

PACS: 61.43.Gt, 61.43.Er

С.В. Габелков<sup>1</sup>, Р.В. Тарасов<sup>2</sup>, А.Г. Миронова<sup>2</sup>, А.П. Крышталь<sup>3</sup>

## ПОВЕДЕНИЕ ПОРОВЫХ КАНАЛОВ И ЗАКРЫТЫХ ПОР ПРИ СПЕКАНИИ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ АМОРФНОГО ПОРОШКА

<sup>1</sup>Государственный научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности  
ул. В. Стуса, 35/37, г. Киев, 03145, Украина

<sup>2</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

<sup>3</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

Статья поступила в редакцию 24 декабря 2010 года

*Исследовано поведение поровых каналов и закрытых пор при спекании на воздухе или в вакууме тетрагонального оксида циркония, сформированного из аморфных порошков. Определены энергии активации уменьшения объемов больших (70–85 нм), средних (50–65 нм) и малых (15–25 нм) поровых каналов, а также закрытых пор (15–20 нм) в интервалах температур менее активного (800–950 °С) и интенсивного (900–1150 °С) спекания. Установлено, что уменьшение объема образцов в интервале температур менее активного спекания определяется сокращением объема малых поровых каналов и закрытых пор, а в интервале интенсивного спекания – объемов всех составляющих порового пространства в равной мере. Подтверждено, что температура спекания до высокой относительной плотности и закрытой пористости определяется диаметром наибольших поровых каналов.*

**Ключевые слова:** аморфный, гидроксиды циркония и иттрия, закрытые поры, наноразмерный порошок, оксид циркония, поровые каналы, пористость, поровое пространство, спекание, спрессованный образец

### Введение

Высокие физико-химические свойства керамических материалов на основе оксида циркония обусловили их широкое применение при производстве изделий конструкционного и функционального назначения [1–6]. Ввиду того, что движущей силой спекания является уменьшение избытка площади свободной поверхности частиц [7], параметры спекания изделий, сформированных из порошков, существенным образом зависят не столько от общей пористости, сколько от количества, диаметров, извилистости, формы и других характеристик всех совокупностей поровых каналов и закрытых пор. Использование на-

норазмерных порошков при получении исходных заготовок для последующего спекания изделий является одним из путей повышения свойств керамических материалов, а также позволяет снизить энергозатраты благодаря их способности к спеканию при более низких температурах. На начальных стадиях получения наноразмерные порошки оксида циркония аморфны с присущей им повышенной реакционной активностью. Однако реализовать способность к спеканию и реакционную активность не удается в полной мере, поскольку их склонность к агломерации возрастает с уменьшением размера частиц.

Наноразмерные порошки довольно часто имеют несколько уровней организации: например, агломераты состоят из агрегатов, которые, в свою очередь, состоят из «первичных частиц» [8]. В связи с этим в порошке имеются несколько совокупностей поровых каналов: например, поровые каналы между «первичными частицами», между агрегатами и между агломератами. Морфология агломерированных порошков зависит как от метода их получения, так и от параметров процесса. В результате размолла порошков и прессования из них заготовок часть агломератов и агрегатов разрушается [9]. При этом пористая структура существенно изменяется. Таким образом, характеристики поровых каналов и закрытых пор зависят от всей предыстории получения заготовок. Важно определить влияние параметров порового пространства как совокупности открытых поровых каналов и закрытых пор, диаметры, форма, количество и другие характеристики которых оказывают существенное влияние на спекание керамического материала и в конечном итоге на его свойства.

Цель работы – исследование поведения открытых поровых каналов и закрытых пор как составляющих порового пространства при спекании образцов из тетрагонального оксида циркония, сформированных из аморфных наноразмерных порошков.

### Методика эксперимента

Образцы тетрагонального твердого раствора оксида циркония изготовлены из наноразмерного порошка аморфных гидроксидов циркония и иттрия по способу [10]. Осадок гидроксидов получен совместным осаждением 25%-ым гидроксидом аммония из смеси 1 М водных растворов нитратов циркония и иттрия при обратном порядке смешения реагентов. Нитрат иттрия готовили обработкой азотной кислотой оксида иттрия, а нитрат циркония – обработкой гидроксида циркония, полученного гидролизом сульфата циркония. Осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой (или последовательно дистиллированной водой и этиловым спиртом). Осадок сушили при температуре 30–40°C в течение 20–25 h до образования ксерогеля. Наноразмерный порошок гидроксидов получали размоллом ксерогеля в шаровой мельнице в течение 10 h при отношении массы ксерогеля к массе стальных шаров 1:10.

Образцы в форме таблеток диаметром 14.5 mm и высотой 2.5 mm готовили на гидравлическом прессе методом одноосного холодного прессования при давлении 256 МПа. Предварительно их термообработывали при 350°C в

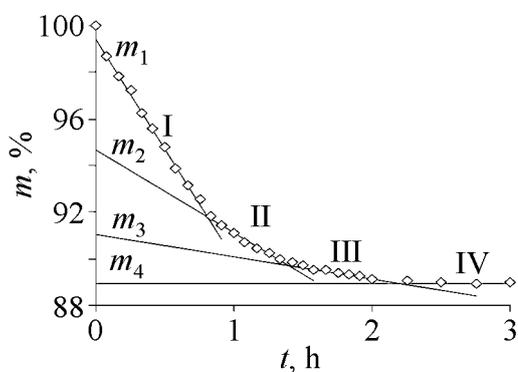
течение 2 h на воздухе в печи СУОЛ-0.25.1/12-М1 или в вакууме в печи СШВЭ 1.2,5/25ИЗ. Скорости подъема и снижения температуры были равны и для указанных режимов составляли соответственно 1 или 2°C/min. Окончательная термообработка на воздухе (или в вакууме) проходила в течение 1 h при постоянной температуре от 600 до 1150°C. Поднимали и снижали температуру со скоростью 4°C/min. Нитраты брали в соотношении, позволяющем получить тетрагональный твердый раствор оксида циркония с 3.6 mass% оксида иттрия.

Объемы совокупностей поровых каналов в образцах оксида циркония определяли по удалению воды из них при ее испарении по методике [11]. За теоретическую плотность тетрагонального оксида циркония принимали рентгеновскую, рассчитанную по параметрам кристаллической решетки [6]. Методом водной пикнометрии определяли пикнометрическую плотность термообработанных образцов из оксида циркония для последующего расчета объема закрытых пор.

Микроструктуру образцов оксида циркония исследовали на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-840. На поверхность скола термообработанных образцов путем термического испарения в вакууме наносили тонкий слой хрома для стока электронов.

### Экспериментальные результаты

Термообработанные образцы из тетрагонального оксида циркония помещали в лоток, откачивали воздух и пропитывали дистиллированной водой.



**Рис. 1.** Зависимость массы системы «образец из оксида циркония, термообработанный при 800°C,–вода» от времени сушки (температура  $40 \pm 3^\circ\text{C}$ , промывка осадка водой, термообработка на воздухе);  $m_1$  – 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 – линейные участки

Зависимость массы системы «образец из оксида циркония, спеченный при 800°C,–вода» от времени приведена на рис. 1 (промывка осадка водой, термообработка на воздухе). Масса системы с течением времени убывает и через 2.25 h 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 соответственно больших, средних и малых поровых каналов. 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.

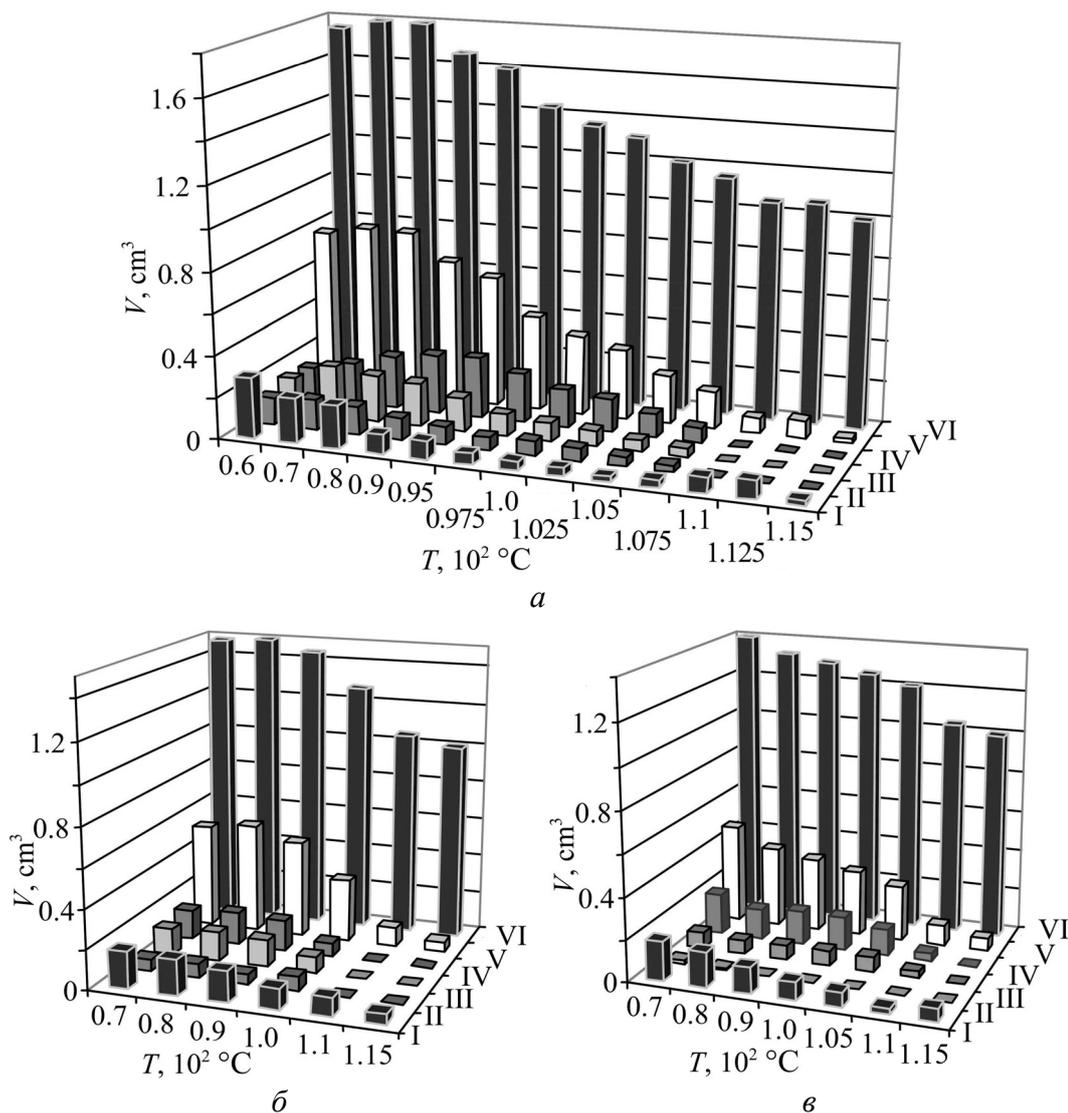
Для возможности сравнения суммарных объемов образцов, термообработанных при разных температурах, и объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов и закрытых пор рассматриваем в каждом из них равные массы, а значит, и равные объемы твердой фазы. Для каждого из термообработанных образцов (промывка осадка водой, термообработка на воздухе) возьмем объем твердой фазы, равный  $0.977 \text{ см}^3$ . При этом суммарный объем образца, спеченного при  $1150^\circ\text{C}$ , равен  $1 \text{ см}^3$ . Зависимости объемов поровых каналов, закрытых пор, твердой фазы и суммарных объемов образцов из тетрагонального оксида циркония от температуры термообработки приведены на рис. 2. Абсолютная погрешность определения объемов, отнормированная к  $1 \text{ см}^3$  суммарного объема образца, составляет  $0.005\text{--}0.01 \text{ см}^3$ .

Образец из оксида циркония, полученный из осадка, промытого водой, и термообработанный на воздухе при  $600^\circ\text{C}$  (рис. 2,а), имеет суммарный объем  $1.757 \text{ см}^3$ , представленный  $0.977 \text{ см}^3$  твердой фазы и  $0.780 \text{ см}^3$  порового пространства. Последнее состоит из  $0.151 \text{ см}^3$  больших,  $0.204 \text{ см}^3$  средних и  $0.132 \text{ см}^3$  малых поровых каналов, а также  $0.293 \text{ см}^3$  закрытых пор. С возрастанием температуры термообработки от  $600$  до  $800^\circ\text{C}$  суммарный объем образца, порового пространства, средних и малых поровых каналов не изменяется. Однако объем закрытых пор уменьшается до  $0.207 \text{ см}^3$ , а объем больших поровых каналов, наоборот, увеличивается до  $0.253 \text{ см}^3$ . Это свидетельствует о том, что часть закрытых пор открылась.

С возрастанием температуры термообработки от  $800$  до  $950^\circ\text{C}$  (рис. 2,а) суммарный объем образца, объемы порового пространства, средних и малых поровых каналов и закрытых пор уменьшаются соответственно до  $1.607 \text{ см}^3$  (в 1.12 раза),  $0.63 \text{ см}^3$  (1.3),  $0.161 \text{ см}^3$  (1.38),  $0.087 \text{ см}^3$  (1.56) и  $0.086 \text{ см}^3$  (в 2.38 раза). Объем порового пространства наиболее существенно сокращается за счет уменьшения объема закрытых пор и малых поровых каналов. Объем больших поровых каналов несколько (до  $0.294 \text{ см}^3$ ) увеличивается.

С повышением температуры термообработки от  $950$  до  $1050^\circ\text{C}$  (рис. 2,а) суммарный объем образца, объемы порового пространства, больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор значительно уменьшаются – соответственно до  $1.211 \text{ см}^3$  (в 1.33 раза),  $0.234 \text{ см}^3$  (2.69),  $0.112 \text{ см}^3$  (2.63),  $0.054 \text{ см}^3$  (2.98),  $0.044 \text{ см}^3$  (1.98) и  $0.024 \text{ см}^3$  (в 3.67 раза). Поровое пространство сокращается за счет уменьшения объема всех его составляющих.

Дальнейшее повышение температуры до  $1100^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению суммарного объема образца до  $1.053 \text{ см}^3$  (еще в 1.15 раза), а объема порового пространства – до  $0.076 \text{ см}^3$  (еще в 3.08 раза). Объемы больших, средних и малых поровых каналов уменьшаются до нуля, а объем закрытых пор увеличивается до  $0.076 \text{ см}^3$  (в 3.17 раза). В этом интервале температур происходит постепенный переход больших, средних и малых поровых каналов в закрытые поры.



**Рис. 2.** Зависимости объемов поровых каналов и закрытых пор в образцах из оксида циркония от температуры окончательной термообработки (выдержка 1 h): I – закрытые поры; II – открытые малые, III – средние и IV – большие поровые каналы; V – поровое пространство; VI – суммарный объем (объемы твердой фазы и порового пространства). Объемы твердой фазы постоянны и равны  $0.977 \text{ cm}^3$  (a);  $0.95 \text{ cm}^3$  (б) и  $0.94 \text{ cm}^3$  (в) (на рис. не приведены). Промывка осадка: a, в – дистиллированной водой, б – водой и этиловым спиртом; предварительная и окончательная термообработки: a, б – на воздухе, в – в вакууме

В интервале температур  $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$  (рис. 2,а) происходит дальнейшее уменьшение суммарного объема образца и объема порового пространства, представленного только закрытыми порами.

Образец из оксида циркония (рис. 2,б), полученный из осадка, промытого водой и этиловым спиртом, и термообработанный на воздухе при  $700^\circ\text{C}$ , имеет суммарном объем  $1.483 \text{ cm}^3$ , который представлен  $0.95 \text{ cm}^3$  твердой фазы и  $0.533 \text{ cm}^3$  порового пространства. Последнее состоит из  $0.15 \text{ cm}^3$

больших,  $0.135 \text{ cm}^3$  средних и  $0.061 \text{ cm}^3$  малых поровых каналов, а также  $0.187 \text{ cm}^3$  закрытых пор. Все перечисленные объемы меньше, чем таковые у образца, полученного из осадка, промытого только водой (рис. 2,а).

С возрастанием температуры термообработки от  $700$  до  $800^\circ\text{C}$  (рис. 2,б) суммарный объем образца, объемы порового пространства и малых поровых каналов не изменяются. Но объем закрытых пор уменьшается до  $0.179 \text{ cm}^3$ , а объем больших и средних поровых каналов, наоборот, увеличивается до  $0.169$  и  $0.146 \text{ cm}^3$  соответственно. Это свидетельствует о том, что, как и для промытого водой осадка, часть закрытых пор открылась.

С возрастанием температуры термообработки от  $800$  до  $950^\circ\text{C}$  (рис. 2,а) суммарный объем образца, объемы порового пространства, больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор уменьшаются соответственно до  $1.446 \text{ cm}^3$  (в 1.05 раза),  $0.497 \text{ cm}^3$  (1.13),  $0.155 \text{ cm}^3$  (1.09),  $0.136 \text{ cm}^3$  (1.07),  $0.062 \text{ cm}^3$  (1.11) и  $0.156 \text{ cm}^3$  (в 1.15 раза). Объем порового пространства наиболее существенно сократился за счет уменьшения объема закрытых пор и малых поровых каналов.

С возрастанием температуры термообработки от  $900$  до  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 2,б) суммарный объем образца, объемы порового пространства, больших и средних поровых каналов и закрытых пор значительно уменьшаются – соответственно до  $1.272 \text{ cm}^3$  (в 1.14 раза),  $0.322 \text{ cm}^3$  (1.54),  $0.068 \text{ cm}^3$  (2.28),  $0.081 \text{ cm}^3$  (1.68) и  $0.104 \text{ cm}^3$  (в 1.5 раза). Уменьшение объема малых поровых каналов зафиксировать не удалось ( $0.069 \text{ cm}^3$ ). Поровое пространство сократилось за счет уменьшения объема почти всех его составляющих.

Повышение температуры до  $1100^\circ\text{C}$  приводит к сокращению суммарного объема образца до  $1.044 \text{ cm}^3$  (еще в 1.22 раза), а объема порового пространства – до  $0.094 \text{ cm}^3$  (еще в 3.43 раза). Объемы больших, средних и малых поровых каналов равны нулю, а объем закрытых пор немного уменьшается – до  $0.094 \text{ cm}^3$  (в 1.11 раза). В этом интервале температур большие, средние и малые поровые каналы постепенно переходят в закрытые поры.

В интервале температур  $1100$ – $1150^\circ\text{C}$  (рис. 2,б) происходит дальнейшее уменьшение суммарного объема образца до  $1 \text{ cm}^3$  и объема порового пространства до  $0.05 \text{ cm}^3$ , которое представлено только закрытыми порами.

Образец из оксида циркония, полученный из осадка, промытого водой, и термообработанный в вакууме при  $700^\circ\text{C}$  (рис. 2,в), имеет суммарный объем  $1.419 \text{ cm}^3$ , представленный  $0.94 \text{ cm}^3$  твердой фазы и  $0.479 \text{ cm}^3$  порового пространства. Последнее состоит из  $0.197 \text{ cm}^3$  больших,  $0.076 \text{ cm}^3$  средних и  $0.017 \text{ cm}^3$  малых поровых каналов, а также  $0.189 \text{ cm}^3$  закрытых пор. Все перечисленные объемы (кроме объема больших поровых каналов) меньше, чем таковые у термообработанных на воздухе образцов, полученных из осадка, промытого как водой (рис. 2,а), так и водой и этиловым спиртом (рис. 2,б).

С возрастанием температуры термообработки от  $700$  до  $1050^\circ\text{C}$  (рис. 2,в) суммарный объем образца, объемы порового пространства и закрытых пор

уменьшаются соответственно до  $1.21 \text{ см}^3$  (в 1.17 раза),  $0.27 \text{ см}^3$  (1.77) и  $0.072 \text{ см}^3$  (в 2.63 раза). Объем малых поровых каналов уменьшается до нуля уже при  $800^\circ\text{C}$ , а больших и средних поровых каналов не изменяется. Объем порового пространства сокращается за счет уменьшения объема закрытых пор и исчезновения малых поровых каналов.

С повышением температуры термообработки от  $1050$  до  $1100^\circ\text{C}$  (рис. 2,в) суммарный объем образца, объемы порового пространства, больших и средних поровых каналов и закрытых пор значительно уменьшаются – соответственно до  $1.039 \text{ см}^3$  (в 1.16 раза),  $0.099 \text{ см}^3$  (2.73),  $0.038 \text{ см}^3$  (3.37),  $0.031 \text{ см}^3$  (2.26) и  $0.029 \text{ см}^3$  (в 2.48 раза). Поровое пространство сокращается за счет существенного уменьшения объема всех его составляющих.

В интервале температур  $1100$ – $1150^\circ\text{C}$  (рис. 2,в) происходит дальнейшее уменьшение суммарного объема образца (до  $1 \text{ см}^3$ ) и объема порового пространства (до  $0.05 \text{ см}^3$ ), представленного только закрытыми порами.

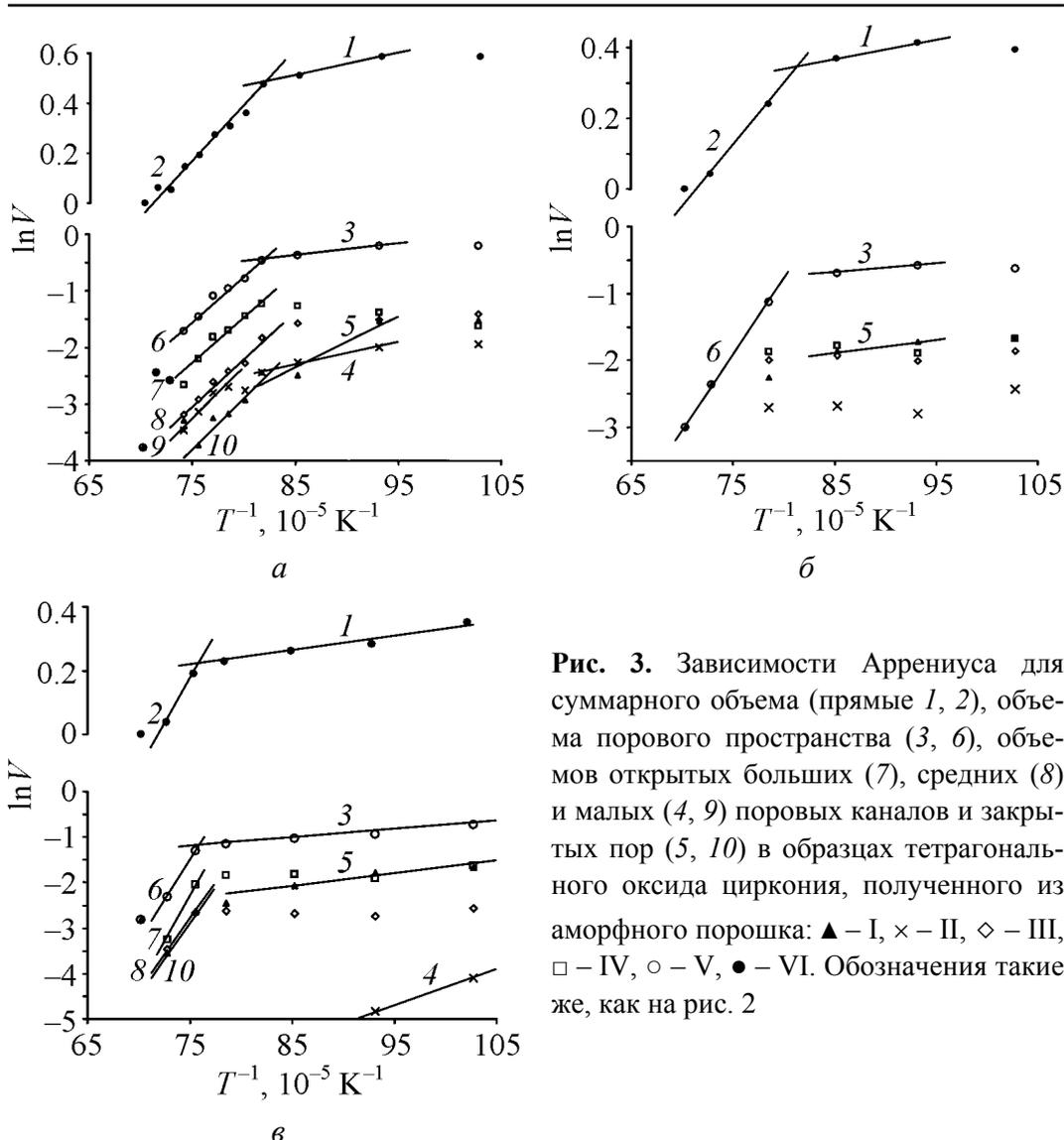
Для выяснения степени влияния закрытых пор, больших, средних и малых поровых каналов на спекание построены зависимости Аррениуса (рис. 3,а) для суммарного объема и перечисленных составляющих порового пространства образца, полученного из аморфного порошка (промывка осадка водой, термообработка на воздухе). Зависимость для суммарного объема имеет два линейных участка, которые соответствуют интервалам температур интенсивного ( $950$ – $1150^\circ\text{C}$ , прямая 2) и менее активного ( $800$ – $950^\circ\text{C}$ , прямая 1) спекания с энергией активации  $37.4 \pm 0.7$  и  $7.5 \pm 0.6 \text{ кДж/моль}$  соответственно.

В интервале температур менее активного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3,а, прямая 3), малых поровых каналов (4) и закрытых пор (5) составляют соответственно  $17.5 \pm 1.4$ ,  $33 \pm 10$  и  $75 \pm 17 \text{ кДж/моль}$ . Спекание в этом интервале температур происходит благодаря уменьшению объемов малых поровых каналов и закрытых пор.

В интервале температур интенсивного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3,а, прямая 6), больших (7), средних (8) и малых поровых каналов (9) и закрытых пор (10) составляют соответственно  $133 \pm 6$ ,  $133 \pm 10$ ,  $140 \pm 16$ ,  $150 \pm 60$  и  $150 \pm 50 \text{ кДж/моль}$ . Спекание происходит при равном вкладе всех составляющих порового пространства.

Для образцов, полученных из осадка, промытого водой и спиртом, зависимость для суммарного объема (рис. 3,б) тоже имеет два линейных участка, которые соответствуют интервалам температур интенсивного ( $1000$ – $1150^\circ\text{C}$ , прямая 2) и менее активного ( $800$ – $900^\circ\text{C}$ , прямая 1) спекания с энергией активации  $29.1 \pm 2.5$  и  $4.6 \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$  соответственно.

В интервале температур менее активного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3,б, прямая 3) и закрытых пор (прямая 5) составляют  $10.8 \pm 2.2$  и  $15.8 \pm 3.3 \text{ кДж/моль}$  соответственно. Спекание происходит благодаря уменьшению объемов закрытых пор.



**Рис. 3.** Зависимости Аррениуса для суммарного объема (прямые 1, 2), объема порового пространства (3, 6), объемов открытых больших (7), средних (8) и малых (4, 9) поровых каналов и закрытых пор (5, 10) в образцах тетрагонального оксида циркония, полученного из аморфного порошка:  $\blacktriangle$  – I,  $\times$  – II,  $\diamond$  – III,  $\square$  – IV,  $\circ$  – V,  $\bullet$  – VI. Обозначения такие же, как на рис. 2

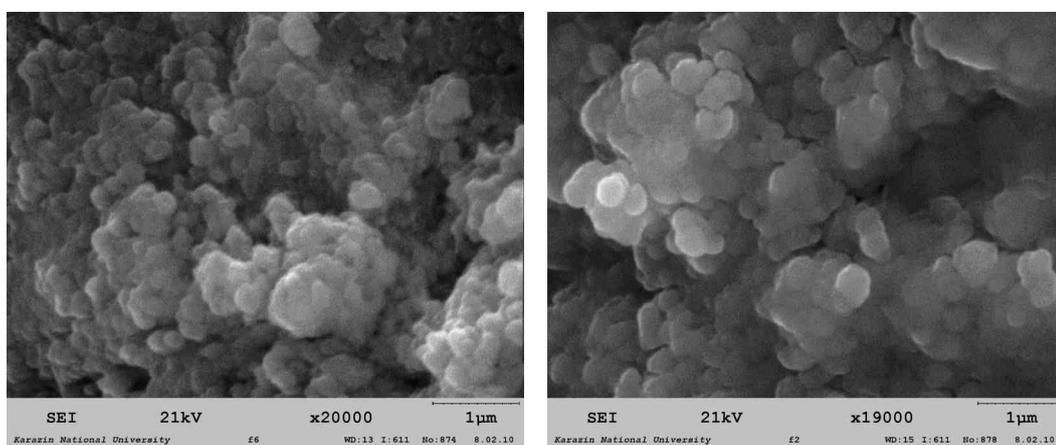
В интервале температур интенсивного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3,б, прямая 6) составляют  $188 \pm 21$  kJ/mol. Вклад составляющих порового пространства в этом интервале температур определить не удалось.

Для образцов, полученных из осадка, промытого водой, и термообработанного в вакууме, зависимость для суммарного объема (рис. 3,в) тоже имеет два линейных участка. Они соответствуют интервалам температур интенсивного ( $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$ , прямая 2) и менее активного ( $700\text{--}1050^\circ\text{C}$ , прямая 1) спекания с энергией активации  $46 \pm 18$  и  $4.0 \pm 0.3$  kJ/mol соответственно.

В интервале температур менее активного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3,в, прямая 3), малых поровых каналов (4) и закрытых пор (5) составляют  $15.0 \pm 1.1$ ,  $67 \pm 7.4$  и  $23.3 \pm 3.1$  kJ/mol соответственно. Спекание происходит благодаря уменьшению объемов малых поровых каналов и закрытых пор.

В интервале температур интенсивного спекания энергии активации уменьшения объема порового пространства (рис. 3, *в*, прямая *б*), больших (7) и средних (8) поровых каналов и закрытых пор (10) составляют соответственно  $295 \pm 131$ ,  $332 \pm 218$ ,  $244 \pm 228$  и  $266 \pm 245$  kJ/mol. Спекание происходит при равном вкладе почти всех составляющих порового пространства (кроме малых поровых каналов). Большие значения ошибок при определении энергий активации обусловлены малым количеством данных (по две точки) и узким ( $50^\circ\text{C}$ ) интервалом интенсивного спекания.

По данным электронной микроскопии, вся поверхность скола образца оксида циркония (рис. 4, *а*), полученного из осадка гидроксидов, промытого водой, и термообработанного на воздухе при  $600^\circ\text{C}$ , представлена овальными образованиями с размерами 210–240 nm. Иногда имеются образования с размерами 300–400 nm. Между ними находятся овальные поры размерами чаще всего 50–65 nm, значительно реже – 70–85 nm.



*а*

*б*

**Рис. 4.** Микрофотографии тетрагонального твердого раствора оксида циркония, полученного из осадка гидроксидов, промытого дистиллированной водой, и спекленного на воздухе в течение 1 h при  $600^\circ\text{C}$  (*а*) и  $1100^\circ\text{C}$  (*б*). Сканирующая электронная микроскопия, скол

Скол образца оксида циркония (рис. 4, *б*), термообработанного при  $1100^\circ\text{C}$  и имеющего ту же предысторию получения, представлен малыми овальными образованиями диаметром 220–240 nm, большими образованиями диаметром 400–550 nm и относительно ровными участками диаметром 1–2  $\mu\text{m}$ , которые занимают соответственно 25–35, 45–55 и 15–20% поверхности. Материал содержит овальные поры размером 50–75 nm. Количество пор на поверхности скола в 2.5–3 раза меньше, чем у образца, термообработанного при  $600^\circ\text{C}$  (рис. 4, *а*).

### Обсуждение

В работе [8] показано, что используемый нами порошок гидроксидов циркония и иттрия является наноразмерным и имеет три уровня структурной

организации: агломераты (0.5–1  $\mu\text{m}$ ), агрегаты (200–300 nm) и «первичные частицы» (не более 75 nm). Принимая во внимание структурную организацию порошка гидроксидов, можно однозначно заключить, что овальные образования на поверхности скола образца, термообработанного при 600°C (рис. 4,а), являются производными агрегатов исходного порошка гидроксидов. Разрушение образца прошло между этими производными. Образования с размерами 0.5–1  $\mu\text{m}$  отсутствуют. Это свидетельствует о том, что в результате прессования были разрушены все агломераты, а образования с размерами 300–400 nm являются производными их фрагментов. Поэтому большие (диаметром 70–85 nm) поровые каналы являются каналами между производными агрегатов во фрагментах агломератов порошка гидроксида, средние (диаметром 50–65 nm) – между производными агрегатов, а малые (диаметром 15–25 nm) – между «первичными частицами» в производных агрегатов. Закрытые поры, по всей видимости, имеют диаметр менее 15–20 nm. Относительно ровные участки диаметром 1–2  $\mu\text{m}$  на сколе образца, термообработанного при 1100°C (рис. 4,б), являются, по-видимому, областями, сформированными при спекании нескольких агрегатов и фрагментов агломератов.

В интервале температур от 600–700 до 800°C у образцов, прошедших предварительную термообработку на воздухе, наблюдается открытие части закрытых пор (рис. 2,а,б). Это вызвано расширением воздуха в закрытых порах при повышении температуры. Открытие части закрытых пор не наблюдается у образцов, прошедших предварительную термообработку в вакууме (рис. 2,в), так как они не содержат воздуха.

В интервале температур менее активного спекания (от 700–800 до 950–1050°C) уменьшение объема образца тетрагонального оксида циркония происходит за счет сокращения объема малых поровых каналов и закрытых пор, а в интервале температур интенсивного спекания (от 950–1050 до 1100°C) – за счет сокращения объема всех составляющих порового пространства независимо от предыстории получения образцов.

Промывка спиртом позволяет снизить прочность агломератов порошка гидроксидов [8] и при прессовании получить образцы с меньшим суммарным объемом, объемом порового пространства и его составляющих. Поэтому в интервале температур менее активного спекания энергии активации уменьшения суммарного объема, порового пространства и закрытых пор образца, полученного из осадка, промытого спиртом, меньше таковых у образца, полученного из осадка, промытого водой (рис. 3,б и а). Энергии активации сокращения суммарного объема, порового пространства и закрытых пор образца, термообработанного в вакууме, также имеют меньшие значения, чем таковые у образца, термообработанного на воздухе (рис. 3,в и а). В обоих случаях это вызвано меньшим объемом порового пространства и закрытых пор.

В интервале температур интенсивного спекания энергии активации уменьшения суммарного объема меньше, а объема порового пространства

больше у образца, полученного из осадка, промытого спиртом, чем у образца, полученного из осадка, промытого водой. Энергии активации больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор образца, полученного из осадка, промытого водой, имеют значения в интервале 133–150 kJ/mol. Таких данных для образца, полученного из осадка, промытого спиртом, получить не удалось по причине малого количества результатов. Энергии активации уменьшения суммарного объема, объема порового пространства и его составляющих образца, термообработанного в вакууме, определены с неудовлетворительной точностью из-за узкого (50°C) интервала температур интенсивного спекания и малого количества данных.

Близкие значения энергий активации больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор образца, полученного из осадка, промытого водой, обусловлены сдерживанием закрытыми порами процесса спекания по причине присутствия в них воздуха. Подобный эффект отмечался и в работе [12]. При спекании в вакууме (например, шпинели  $MgAl_2O_4$  [13]) энергия активации спекания закрытых пор имеет значительно бóльшие значения ( $297 \pm 67$  kJ/mol).

Спекание до закрытой пористости образцов тетрагонального оксида циркония проходит при температуре 1100°C (рис. 2) независимо от вида промывки осадка гидроксидов (водой или водой и спиртом) и условий термообработки (на воздухе или в вакууме). Это обусловлено тем, что диаметр (60–75 nm) больших поровых каналов определяется размерами производных агрегатов во фрагментах агломератов порошка гидроксидов. Ввиду того, что все образцы получены при одних и тех же параметрах совместного осаждения осадков, они имеют одни и те же диаметры больших поровых каналов. При диаметре больших поровых каналов 0.8–1  $\mu m$  [6] спекание образцов до закрытой пористости проходит при температуре 1400°C. При этом диаметры поровых каналов определяются размерами агломератов порошка оксида циркония и поровых каналов между ними. Полученные результаты подтверждают выводы авторов [7] о том, что температура спекания, при которой достигается высокая относительная плотность при закрытой пористости, определяется размерами агломератов и пор, а не размером индивидуальных частиц наноразмерных порошков оксида титана.

Авторы [1] при исследовании спекания образцов из наноразмерных порошков, полученных методом гидротермального синтеза, установили, что повышение плотности (уменьшение объема) происходит в интервалах температур менее активного (400–900°C) и интенсивного (950–1150°C) спекания. По данным ртутной порометрии, при повышении температуры от 400 до 700°C и до 1000°C средний диаметр поровых каналов увеличивается от 5–8 до 7–15 nm и до 15–25 nm соответственно. Тем самым показано, что уменьшение объема образца в интервале менее интенсивного спекания происходит за счет спекания поровых каналов диаметром 5–15 nm. Хотя агрегаты порошка и поровые каналы между ними [2] имеют диаметр 80–100 и 25–

30 nm соответственно, образец спекается до закрытой пористости только при 1150°C.

Образцы, спрессованные из порошков, полученных из газовой фазы [3], спекаются до закрытой пористости при температуре 1100°C. Закрытые поры имеют диаметр 10–70 nm (средний диаметр 60 nm). Образцы, спрессованные из порошков, полученных при совместном осаждении из раствора алкооксида циркония и нитрата иттрия в изопропиловом спирте [4,5], спекаются до закрытой пористости при температуре 1100°C. Закрытые поры имеют диаметр 10–25 nm.

### Выводы

Уменьшение объема образца тетрагонального оксида циркония, сформированного из аморфных наноразмерных порошков, с возрастанием температуры проходит в интервалах температур менее активного и интенсивного спекания. При термообработке на воздухе образцов, полученных из промытого дистиллированной водой осадка гидроксидов, в интервалах интенсивного (950–1150°C) спекания уменьшение объема образца определяется сокращением объема всех составляющих порового пространства: большими (70–85 nm), средними (50–65 nm) и малыми (15–25 nm) поровыми каналами и закрытыми порами (15–20 nm). Установлено сдерживание спекания закрытыми порами по причине наличия в них воздуха. В интервале температур 1075–1100°C большие, средние и малые поровые каналы перешли в закрытые поры. В интервале температур менее активного (800–950°C) спекания уменьшение объема образца и объема порового пространства определяется сокращением объема малых поровых каналов и закрытых пор. В интервале температур 600–800°C объемы образца и порового пространства не изменились, но часть закрытых пор открылась.

У образцов, полученных из промытого дистиллированной водой и этиловым спиртом осадка и термообработанных на воздухе, в интервале температур интенсивного (1000–1100°C) спекания все поровые каналы перешли в закрытые поры. Уменьшение объема образца и объема порового пространства в интервале менее активного спекания (800–900°C) определяется сокращением объема только закрытых пор. В интервале температур 700–800°C также наблюдается открытие части закрытых пор.

Термообработка в вакууме образцов, полученных из промытого дистиллированной водой осадка, приводит к уменьшению интервала температур интенсивного спекания до 1050–1150°C и увеличению интервала менее активного спекания до 700–1050°C. Большие, средние и малые поровые каналы переходят в закрытые поры в интервале температур 1100–1150°C. В интервале менее активного спекания уменьшение объема образца и объема порового пространства определяется сокращением объема малых поровых каналов и закрытых пор. В интервале температур 700–800°C эффект открытия закрытых пор не наблюдается по причине отсутствия в них воздуха.

Підтверджено, що температура спекання, при якій досягається висока відносна густина при закритій пористості, визначається розмірами складових порового простору з найбільшим діаметром (в даному випадку діаметром великих порових каналів між похідними агрегатами фрагментів агломератів порошку аморфних гідроксидів), а не середньою температурою спекання або середньою температурою спекання, якою проводили промивку осаду гідроксидів.

1. *L. Zych, K. Haberko, J. Europ. Ceram. Soc.* **27**, 867 (2007).
2. *L. Zych, K. Haberko, J. Europ. Ceram. Soc.* **26**, 373 (2006).
3. *U. Betz, A. Sturm, J.F. Loffler et al., Mater. Sci. Eng.* **A281**, 68 (2000).
4. *M. Trunec, K. Maca, J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 2735 (2007).
5. *M. Trunec, K. Maca, Z. Shen, Scripta Mater.* **59**, 23 (2008).
6. *С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев і др., Вестник НТУ «ХПИ» № 39*, 136 (2008).
7. *А.В. Рагуля, В.В. Скороход, Консолидированные наноструктурные материалы, Наукова думка, Киев* (2007).
8. *С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, ФТВД* **19**, № 3, 94 (2009).
9. *Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, Э.В. Чайка, ФТВД* **13**, № 4, 93 (2003).
10. *Патент 79920 України, С04В 35/48, С01G 25/00, Спосіб одержання керамічного матеріалу з оксиду цирконію, С.В. Габелков, В.С. Китченко, Л.М. Литвиненко і др., Бюл. № 11* (2007).
11. *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).
12. *С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Ядерна та радіаційна безпека № 3*, 36 (2010).
13. *С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые металлы и сверхпроводники» № 6*, 221 (2009).

*С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, О.П. Кришталь*

### ПОВЕДІНКА ПОРОВИХ КАНАЛІВ І ЗАКРИТИХ ПОР ПІД ЧАС СПІКАННЯ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ З АМОРФНОГО ПОРОШКУ

Досліджено поведінку порових каналів і закритих пор під час спікання на повітрі або у вакуумі тетрагонального оксиду цирконію, сформованого з аморфних порошоків. Визначено енергії активації зменшення об'ємів великих (70–85 нм), середніх (50–65 нм) і малих (15–25 нм) порових каналів і закритих пор (15–20 нм) в інтервалах температур менш активного (800–950°C) й інтенсивного (900–1150°C) спікання. Встановлено, що зменшення об'єму зразків в інтервалі температур менш активного спікання визначається зменшенням об'єму малих порових каналів і закритих пор, а в інтервалі інтенсивного спікання – об'ємів усіх складових порового простору рівною мірою. Підтверджено, що температура спікання до високої відносної густини й закритої пористості визначається діаметром найбільших порових каналів.

**Ключові слова:** аморфний, гідроксиди цирконію й ітрію, закриті пори, нанорозмірний порошок, оксид цирконію, порові канали, пористість, поровий простір, спікання, спресований зразок.

*S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, A.G. Mironova, A.P. Kryshstal*

## BEHAVIOUR OF PORE CHANNEL AND CLOSED PORES AT SINTERING OF TETRAGONAL ZIRCONIA PRODUCED FROM AMORPHOUS POWDER

Behaviour of pore channel and closed pores of tetragonal zirconia produced from amorphous powder at sintering on air or in vacuum, was investigated. Activation energies of volume decrease of big (70–85 nm), middle (50–65 nm) and small (15–25 nm) pore channels and closed pores within temperature intervals of less active (800–950°C) and intensive (950–1150°C) sintering were defined. It was established that volume decrease of specimens within the temperature interval of less active sintering depends on the volume reduction of small channels and closed pores, and in temperature interval of intensive sintering, the volume reduction of all constituents of pore space occurs in an equal degree. It was proved, that sintering temperature that gives high density and close porosity depends on the diameter of the biggest pore channels.

**Keywords:** amorphous, zirconium and yttrium hydroxide, closed pores, nanosized powder, zirconia, pore channels, porosity, pore space, sintering, pressed specimens

**Fig. 1.** Dependence of mass of system «specimen made from zirconia, which had heat treatment at 800°C, –water» from drying time (temperature  $40 \pm 3^\circ\text{C}$ ; precipitate was washed with water, heat treatment on air;  $m_1$  – initial mass of a system;  $m_4$  – mass of solid phase with closed pores;  $(m_1 - m_2)$ ,  $(m_2 - m_3)$  и  $(m_3 - m_4)$  – differences of masses, which are numerically equal to volumes of big, middle and small pore channels; I, II, III and IV – the first, second, third and fourth sections, accordingly

**Fig. 2.** Dependence of volumes of pore channels and closed pores in zirconia specimen on the temperature of final heat treatment (for 1 h); I – closed pores; II – open small pores, III – middle, IV – big pore channels; V – pore space; VI – total volume (volume of solid phase and pore space). Volumes of solid phase were constant and equal to  $0.977 \text{ cm}^3$  (a);  $0.95 \text{ cm}^3$  (b) и  $0.94 \text{ cm}^3$  (c) (not shown on fig. 2). Precipitate was washed with: a, c – distilled water, b – water and ethyl alcohol; and final heat treatment; a, b – on air, c – in vacuum

**Fig. 3.** Arrhenius dependence for summary volume (1, 2), volume of pore space (3, 6), volumes of open big (7), middle (8) and small (4, 9) pore channels and closed pores (5, 10) in specimen of tetragonal zirconia produced from amorphous powder:  $\blacktriangle$  – I,  $\times$  – II,  $\diamond$  – III,  $\square$  – IV,  $\circ$  – V,  $\bullet$  – VI. Notation is as in fig. 2

**Fig. 4.** Microphoto of tetragonal solid solution zirconia (scanning electron microscopy, fracture, sintering on air 1 h  $600^\circ\text{C}$  (a) and  $1100^\circ\text{C}$  (b), precipitation of hydroxides was washed with distilled water)