

УДК 666.3.015.4

ХОЛОДНОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ ZnO В ВОДНОЙ СРЕДЕ: ТЕСТОВАЯ ДЕМОНСТРАЦИЯ

Канд. хим. наук Ю. Д. ИВАКИН¹ (e-mail: ivakin@kge.msu.ru), канд. техн. наук А. В. СМОРНОВ², канд. техн. наук В. П. ТАРАСОВСКИЙ², директор Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении» Московского политехнического университета В. В. РЫБАЛЬЧЕНКО², канд. техн. наук А. А. ВАСИН², А. А. ХОЛОДКОВА^{1,2}, М. Н. КОРМИЛИЦИН²

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Россия, г. Москва)

²ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет» (Россия, г. Москва)

Представлено исследование компактирования порошка оксида цинка в условиях, воспроизводящих процесс холодного спекания, описанный в работе исследовательской группы К. Рэндалла, выполненной в 2017 г. в США. Полученные результаты показывают, что плотная керамика из оксида цинка может быть получена прессованием (давление прессования $p = 77$ МПа) в водной среде при температурах 220 – 250 °С. Установлено, что в ходе прессования в указанных условиях протекают два процесса – уплотнение и рост зерна, характерные для спекания. Показана воспроизводимость процесса холодного спекания. Обоснована актуальность проведения дальнейших исследований по данному направлению

Ключевые слова: холодное спекание, неорганические материалы, оксидная керамика, реакционное спекание, механо-химические эффекты, оксид цинка

COLD SINTERING OF ZnO CERAMICS IN THE AQUATIC MEDIUM: TEST DEMONSTRATION

Yu. D. Ivakin¹, A. V. Smirnov², V. P. Tarasovskii², V. V. Rybal'chenko², A. A. Vasin², A. A. Kholodkova^{1,2}, M. N. Kormilicyn¹

¹Lomonosov Moscow State University (Moscow, Russia)

²Moscow Polytech (Moscow, Russia)

The article presents study of the zinc oxide powder densification under conditions reproducing the cold sintering process, which described in the work of C. Randall's research group, performed in 2017 in the United States. The results show that dense zinc oxide ceramics can be obtained by pressing (pressure $P = 77$ MPa) in an aqueous medium at temperatures 220 – 250 °C. It was found that during pressing under these conditions occur two processes are characteristic for sintering – densification and grain growth. The reproducibility of the cold sintering process is shown. The relevance of further research in this area is substantiated

Keywords: cold sintering, inorganic materials, oxide ceramics, reaction sintering, mechano-chemical effects, zinc oxide

Традиционное спекание керамического материала проводится, как правило, путем обжига предварительно уплотненного порошка при температурах свыше 1000 °С в воздушной среде, в вакууме, инертной или восстановительной атмосфере [1]. Высокие температуры спекания обусловлены низкими скоростями диффузионного перераспределения материала при заполнении промежутков в областях контакта частиц, приводящего к уменьшению остаточной пористости и образованию компакта с плотностью, близкой к теоретической.

Для снижения температуры спекания используются различные способы активации процесса диффузии благодаря приложению давления к нагретому порошку (горячее прессование, горячее изостатическое прессование [2]), увеличению скорости нагрева порошка (искровое плазменное спекание (англ. Spark Plasma Sintering [3]), использованию различных дополнительных физических воздействий (магнитно-импульсное, ультразвуковое, постоянное или переменное электрическое поле, микроволновое воздействие [4 – 6]). Снижению температуры спекания и, соответственно, энергии

ческих затрат способствует также увеличение дефектности структуры частиц при механическом и электрическом воздействиях [7], введении различного типа легирующих добавок в структуру керамического материала [8].

Революционное снижение температуры спекания было выявлено в процессе консолидации порошковых материалов в водной среде. Различные варианты выполнения спекания в этих условиях объединяют термином «процесс холодного спекания» (англ. Cold Sintering Process) [9]. Установлено, что в водной среде в условиях горячего прессования возможно понижение температуры спекания от $T > 1000$ °C до $T < 300$ °C [9]. При этом микроструктура и плотность керамики горячего и холодного спекания идентичны [10]. Главными преимуществами процесса холодного спекания являются энергоэффективность и расширение номенклатуры композиционных керамико-керамических и полимеркерамических материалов.

В работе [7] показано, что снижение энергопотребления при холодном спекании керамики может достигать двух порядков по сравнению с традиционным высокотемпературным спеканием. Например, потребление энергии при температуре спекания $T = 1300$ °C керамики из BaTiO_3 составляет 2800 кДж/г, в то время как для процесса холодного спекания ($T = 300$ °C) потребление энергии снижается до 30 кДж/г. Понижение температуры спекания ниже 300 °C позволяет уплотнять материалы, разлагающиеся при повышенных температурах. При этом открывается возможность изготовления новых композиций структур керамики и полимеров, а также керамики и металлов для многих новых конструкций и устройств, таких как тонкая гибкая электроника [10 – 12].

Однако вместе с большими перспективами холодное спекание ставит ряд проблем. Наиболее важная научная проблема связана с начальным уровнем знаний о механизме процесса спекания в присутствии воды, а также с оценкой динамического характера процесса уплотнения материала [9]. Преобладающее представление о механизме холодного спекания заключается в переносе материала за счет растворения напряженных и острых участков кристаллов и осаждения его в области контактов частиц [13, 14].

Актуальность механизма переосаждения подвергалась критике [15] из-за малого количества воды, при котором уже наблюдается спекание и которого недостаточно для осуществления механизма растворения – осаждения. Во многих работах отмечается сложность процесса и необходимость при-

влечения других представлений для объяснения спекания. Например, авторы работ [15 – 17] предположили, что низкотемпературное уплотнение связано с уменьшением энергии активации атомной диффузии вдоль границ зерен из-за высокой концентрации гидроксильных ионов и других дефектов, образующихся на них при адсорбции воды. Начальный уровень знаний о процессе холодного спекания требует накопления эмпирических данных о процессе и их обобщения. Авторы работы [9] заключили, что на данном этапе исследований процесса холодного спекания необходимо воспроизводить опубликованные эксперименты в независимых лабораториях в целях получения статистически достоверных данных.

Настоящая работа посвящена повторению экспериментов по холодному спеканию оксида цинка, описанных в работе [18], выполненной в 2017 г. В работе [18] показано, что при холодном спекании оксида цинка наблюдаются два процесса: уплотнение и рост зерна, что отличает холодное спекание от процесса «теплого прессования» (англ. Warmpressing), при котором не наблюдается роста зерна [19, 20]. Таким образом, был зафиксирован факт протекания процесса спекания при температуре ниже 250 °C. При этом рост зерна и уплотнение наблюдалось только в среде водного раствора уксусной кислоты, что согласуется с данными работ [15 – 17, 21], в которых было установлено, что среда ацетатного раствора способствует спеканию ZnO.

Исследовано холодное спекание большого числа неорганических композиций [8]. Выбор для тестовой демонстрации процесса холодного спекания оксида цинка, с одной стороны, обусловлен частым использованием этого оксида в качестве модельной керамической системы для фундаментальных исследований процесса спекания в традиционных высокотемпературных условиях [22 – 24] и в условиях процесса холодного спекания [16 – 18]. А с другой стороны, керамика на основе оксида цинка имеет широкую область применения в первую очередь как полупроводниковый материал и используется для изготовления варисторов [25], газовых сенсоров [26], пьезоэлектрических [27] и термоэлектрических [28] устройств.

Экспериментальная часть

В работе использовали дисперсный порошок оксида цинка марки х.ч. для люминофоров (Санкт-Петербургского завода «Красный химик»), уксусную кислоту квалификации ч.д.а. и ацетат цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, х.ч. Спекание проводили в

стальной пресс-форме с индукционным нагревом. Пресс-форма содержала четыре пуансона (диаметром 17 мм), между которыми в середине находился порошок ZnO, а между крайними пуансонами располагались кольцевые уплотнители из тефлона. При воспроизведении условий спекания, описанных в работе [17], 2 г оксида цинка смешивали в пресс-форме с 0,4 мл раствора 1М уксусной кислоты. Сначала порошок уплотняли в течение 1 ч без нагрева при давлении 396 МПа (усилие прессования 90 кН), затем уплотненный порошок выдерживали при давлении 77 МПа (усилие прессования 20 кН) и температуре около 220 °С в течение 1 ч.

Для оценки возможности иного способа создания ацетатной среды в уплотняемом объеме был проведен второй эксперимент. В аналогичном режиме (за исключением температуры, которая достигла 250 °С) подвергались обработке 2 г порошка оксида цинка с предварительно нанесенным методом пропитки ацетатом цинка в количестве 2,5 % от массы ZnO, которое эквивалентно полному взаимодействию уксусной кислоты с ZnO в первом эксперименте.

Для этого 20 г порошка были перемешаны при обработке в ультразвуковой ванне с 30 мл раствора 0,5 г ацетата цинка в дистиллированной воде. Суспензия была высушена при температуре не выше 70 °С в течение 12 ч. Затем высохшую массу измельчили в агатовой ступке и просеяли через сито с отверстиями 300 мкм. Полученные образцы керамики обозначили номерами 1 и 2 соответственно. Режимы холодного спекания показаны на рис. 1.

Усадку порошка в пресс-форме контролировали с помощью измерения осевого смещения нижней платформы гидравлического пресса механическим профилометром (с ценой деления 10 мкм), закрепленным на неподвижной основе. Начальный спад усадки (рис. 1, б, з) вызван тепловым расширением пресс-формы. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой,

расположенной в углублении на пресс-форме вблизи от образца. Кажущуюся плотность керамики определяли методом Архимеда. Открытую пористость керамических образцов измеряли методом насыщения керосином. Морфологию порошков и сколов керамики исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 LA. Распределение по размерам кристаллов порошка и зерен керамики определяли методом анализа изображений [29], полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ-изображений).

В случае неизометричных кристаллов измеряли площадь проекции изображения кристалла. Из средней площади проекции частиц $S \pm \Delta S$ по формуле $d = (4S/\pi)^{1/2}$ рассчитывали средний эквивалентный диаметр частицы $d \pm \Delta d$ (здесь $\Delta d = d(\Delta S/2S)$). Простым усреднением измерений всех кристаллов определяли общий средний размер D , мкм. Кроме того, из распределения по размерам получался средний размер (d_i , мкм) кристаллов каждого компонента дисперсного состава, а также два параметра A_i

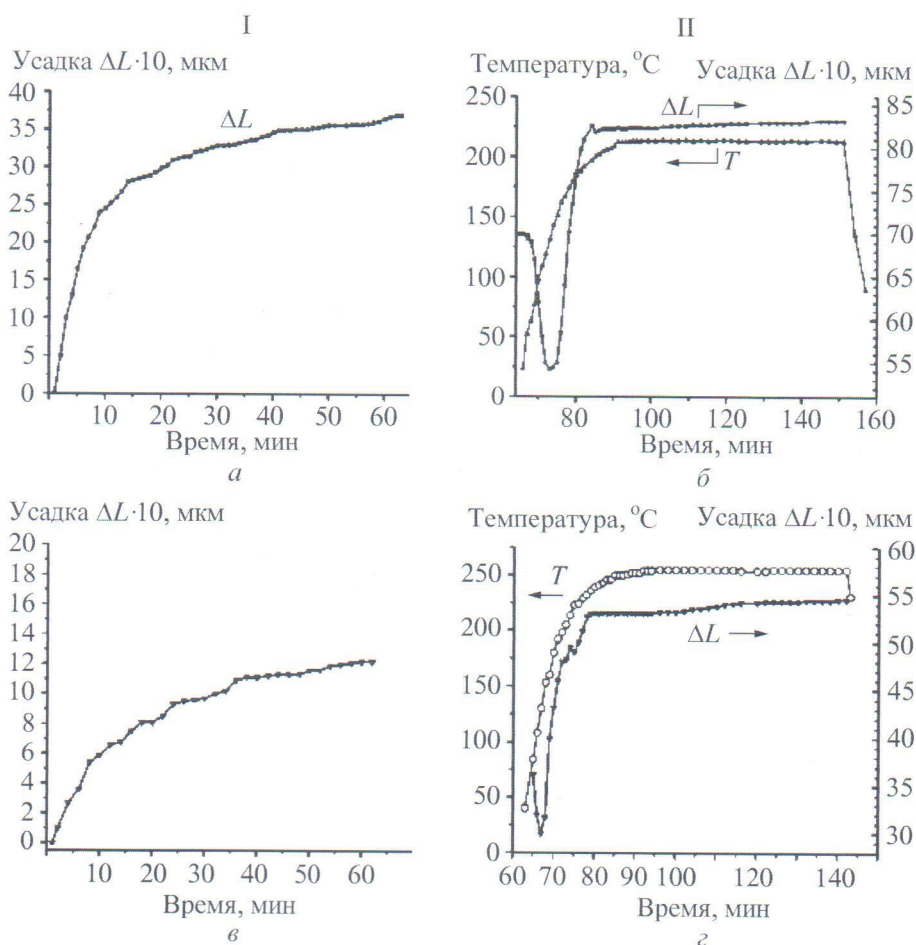


Рис. 1. Режимы холодного спекания

а, б – первый эксперимент (I); в, з – второй эксперимент (II); I – уплотнение при усилии 90 кН (387 МПа); II – спекание при усилии прессования 20 кН (77 МПа)

и w_i . Параметр A_i – площадь под кривой – пропорционален числу кристаллов компонента распределения, второй параметр w_i является шириной функции распределения, которая зависит от однородности условий формирования кристаллов.

Результаты и обсуждение

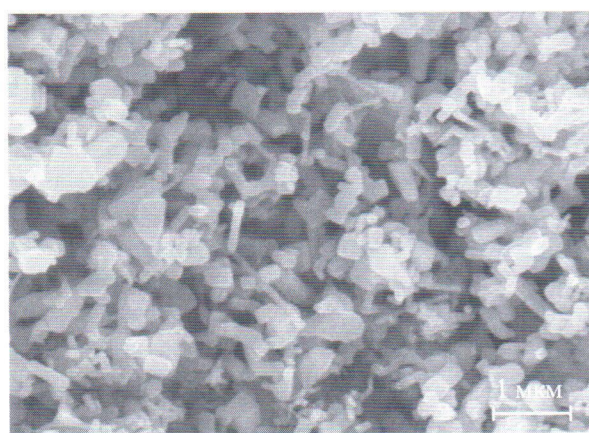
На рис. 2 показано СЭМ-изображение исходного порошка оксида цинка и распределение по размерам кристаллов. Видно, что кристаллы имеют различную форму и размеры менее 1 мкм (рис. 2, *a*). На рис. 2, *b* точками показан результат определения размеров 3103 кристаллов при анализе [29, 30] СЭМ-изображений порошка ZnO. Общий средний размер кристаллов, определенный усреднением всех измерений кристаллов, составил $D = 0,193 \pm 0,002$ мкм. Сплошная линия является аппроксимацией экспериментальных точек логнормальной функцией. На вставке рис. 2, *b* указано, что для расчета использована логнормальная функция с тремя параметрами: A пропорционален числу кристаллов, d (мкм) равен среднему размеру кристаллов, w характеризует форму функции. Совпадение расчетной линии с экспериментальными точками означает, что кристаллы исходного порошка оксида цинка имеют логнормальное распределение по размерам со средним значением $d = 0,174 \pm 0,001$ мкм.

В результате проведения экспериментов получены два образца компактного материала в форме диска. Относительная плотность образцов № 1 и 2 составила 0,91 и 0,90 соответственно. На рис. 3 приведены СЭМ-изображения микроструктуры

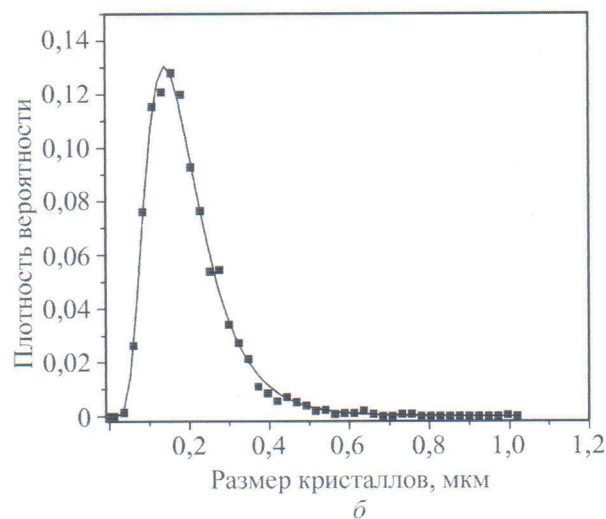
Таблица 1. Средние размеры кристаллов ZnO и зерен образца керамики № 1

Средние размеры, мкм, кристаллов ZnO и зерен		Отношение размеров образца № 1 и исходного порошка
Образец керамики № 1	Исходный порошок	
$D = 0,726 \pm 0,01$	$D = 0,193 \pm 0,002$	$D/D = 3,76$
$d_1 = 0,214 \pm 0,011$	$d = 0,174 \pm 0,001$	$d_1/d = 1,23$
$d_3 = 0,588 \pm 0,125$		$d_3/d = 3,38$
$d_2 = 1,042 \pm 0,117$		$d_2/d = 5,99$

скола и распределение по размерам зерен керамического образца № 1, полученного в среде 1М раствора уксусной кислоты. Распределение по размерам зерен керамики имеет три компонента d_1, d_3, d_2 [30], средние размеры которых превышают средний размер кристаллов исходного порошка (табл. 1). Общий средний размер зерен керамики и кристаллов исходного порошка различается в 3,76 раза. СЭМ-изображение микроструктуры керамики (см. рис. 3, *a*) показывает, что скол прошел по межзеренным границам, благодаря чему хорошо видны контуры принудительной огранки зерен керамики и плотная структура спеченного образца. Результат анализа образца № 1 показывает, что процесс спекания, а именно уплотнение и рост зерна (см. рис. 1 и 3), прошел в объеме материала образца. Следовательно, можно констатировать факт, что в ходе прессования образца № 1 при 220 °С наблюдается процесс холодного спекания.



a



b

Рис. 2. СЭМ-изображение порошка (*a*) и распределение по размерам кристаллов исходного оксида цинка (*b*) сплошной линией показана аппроксимация экспериментальных точек; $A = 0,0242 \pm 0,0003$; $d = 0,174 \pm 0,001$ мкм; $w = 0,474 \pm 0,006$

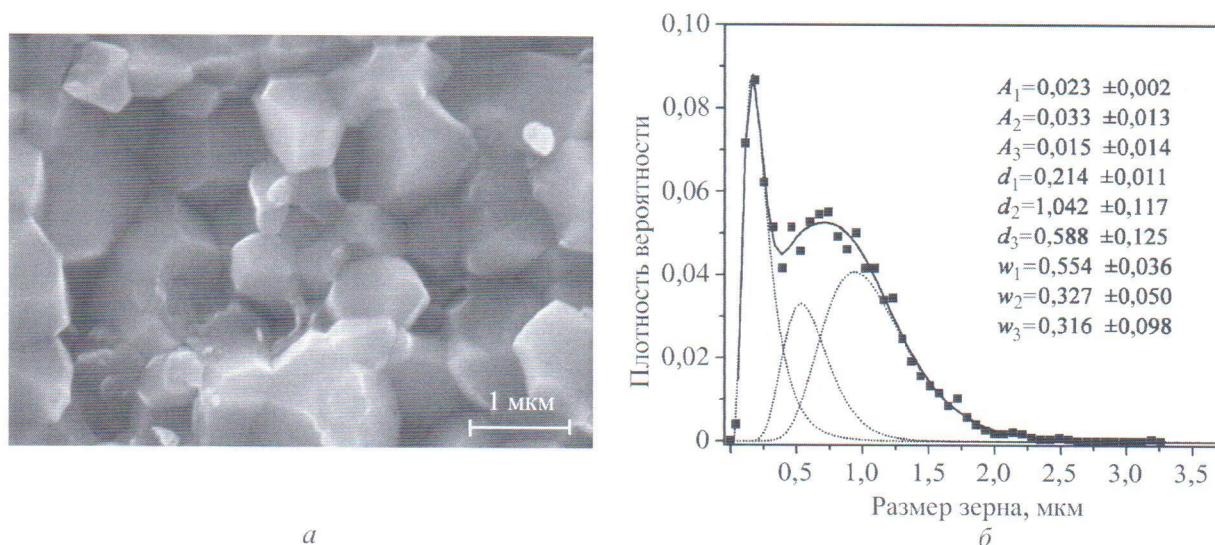


Рис. 3. СЭМ-изображение микроструктуры скола (*a*) и распределение по размерам зерен (*б*) образца керамики № 1
б – сплошная линия показывает аппроксимацию экспериментальных точек тримодальной функцией логнормального распределения (Lgn3); пунктирные линии представляют распределение по размерам зерен трех компонентов дисперсного состава; параметры A_i пропорциональны числу кристаллов разных компонентов распределения по размерам зерен. Их соотношение означает, что от общего числа зерен керамики зерна 1-го компонента составляют 32,4 %, второго – 46,5 %, третьего – 21,1 %. Параметры d_i соответствуют средним размерам зерен i -го компонента, параметры w_i – ширине распределения i -го компонента

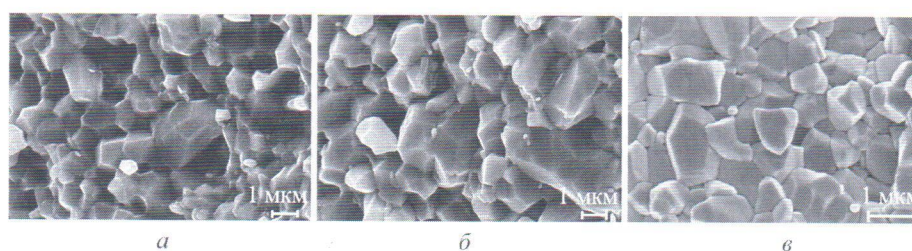


Рис. 4. СЭМ-изображения микроструктуры образцов керамики из оксида цинка, полученных холодным спеканием

a – образец № 1; *б* – образец № 2; *в* – образец из работы [18], полученный аналогично образцу № 1

Анализ микроструктуры образца № 2 (рис. 4, *б*) показывает четко различимые контуры принудительной огранки зерен керамики и плотную структуру спеченного образца, схожую с микроструктурой образца № 1 (см. рис. 3). Таким образом, способ внесения добавки ионов ацетата не оказывает существенного влияния на протекание процессов уплотнения и роста зерна при условии одинакового содержания в реакционной среде.

При сравнении СЭМ-изображений сколов керамики образцов № 1, 2 и образца, полученного в работе [18] (см. рис. 4), видно, что микроструктуры образцов схожи между собой. Кроме того, как и в работе [18], достигнуто уплотнение исходной порошковой прессовки до значений относительной плотности 0,90 – 0,91. В результате прессования оксида цинка в описанных условиях зафиксировано протекание двух процессов, характерных для спекания, – уплотнение и

рост зерна при температурах ниже 300 °С. Следовательно, в настоящей работе был воспроизведен процесс холодного спекания оксида цинка в водной среде, содержащей ацетатные ионы.

Выводы

В работе показано, что плотная керамика из оксида цинка может быть получена при температурах 220 – 250 °С в процессе одноосного прессования порошка в водно-ацетатной среде. Уплотнение порошковой прессовки и рост зерна в объеме образцов свидетельствуют о протекании холодного спекания независимо от способа создания ацетатной среды в реакционном объеме.

Близость микроструктуры и относительной плотности полученных образцов с аналогичными характеристиками, описанными в работе [18], поз-

воляют сделать вывод, что процесс холодного спекания оксида цинка был воспроизведен. Учитывая большие перспективы и потенциальные преимущества развития процесса холодного спекания до уровня промышленных технологий, можно сделать вывод о большой актуальности дальнейших исследований по данному направлению.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № 11.5987.2017/ВУ на выполнение работы «Организация проведения научных исследований» (номер для публикаций: 11.5987.2017/6.7) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Научно-технологические в машиностроении» Московского Политеха.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Rahaman M. N.** Sintering of ceramics. CRC press, 2007. 388 p.
2. **Bordia R. K., Kang S. J. L., Olevsky E. A.** Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology // Journal of the American Ceramic Society. 2017. V. 100. No. 6. P. 2314 – 2352.
3. **Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M.** The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // Journal of Materials Science. 2006. V. 41. No. 3. P. 763 – 777.
4. **Munir Z. A., Quach D. V., Ohyanagi M.** Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process // Journal of the American Ceramic Society. 2011. V. 94. No. 1. P. 1 – 19.
5. **Zhang J., Zavalianos A., Groza J. R.** Field activated sintering techniques: a comparison and contrast // P/M Science & Technology Briefs. 2003. V. 5. No. 3. P. 17 – 21.
6. **Oghbaei M., Mirzaee O.** Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications // Journal of alloys and compounds. 2010. V. 494. No. 1 – 2. P. 175 – 189.
7. **Heidary D. S. B., Lanagan M., Randall C. A.** Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes // Journal of the European Ceramic Society. 2018. V. 38. No. 4. P. 1018 – 1029.
8. **Watarai K., Hwang H. J., Toriyama M., Kanzaki S.** Effective sintering aids for low-temperature sintering of AlN ceramics // Journal of Materials Research. 1999. V. 14. No. 4. P. 1409 – 1417.
9. **Maria J.-P., Kang X., Floyd R. D. et al.** Cold sintering: current status and prospects // Journal of Materials Research. 2017. V. 32. No. 17. P. 3205 – 3218.
10. **Guo J., Guo H., Baker A. L. et al.** Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics // Angewandte Chemie International Edition. 2016. V. 55. No. 38. P. 11457 – 11461.
11. **Guo J., Berbano S. S., Guo H. et al.** Cold sintering process of composites: bridging the processing temperature gap of ceramic and polymer materials // Advanced Functional Materials. 2016. V. 26. No. 39. P. 7115 – 7121.
12. **Baker A. et al.** Utilizing the cold sintering process for flexible-printable electroceramic device fabrication // Journal of the American Ceramic Society. 2016. V. 99. No. 10. P. 3202 – 3204.
13. **Baker A., Guo H., Guo J., Randall C.** Cold sintering process: a novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics // Journal of the American Ceramic Society. 2016. V. 99. No. 11. P. 3489 – 3507.
14. **Ndayishimiye A., Largeteau A., Mornet S. et al.** Hydrothermal sintering for densification of silica. Evidence for the role of water // Journal of the European Ceramic Society. 2018. V. 38. No. 4. P. 1860 – 1870.
15. **Gonzalez-Julian J., Neuhaus, K., Bernemann, M. et al.** Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy // Acta Materialia. 2018. V. 144. P. 116 – 128.
16. **Dargatz B., Gonzalez-Julian, J., Bram, M. et al.** FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide. Part I. Enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water // Journal of the European Ceramic Society. 2016. V. 36. No. 5. P. 1207 – 1220.
17. **Dargatz B., Gonzalez-Julian, J., Bram, M. et al.** FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide. Part II. Abnormal grain growth, texture and grain anisotropy // Journal of the European Ceramic Society. 2016. V. 36. No. 5. P. 1221 – 1232.
18. **Funahashi S., Guo, J., Guo, H. et al.** Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 2017. V. 100. No. 2. P. 546 – 553.
19. **Galusek D., Sedláček J., Riedel R.** Al₂O₃-SiC composites prepared by warm pressing and sintering of an organosilicon polymer-coated alumina powder // Journal of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. No. 6. P. 2385 – 2392.
20. **Esaki H., Ameyama K., Tokizane M.** Warm pressing of cobalt base amorphous alloy powders // Materials science and technology. 1989. V. 5. No. 4. P. 369 – 376.
21. **Kang X., Floyd, R., Lowum, S. et al.** Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature // Journal of the American Ceramic Society. 2018. V. 102. No. 8. P. 4459 – 4469.
22. **Gupta T. K., Coble R. L.** Sintering of ZnO: I, Densification and grain growth // Journal of the American Ceramic Society. 1968. V. 51. No. 9. P. 521 – 525.
23. **Senda T., Bradt R. C.** Grain growth of zinc oxide during the sintering of zinc oxide-antimony oxide ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 1991. V. 74. No. 6. P. 1296 – 1302.
24. **Абдуев А. Х., Асваров А. Ш., Ахмедов А. К. и др.** Изменение структуры и стехиометрии керамики оксида цинка в процессе спекания в открытой атмосфере // Письма в Журнал технической физики. 2015. Т. 41. № 3. С. 42 – 49.
25. **Matsuoka M., Masuyama T., Iida Y.** Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide // Japanese Journal of Applied Physics. 1969. V. 8. No. 10. P. 1275.
26. **Wang L., Kang, Y., Liu, X. et al.** ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 162. No. 1. P. 237 – 243.
27. **Wang Z. L., Song J.** Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays // Science. 2006. V. 312. No. 5771. P. 242 – 246.
28. **Ohtaki M., Tsubota T., Eguchi K., Arai H.** High-temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O // Journal of applied physics. 1996. V. 79. No. 3. P. 1816 – 1818.
29. **Ивакин Ю. Д., Данчевская М. Н.** Анализ рекристаллизации мелкокристаллического корунда в сверхкритической водной среде с помощью логнормальной функции распределения частиц по размерам // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 1. С. 4 – 15.
30. **Ивакин Ю. Д., Данчевская М. Н., Муравьева Г. П.** Рекристаллизация оксида цинка в до- и сверхкритической водной среде // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 4. С. 74 – 93.