинели была исследована нами ранее методом просвечивающей электронной микроскопии [10]. Основная часть порошка представлена большими агломератами сферической формы с размерами 1,2...2 мкм, меньшая часть – агломератами средних размеров 300...700 нм как эллипсоидальной, так и неправильной формы. Агломераты состоят из агрегатов с размерами 100...150 нм. Агрегаты образованы «первичными частицами» неправильной формы с размерами 30...60 нм. Средний размер ОКР, рассчитанный по ширине рентгеновских линий на их полувысоте, равен (4±1) нм. Диаметры больших поровых каналов между агломератами равны 400...660 нм, средних между агрегатами – 35...50 нм и малых между первичными частицами – 10...20 нм.

Объем средних поровых каналов между агрегатами в агломератах в пористом объекте в результате прессования порошка существенно снизился (см. рис. 2, П и 700 °С) и составляет 0,515 см³/2,121 см³ = 0,243, т.е. 24,3 % от объема поровых каналов между агрегатами в агломератах порошка. Критерий степени разрушения агломератов при прессовании, введенный нами в работе [13] как величина отношения разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах в пористом объекте и в порошке к таковому объему в порошке, для порошка магний-алюминиевой шпинели равен 0,757. При прессовании разрушились 75,7 % агломератов.

Объем малых поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах в пористом объекте в результате прессования также снизился (см. рис. 2, П и 700 °С) и составляет 0,216 см³/0,361 см³ = 0,598, т.е. 59,8 % от объема поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах порошка. Критерий степени разрушения агрегатов для порошка магний-алюминиевой шпинели равен 0,302. Таким образом, 30,2 % агрегатов порошка разрушены при прессовании. Поскольку в результате прессования часть агломератов и агрегатов не была разрушена, то диаметры поровых каналов между агрегатами в уцелевших агломератах и между «первичными частицами» в уцелевших агрегатах остались прежними.

Таким образом, при использованных параметрах прессования пористых объектов наноразмерный порошок магний-алюминиевой шпинели является относительно «жестким». В пористом объекте большие поровые каналы расположены между уцелевшими агломератами и их фрагментами, средние – между агрегатами в уцелевших агломератах, а малые – между «первичными частицами» в уцелевших агрегатах. Закрытые поры сохранились в «первичных частицах».

Пористый объект, спрессованный из порошка шпинели, с суммарным объемом 2,356 см³ (см. рис. 2, 700 °С) представим в виде куба с величиной ребра равной 1,33 см. Рассчитаем количество боль-

ших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор на грани этого куба, используя значения их объемов и средних диаметров. Коэффициент извилистости каналов возьмем равным 1,57 [14]. Оценим величину поверхности больших поровых каналов в пористом объекте как внутреннюю поверхность большого порового канала, умноженную на их количество. Аналогично поступаем для средних и малых поровых каналов и закрытых пор. В результате получим, что грань условного куба содержит большие, средние и малые поровые каналы и закрытые поры в количестве 1,1·10⁸; 1,8·10¹⁰; 6,1·10¹⁰ и 1,4·10¹² шт., а их внутренняя поверхность в пористом объекте составляет 3,64; 48,5; 57,6 и 259 м² соответственно. В рассматриваемом ряду составляющих порового пространства от больших поровых каналов до закрытых пор как значения их внутренней поверхности, так и значения энергий активации уменьшения их объема расположены в порядке возрастания. Понятно, что при спекании составляющие порового пространства с большей внутренней поверхностью имеют большую энергию активации уменьшения объема.

В интервале температур (1100...1500 °С) интенсивного спекания объемы закрытых пор, малых, средних и больших поровых каналов уменьшаются от 0,081 до 0,002 см³ (в 40,5 раза), от 0,174 до 0,015 см³ (в 11,6 раза), от 0,383 до 0,023 см³ (в 16,6 раза) и от 0,43 до 0,072 см³ (в 5,97 раза) соответственно. Самое малое уменьшение объема наблюдается у больших поровых каналов. Если доля их объема в объеме порового пространства пористого объекта при 1100 °С составляла 0,43 см³/1,067 см³ · 100 % = 40,3 %, то при 1500 °С – 0,072 см³/0,111 см³ · 100 % = 64,9 %. Этот результат подтверждается значениями энергий активации уменьшения объема закрытых пор, малых, средних и больших поровых каналов.

Интересно отметить, что энергия активации уменьшения объема порового пространства может быть рассчитана с использованием энергии активации уменьшения объема больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор:

$$E_{ps} = \frac{v_b}{v_{ps}} \cdot E_b + \frac{v_m}{v_{ps}} \cdot E_m + \frac{v_s}{v_{ps}} \cdot E_s + \frac{v_c}{v_{ps}} \cdot E_c, \quad (1)$$

где E_{ps} , E_b , E_m , E_s и E_c – энергии активации уменьшения объема порового пространства, больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор соответственно; v_{ps} , v_b , v_m , v_s и v_c – объемы порового пространства, больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор соответственно.

Энергия активации уменьшения объема порового пространства определяется не только значениями энергий активации составляющих порового пространства спрессованного пористого объекта, но и долей объема каждого из них. Значение энергии активации уменьшения объема порового пространства (141 кДж/моль) в интервале температур интенсивного спекания, определенное из экспериментальных результатов (см. рис. 3), уверенно совпадает с рассчитанным по формуле (1)

(139 кДж/моль). Сокращение объема порового пространства в основном определяется уменьшением объема средних поровых каналов ввиду близости энергий активации уменьшения их объемов (141 ± 10) и (161 ± 30) кДж/моль соответственно).

В интервале температур (1500...1700 °С) менее активного спекания происходит дробление всех малых, средних и больших поровых каналов на фрагменты и формирование закрытых пор. При этом определяющую долю в объем вновь образовавшихся закрытых пор внесли большие поровые каналы (см. рис. 3). Этот факт подтверждается близостью значения энергии активации уменьшения объема порового пространства в интервале температур менее активного спекания ((110 ± 14) кДж/моль) к значению энергии активации уменьшения объема больших поровых каналов в интервале температур интенсивного спекания ((108 ± 19) кДж/моль). Если бы пористый объект не имел больших поровых каналов, то интервал температур менее активного спекания, вероятно бы, отсутствовал.

Переход малых, средних и больших поровых каналов в закрытые поры наглядно иллюстрируется данными электронной микроскопии [11]. Пористый объект из магний-алюминиевой шпинели, полученный термообработкой при 1700 °С, содержит только закрытые поры с диаметрами 2...3,5 и 0,8...1,2 мкм. Они в основном и сформировались при закрытии больших и средних поровых каналов. Закрытые поры, образовавшиеся из малых поровых каналов, и закрытые поры, имевшиеся в пористом объекте до закрытия поровых каналов, при данном увеличении обнаружить не удалось.

Многие авторы, изучающие спекание пористых объектов из агломерированных и слабо агломерированных порошков магний-алюминиевой шпинели [1-6], определяли зависимости относительной плотности от температуры термообработки и рассчитывали энергию активации спекания. При изучении структуры материалов основное внимание уделялось росту зерен. Исследованию порового пространства и поведению его составляющих (поровых каналов и закрытых пор) не уделялось должного внимания. В связи с этим данные по поведению составляющих порового пространства отсутствуют. Авторы этой статьи попытались хотя бы частично устранить это упущение.

ВЫВОДЫ

Установлено, что если в результате прессования разрушились 75,7 % агломератов и 30,2 % агрегатов порошка магний-алюминиевой шпинели, то «первичные частицы», по-видимому, не претерпели изменений, так как объем закрытых пор остался прежним. Поровые каналы в порошке магний-алюминиевой шпинели между агломератами, между агрегатами в агломератах, между «первичными частицами» в агрегатах и закрытые поры в «первичных частицах» в результате прессования становятся соответственно большими, средними и малыми поровыми каналами и закрытыми порами в пористом спрессованном объекте.

При возрастании температуры от 700 до 900 °С спекание пористого объекта не происходит, но часть закрытых пор стала открытыми.

В интервале температур интенсивного спекания (1100...1500 °С) уменьшение объема порового пространства (энергия активации (141 ± 10) кДж/моль) определяется уменьшением объема средних поровых каналов. В ряду составляющих порового пространства (большие, средние, малые каналы и закрытые поры) при уменьшении их диаметра энергии активации уменьшения объемов возрастают и равны (108 ± 19) , (161 ± 30) , (183 ± 34) и (291 ± 67) кДж/моль соответственно.

Энергия активации уменьшения объема порового пространства может быть рассчитана как сумма энергий активации уменьшения объема его составляющих (больших, средних, малых поровых каналов и закрытых пор), каждая из которых умножена на долю относительного объема соответствующей составляющей порового пространства.

Поровые каналы между агломератами в порошке как предшественники больших поровых каналов в пористом объекте, полученном прессованием порошка, существенным образом определяют уменьшение объема пористого объекта в интервале температур (1500...1700 °С) менее активного спекания. В пористом объекте большие, средние и малые поровые каналы дробятся на фрагменты и образуются новые закрытые поры. Энергия активации уменьшения объема порового пространства ((110 ± 14) кДж/моль) близка к энергии активации уменьшения объема больших поровых каналов, определенная в интервале температур интенсивного спекания.

Морфология порошка магний-алюминиевой шпинели и параметры прессования в значительной степени предопределяют изменение объема составляющих порового пространства при спекании пористого объекта. Для «жестких» порошков именно размеры агломератов определяют диаметры больших поровых каналов в пористом объекте, полученном прессованием. Наименьшую энергию активации уменьшения объема имеют большие поровые каналы. Это приводит к тому, что в интервале температур интенсивного спекания при уменьшении объема порового пространства доля их объема увеличивается, а остальных составляющих порового пространства уменьшается, с возрастанием температуры. В интервале температур менее активного спекания доля больших поровых каналов в поровом пространстве становится преобладающей. Присутствие больших поровых каналов определяет протяженность интервала температур менее активного спекания.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Wang, Z. Zhao. Transparent $MgAl_2O_4$ ceramic produced by spark plasma sintering // *Scripta Mat.* 2009, v.61, p. 193-196.
2. R. Ianos, R. Lazau. Combustion synthesis, characterization and sintering behavior of magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) powder // *Mat. Chem. Phys.* 2009, v. 115, p. 645-648.

3. K. Prabhakaran, D.S. Patil, R. Dayal et al. Synthesis of nanocrystalline of magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel powder by the ure-formaldehyde polymer gel combustion route // *Mat. Res. Bull.* 2009, v. 44, p. 613-618.
4. M.F. Zawrah. Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano Mg-Al spinel // *Mat. Sci. Eng.* 2004, v. A382, p. 362-370.
5. Li Ji-Guang, T. Ikegami, J-H. Lee et al. A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) powder // *Ceram. Intern.* 2001, v. 27, p. 481-489.
6. Li. Ji-Guang, T. Ikegami, J-H. Lee, T. Mory. Fabrication of Translucent Magnesium Aluminum Spinel Ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000, v. 83, № 11, p. 2866-2868.
7. F. Puig, J. Dies, J. Pablo, A. Martinez-Esparza. Spent fuel canister for geological repository: Inner material requirements and candidates evaluation // *J. Nucl. Mat.* 2008, v. 376, p. 181-191.
8. M. Walter, J. Somers, A. Fernandez et al. Structural investigation on an aged americium transmutation fuel // *J. Nucl. Mat.* 2007, v. 362, p. 343-349.
9. N. Nitani, K. Kuramoto, Y. Nakano et al. Fuel performance evaluation of rock-like oxide fuels // *J. Nucl. Mat.* 2008, v. 376, p. 88-97.
10. S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev et al. Phase Evolution during Low-Temperature Synthesis of $MgAl_2O_4$ // *Inorg. Mat.* 2007, v. 43, № 4, с. 398-405.
11. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев и др. Спекание магний-алюминиевой шпинели – инертной матрицы для изоляции высокоактивных отходов // *Проблеми безпеки атомн. станцій і Чорноб.* 2008, в. 10, с. 85-89.
12. С.В. Габелков, В.В. Макаренко, А.Г. Миронова и др. Определение объема поровых каналов пористых материалов по удалению из них воды при испарении // *Огнеупоры и техн. керамика*, 2006, № 12, с. 41-47.
13. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко. Эволюция структурной организации наноразмерного порошка оксида циркония при размоле и прессовании // *ФТВД*. 2008, т. 18, № 2, 98-110.
14. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко. Эволюция структурной организации ксерогеля при получении наноразмерного порошка оксида циркония // *Наносистемы, наномат., нанотехн.* 2008, т. 6, в. 4, с. 1315-1330.

Статья поступила в редакцию 28.09.2009 г.

ЗМІНЮВАННЯ СКЛАДОВИХ ПОРОВОГО ПРОСТОРУ ПРИ СПІКАННІ МАГНІЙ-АЛЮМІНІЄВОЇ ШПІНЕЛІ

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

Розглянуто змінювання об'ємів складових порового простору (великих, середніх, малих порових каналів і закритих пор) спресованого пористого об'єкта з нанорозмірного порошку магній-алюмінієвої шпинелі при спіканні. Визначено енергії активації зменшення їх об'ємів. В інтервалі температур інтенсивного спікання (1100...1500 °С) зменшення об'єму порового простору визначається зменшенням об'єму середніх порових каналів. В інтервалі температур менш активного спікання (1500...1700 °С) великі, середні та малі порові канали подрібнюються на фрагменти та утворюються нові закриті пори. Зменшення об'єму порового простору визначається зменшенням об'єму великих порових каналів. Вивчено вплив морфології «жорсткого» порошку на змінювання об'ємів складових порового простору при спіканні пористого об'єкта.

CHANGE OF PORE SPACE COMPONENTS AT SINTERING OF MAGNESIUM - ALUMINIUM SPINEL

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

Volume changes of pore space components (big, middle, small pore channels and closed pores) of pressed porous body from nanosized magnesium-aluminium spinel powder at sintering are investigated. Activation energies of their volumes reduction are determined. In temperatures interval of intensive sintering (1100...1500°C) reduction of pore space volume is determined by reduction of volume of middle pore channels. In temperatures interval of less active sintering (1500...1700 °C) big, middle and small pore channels are divided into fragments and new closed pores are formed. Reduction of pore space volume is determined by reduction of volume of big pore channels. Influence of morphology of "rigid" powder on changes of volumes of pore spaces components at sintering of porous body was investigated.