

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Московский политехнический университет»

На правах рукописи



КОРНЮШИН МАКСИМ ВИТАЛЬЕВИЧ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ,
ИЗГОТОВЛЕННОЙ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО СПЕКАНИЯ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Смирнов Андрей Владимирович

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	11
1.1 Подходы к снижению температуры спекания керамики	11
1.2 Холодное спекание керамических материалов.....	18
1.3 Механизм холодного спекания.....	22
1.4 Холодное спекание керамики на основе ZnO	28
1.5 Холодное спекание керамики на основе BaTiO ₃	39
1.6 Перспективы применения холодного спекания для изготовления высокоэнтропийных керамических материалов.....	55
1.7 Обработка неорганических материалов в парах воды и среде сверхкритического водного флюида в автоклаве	60
1.8 Выводы из обзора литературы.....	62
Глава 2. Материалы и методики исследований	65
2.1 Планы экспериментов.....	65
2.2 Используемые материалы	66
2.3 Методика обработки порошков в парах воды в автоклаве	66
2.4 Установка для холодного спекания керамики	68
2.5 Методики исследований.....	70
2.5.1 Рентгеновские методы анализа.....	70
2.5.2 Микроструктурный анализ.....	72
2.5.3 Определение плотности образцов	73
2.5.3.1 Определение истинной плотности	73
2.5.3.2 Определение кажущейся плотности	74
2.5.3.3 Определение относительной плотности	75
2.5.4 Определение электрофизических свойств.....	75
2.5.4.1 Определения удельного объемного электрического сопротивления и удельной электрической проводимости	76

2.5.4.2	Определение относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.....	78
2.4.5	Определение магнитных свойств	78
2.5.6	Определение распределения по размерам частиц порошков	79
Глава 3.	Исследование процесса холодного спекания ZnO.....	80
3.1	Исследование процесса холодного спекания и автоклавной обработки порошка ZnO.....	80
3.2	Исследование влияния способа введения активирующей добавки и условий уплотнения пресс-формы на плотность и микроструктуру керамики	87
3.3	Выводы по главе 3.....	111
Глава 4.	Исследование процессов холодного спекания сложных оксидов.....	114
4.1	Влияние условий и режимов на процесс холодного спекания керамики на основе BaTiO ₃	114
4.2	Подбор условий и режимов процесса холодного спекания высокоэнтропийной керамики.....	124
4.3	Выводы по главе 4.....	138
Заключение	141
Список сокращений и условных обозначений.....		143
Список литературы		145
Приложение А		166
Приложение Б.....		167
Приложение В.....		190

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Твердофазное спекание керамики происходит при температурах $0,7-0,9 T_f$, где T_f – температура плавления. Высокие температуры обжига, обычно, вызывают интенсивный рост зерен, а иногда появление посторонних фаз, что негативно отражается на функциональных свойствах. Температуры традиционных технологий керамики не совместимы с термически нестабильными веществами, полимерами и легкоплавкими металлами.

Наиболее перспективным для снижения температуры обработки, но малоизученным является процесс холодного спекания (ХС) [1], [2], [3], [4]. Механизм этого процесса находится в стадии изучения. ХС является новым методом консолидации керамики и композитов и заключается в совместном действии на порошок высокого давления одноосного прессования до 500 МПа и температуры до 450 °С при обязательном присутствии активирующей добавки - водосодержащей фазы (как правило, воды или водного раствора солей, кислот или щелочей, иногда это кристаллогидраты). Выдержка при заданных условиях обычно составляет от нескольких минут до нескольких часов. Существенное снижение температуры формирования керамики при ХС дает возможности создания мелкозернистых структур за счёт ограничения роста зёрен, изготовления новых типов композитов (керамика-полимер, керамика-металл) и термически неустойчивых материалов. Метод ХС может быть востребован в производстве радиоэлектроники, где керамические компоненты имеют простую форму и небольшие размеры.

Однако к настоящему времени отсутствуют данные о влиянии режимов и условий ХС на фазовый состав, структуру и свойства многих важных видов оксидной керамики, таких как оксид цинка, титанат бария и др. Поэтому поиск зависимостей структуры, состава и свойств оксидной керамики от условий и режимов холодного спекания является актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит разработать научно обоснованный подход к подбору условий спекания оксидной керамики при температурах не более 450 °С.

Степень разработанности темы. Большой вклад в исследование метода холодного спекания внесли С.А. Randall, Т. Н. de Beauvoir, Т. Sada, N. Guo, S. Grasso, Е.А. Olevsky, М. Biesuz, D. Wang, А. Ndayishimiye, Ю.Д. Ивакин, А.В. Смирнов, А.А. Холодкова и др.

Цель диссертационной работы. Установить зависимости структуры, состава и свойств керамики из ZnO , $BaTiO_3$ и высокоэнтропийных оксидов от условий и режимов процесса холодного спекания и разработать научно обоснованный подход к подбору условий холодного спекания керамических материалов радиоэлектронного применения при температурах не более $450\text{ }^{\circ}C$.

Задачи исследования:

1. Изучить влияние методов введения активирующих добавок ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ и хлорида аммония NH_4Cl (метода пропитки и метода пропитки с последующей гидротермальной обработкой в автоклаве) на состав и микроструктуру керамики, изготовленной холодным спеканием;

2. Исследовать влияние способа уплотнения зазора пресс-формы, природы и содержания активирующих добавок на состав и структуру керамики из ZnO , изготовленной холодным спеканием;

3. Изучить влияние уплотнения зазора пресс-формы и температуры холодного спекания на состав, структуру и диэлектрические свойства керамики из $BaTiO_3$;

4. Экспериментально исследовать холодное спекание термодинамически неустойчивой высокоэнтропийной керамики $(MnFeCoNiCu)_3O_4$ и $(MnFeCoNiZn)_3O_4$, изучить полученные состав, структуру и свойства.

Научная новизна работы.

1. Установлено сходство механизмов процессов, происходящих при гидротермальной обработке порошков оксидов в автоклаве в присутствии активирующей добавки, и процессов формирования структуры керамики из тех же порошков с добавками путем холодного спекания. В этих условиях происходит частичное растворение вещества частиц на участках их поверхности с повышенным химическим потенциалом, его массоперенос и осаждение на участках

с пониженным химическим потенциалом. Активирующие добавки в обоих процессах изменяют рН среды, что способствует растворению вещества.

2. Впервые установлена зависимость изменения среднего размера зерен и относительной плотности керамики из ZnO от действия трех факторов: природы активирующей добавки, способа введения добавки и уплотнения зазора пресс-формы при неизменных режимах холодного спекания (температура, давление, продолжительность изотермической выдержки).

3. Впервые выявлено влияние уплотнения зазора пресс-формы на микроструктуру и относительную диэлектрическую проницаемость керамики из BaTiO₃, изготовленной холодным спеканием.

4. Установлено влияние природы активирующей добавки и режимов холодного спекания на относительную плотность, фазовый состав и магнитные свойства высокоэнтропийной керамики из (MnFeCoNiCu)₃O₄ и (MnFeCoNiZn)₃O₄.

Теоретическая значимость.

1. Результаты экспериментов по холодному спеканию керамики ZnO, BaTiO₃ и данные литературы по гидротермальной обработке исходных порошков показывают сходство механизмов, лежащих в основе изменения морфологии порошка в условиях автоклавной обработки и формирования структуры керамики при холодном спекании, что может быть использовано при разработке промышленных технологий на основе холодного спекания.

2. Разработан и экспериментально подтвержден на примере ZnO и BaTiO₃ подход, заключающийся в выборе температуры, природы и концентрации активирующих добавок для холодного спекания, исходя из данных об увеличении среднего размера частиц соответствующих порошков при автоклавной обработке в парах воды или среде сверхкритического водного флюида.

Практическая значимость.

1. Данные по гидротермальной обработке порошка ZnO позволили обнаружить эффективную добавку NH₄Cl для холодного спекания, сдерживающую рост зерен и обеспечивающую формирование керамики с относительной

плотностью до 99,0 % и средним размером зерен 0,80 мкм, что в 1,5–2 раза меньше, чем при использовании $Zn(CH_3COO)_2$.

2. Уплотнение пресс-формы тефлоновыми кольцами при холодном спекании совместно с введением активирующей добавки методом пропитки обеспечивает формирование керамики из ZnO с высокой относительной плотностью от 95,0 % до 99,0 %, средним размером зерен 0,40 мкм при использовании добавки NH_4Cl и от 1,50 до 2,50 мкм при использовании добавки $Zn(CH_3COO)_2$.

3. Уплотнение зазора пресс-формы при холодном спекании двумя медными кольцами позволяет понизить давление до 220 МПа, использовать в качестве сырья порошок со средним размером частиц 0,58 мкм и изготовить конденсаторную керамику из $BaTiO_3$ с относительной плотностью выше 90,0 %, относительной диэлектрической проницаемостью до 2600 при частоте 1 кГц и комнатной температуре со средним размером зерен до 0,64 мкм при температуре 300 °С и 400 °С и давлении 220 МПа, то есть без использования нанопорошков, давления не менее 350 МПа и открытой пресс-формы, как это было реализовано в аналогичных работах других авторов.

4. Разработан проект лабораторного технологического регламента на процесс изготовления методом холодного спекания конденсаторной керамики $BaTiO_3$.

5. Применение метода холодного спекания позволяет изготовить керамику с относительной плотностью до 74,0 % из двух высокоэнтропийных оксидов $(MnFeCoNiCu)_3O_4$ (Состав А) и $(MnFeCoNiZn)_3O_4$ (Состав Б) при температуре 250 °С и 300 °С, что ранее было невозможно при использовании традиционных способов. Образцы керамики сохранили фазовый состав и магнитные свойства исходных порошков. Керамика состава А продемонстрировала большие величины намагниченности насыщения (M_s) 102,8 кА/м, остаточной намагниченности (M_r) 48,3 кА/м и коэрцитивной силы (H_c) 29,1 кА/м в сравнении с керамикой состава Б – 30,7 кА/м, 4,1 кА/м, 5,2 кА/м соответственно.

Реализация результатов диссертационной работы.

1. Лабораторный технологический регламент изготовления методом ХС конденсаторной керамики $BaTiO_3$ прошел производственные испытания в АО

«НПП «Исток» им. Шокина» и был признан пригодным для изготовления конденсаторной керамики BaTiO_3 с относительной диэлектрической проницаемостью в диапазоне от 2500 до 2600 (при частоте 1 кГц).

2. Результаты работы были использованы при выполнении научного проекта «Синтез керамики» по программе развития РТУ МИРЭА «Приоритет 2030».

3. Результаты работы были использованы при выполнении гранта РНФ, а также проекта, финансируемого из гос. бюджета или других внешних источников: «Национальный проект «Наука и университеты» для достижения результата «Создание новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей», FSFZ-2022-0003».

4. Результаты работы были использованы в работе по гранту Минобрнауки России по теме «Разработка технологических приемов снижения температуры спекания высокоэнтропийных керамических материалов на основе оксидов переходных металлов» (соглашение № 075-15-2021-974 от 28.09.2021).

5. Результаты работы включены в учебный процесс дисциплины «Керамические материалы» направления подготовки 22.03.01 в Московском Политехе.

Положения, выносимые на защиту.

1. Прогнозируемое варьирование состава и структуры оксидной керамики холодного спекания возможно путем изменения температуры и механического давления процесса, природы и количества активирующей добавки, что показано на трех видах материалов: ZnO , BaTiO_3 и высокоэнтропийной керамике.

2. Подбор режимов и условий холодного спекания оксидной керамики, обеспечивающих получение прогнозируемых состава, структуры и свойств, возможен на основании данных об обработке оксидных материалов в среде паров воды или среде сверхкритического водного флюида.

3. Метод холодного спекания позволяет сохранить фазовую однородность и высокоэнтропийную структуру керамики составов $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных авторов, ГОСТ РФ. Эксперименты выполнены с использованием современных методов исследования состава, структуры и свойств порошков и керамики, изготовленной методом ХС, с применением лабораторного и испытательного оборудования, обеспечивающего высокую воспроизводимость результатов. Применяли следующие методы: рентгенофазовый анализ (РФА), энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и лазерную дифрактометрию.

Степень достоверности результатов. Все эксперименты и измерения свойств образцов проводили с использованием лицензионного программного обеспечения в соответствии с требованиями научно-технической и нормативной документации, действующей на территории РФ (ГОСТ и ISO). Сформулированные положения, выводы и рекомендации подтверждены теоретическими обоснованиями и экспериментальными данными.

Апробация работы. Результаты работы сообщены в форме докладов и обсуждались на конференциях: Международной конференции «Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» (г. Ростов-на-Дону, 2021 г.); Международной конференции «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование» (г. Ялта, 2021 г.); Международной конференции «Пром-Инжиниринг» (г. Сочи, 2022 г.); Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2022 г.); XX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2023 г.); XIII Всероссийской научно-технической конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ» (г. Санкт-Петербург, 2024 г.).

Личный вклад автора состоит в формулировке цели и задач исследования; поиске и анализе научно-технической литературы; в проведении теоретических и экспериментальных исследований; анализе, обработке и обобщении полученных

результатов; формулировке выводов и практических рекомендаций на их основе; в подготовке публикаций в журналах и докладов на конференциях.

Соответствие паспорту специальности. Тема соответствует пункту 2 «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах» и пункту 4 «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой» паспорта специальности 2.6.17. Материаловедение.

Публикации. Основные результаты диссертации отражены в 7 научных работах, из них 5 статей в изданиях, которые входят в базы данных Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 187 наименований, 3 приложения, содержит 190 страницы машинописного текста, в том числе 95 рисунков и 19 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Подходы к снижению температуры спекания керамики

Изготовление керамического изделия традиционно не обходится без высокотемпературной обработки заготовки, состоящей из конгломерата слабосвязанных частиц исходного порошка, объединяемых между собой за счет временного технологического связующего. Данная технологическая операция получила название обжиг [5]. В процессе обжига происходят различные физико-химические процессы, важнейший из которых – спекание [5]. За счет спекания происходит превращение скомпактированного с заданной формой исходного порошкового материала в прочное тело с заданным набором функциональных свойств. Для активации процесса спекания необходим нагрев до температур не менее 0,7–0,9 от температуры плавления по термодинамической шкале спекаемого материала. Движущей силой спекания является стремление системы к снижению свободной поверхностной энергии на границах раздела фаз: кристалл-газ, жидкость-газ, кристалл-жидкость [2], [5]. Под действием сил, возникающих из-за кривизны поверхности частиц порошка и пор, уменьшаются межфазовые поверхности и связанная с ними свободная энергия системы [5].

Из-за стремления к миниатюризации в ходе развития микроэлектроники керамические изделия должны обладать размером зерен нано- и субмикронного диапазона. Помимо этого размер зерен оказывает непосредственное влияние на функциональные свойства керамики. При использовании традиционных методов спекания, когда обжиг происходит при температурах, как правило, не ниже 0,7 от температуры плавления материала по термодинамической шкале, сложно достигнуть мелкозернистой структуры керамики из-за значительного роста зерен [2]. Обжиг при высоких температурах требует большого расхода электроэнергии или сжигания большого количества невозобновляемого топлива, сопровождаемого вредными выбросами в атмосферу. Высокотемпературные агрегаты быстрее выходят из строя по сравнению с низкотемпературными той же мощности. Авторы

отмечают, что снижение температуры спекания является актуальной научно-технической задачей [2].

Авторы работы [7] выделили четыре основных подхода, позволяющих снизить температуру спекания керамических материалов. К ним относятся:

1) использование порошков, характеризующихся высокой удельной площадью поверхности (средний размер частиц от субмикронного до нанометрового диапазонов), и избыточной поверхностной энергией, то есть высокой движущей силой спекания;

2) введение легкоплавких добавок, обычно силикатных, которые образуют при существенно меньших температурах обжига расплав, способствующий уплотнению керамики и приданию ей функциональных свойств;

3) увеличение концентрации дефектов кристаллической решетки вещества частиц порошка, что приводит к повышению диффузионной подвижности материала в процессе спекания;

4) применение иных новых методов снижения температуры спекания.

Первые три метода Канг и др. [8] объединили общим термином «низкотемпературное спекание» (англ. Low Temperature Sintering). Однако первыми тремя методами удастся снизить температуру спекания примерно на 500 °С. Способ использования мелкодисперсных исходных порошков уже довольно хорошо изучен. Максимальная эффективность достигается при использовании порошков нанометрового диапазона. Ограничивающим фактором данного подхода является высокая стоимость изготовления таких порошков. Введение в исходный порошок добавок с более низкой температурой плавления также является хорошо изученным методом. Такие добавки вводят для образования при температуре их плавления жидкой фазы (расплава), которая генерирует капиллярные силы, стягивающие частицы. В то же время такой расплав может изменять характер массопереноса путем частичного растворения твердой фазы, диффузии через жидкость и кристаллизации из расплава [9]. Этот процесс известен как жидкофазное спекание (англ. Liquid Phase Sintering (LPS)) и является традиционным. Существенный недостаток данного метода заключается в том, что

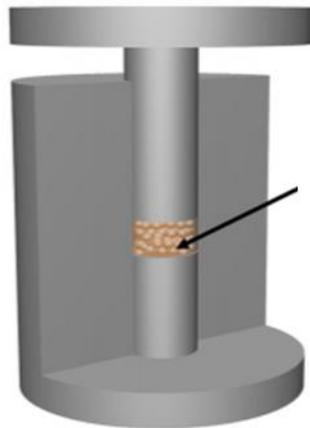
затвердевшая аморфная фаза, образовавшаяся из расплава, остается, как правило, в межзеренном пространстве спеченной керамики, что обычно приводит к заметному ухудшению функциональных свойств по сравнению с полностью кристаллическим однофазным материалом. Высокую концентрацию дефектов кристаллической решетки вещества частиц исходного порошка авторы работы [8] считают весьма важным фактором, влияющим на возможность спекания керамики при пониженных температурах. Так, например, при механоактивации порошка происходит не только разрушение частиц, но и формирование у частиц приповерхностного слоя с повышенной концентрацией дефектов кристаллической структуры. В результате такой обработки происходит как увеличение удельной поверхности порошка, так и облегчение массопереноса за счет дефектов на поверхности частиц. Подготовленный таким образом порошок обладает повышенной свободной поверхностной энергией, что позволяет ему спекаться при более низкой температуре [8].

В последние 50 лет развиваются новые подходы к снижению температуры спекания [2]. Их можно расположить в хронологическом порядке [2]:

- гидротермальное реакционное спекание (англ. Hydrothermal Reaction Sintering (HRS)), 1976 г. [10];
- холодное «спекание» металлических порошков (англ.: Cold Sintering (CS)), 1979 г. [11];
- гидротермальное горячее прессование (англ. Hydrothermal Hot Pressing (HHP)), 1984 г. [12];
- реакционное гидротермальное жидкофазное уплотнение (англ. reactive Hydrothermal Liquid-Phase Densification (rHLPS)), 2007 г. [13];
- процесс холодного спекания (англ. Cold Sintering Process (CSP)) – метод относится к спеканию керамики, в том числе оксидной, 2016 г. [14].

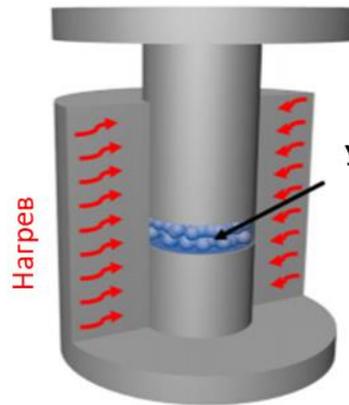
Различия между данными методами спекания представлены в таблице 1. Принципиальные схемы установок для реализации каждого метода представлены на рисунке 1.

а) **Холодное «спекание»**
Давление до 4 ГПа



Сухой порошок

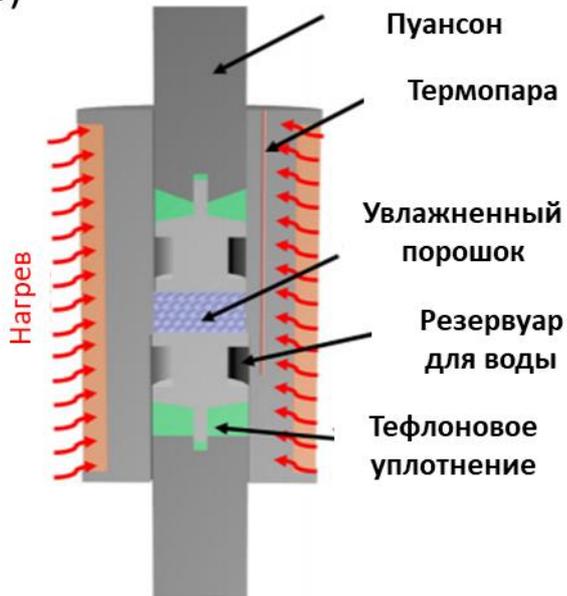
б) **Процесс холодного спекания**
Давление до 600 МПа



Увлажненный порошок

Гидротермальное горячее прессование

в) Давление до 300 МПа



Реакционное гидротермальное жидкофазное уплотнение

г)



Рисунок 1 – Установки для спекания при пониженных температурах [2]:
а) – холодное «спекание» металлических порошков; б) – процесс холодного спекания керамики; в) – гидротермальное горячее прессование; г) – реакционное гидротермальное жидкофазное уплотнение

Таблица 1 – Сравнительный анализ методов низкотемпературного спекания [2]

Метод	Холодное «спекание» металлических порошков, CS	Гидротермальное горячее прессование, ННР	Реакционное гидротермальное жидкофазное уплотнение, rHLPS	Процесс холодного спекания (относящийся к керамике), ХС
Ключевая особенность	Без нагрева. Необходимо высокое одноосное давление	Образец находится в гидротермальных условиях под воздействием одноосного давления	Без воздействия одноосного внешнего давления. Необходимо предварительное уплотнение/обжиг образца	Образец нагревается и находится под воздействием одноосного давления (не гидротермального)
Давление	От 0,5 до 4 ГПа	< 300 МПа	Равновесное давление пара	< 1 ГПа
Температура	Комнатная температура. Необходим последующий обжиг	< 300 °С	< 250 °С	На 250–300 °С выше точки кипения жидкости
Продолжительность выдержки	1 мин	10–60 мин	< 70 ч	< 60 мин
Вид пресс-формы	Поршнево-цилиндрическая пресс-форма из металла или карбидной керамики (Рисунок 1а)	Консолидация под одноосным давлением и в гидротермальной герметичной камере (Рисунок 1в)	Прессованный образец обрабатывается в гидротермальных условиях (Рисунок 1г)	Поршнево-цилиндрическая пресс-форма (Рисунок 1 (б))
Гидротермальные условия (Да/Нет)	Нет	Да	Да	Нет
Наличие жидкости	Проводится без жидкости	Спекание происходит в герметичном реакторе в парах воды	Присутствует растворитель облегчающий синтез вещества в керамике	Вода, кислотные или щелочные растворы или органические растворители

Продолжение таблицы 1.

Метод	Холодное «спекание» металлических порошков, CS	Гидротермальное горячее прессование, ННР	Реакционное гидротермальное жидкофазное уплотнение, rHLPS	Процесс холодного спекания (относящийся к керамике), ХС
Природа давления в системе	-	Равновесное давление пара	Гидротермальное давление	Одноосное давление создается механически. Жидкость может вытекать под давлением
Материалы	Металлы, включая тугоплавкие	Оксиды, карбонаты, бромиды, фториды, хлориды и фосфаты	Оксиды, карбонаты, фториды, хлориды и фосфаты	Оксиды, карбонаты, бромиды, фториды, хлориды и фосфаты, и их соединения
Механизм спекания	Пластическая деформация металлических частиц	-	-	Растворение материала в участках контакта частиц с повышенным химическим потенциалом и его пересадка на участки с пониженным химическим потенциалом
Относительная плотность проукта	Близка к теоретическому значению	70–98 %, полная плотность достигается при последующей обработке	70–90 %	80–100 %
Основные преимущества	Предотвращает рост зерен или термическую деградацию в метастабильных и наноструктурированных материалах	Низкая температура спекания керамических материалов	Возможен одновременный синтез и спекание керамического материала	Одноэтапный процесс спекания почти до теоретической плотности; возможность изготовления композита (керамика-полимер, керамика-металл); улучшенные функциональные свойства

Метод гидротермального реакционного спекания (HRS) упоминается в небольшом количестве публикаций [10], [15]. В этом случае в качестве исходного материала используется металлический предварительно уплотненный порошок, который окисляется в среде сверхкритического водного флюида (СКВФ), в ходе нагрева в металлической герметичной форме, где возникающее давление может достигать 100 МПа при температуре, приближающейся к 1000 °С [2]. Из-за сложности конструкции установки и очень малых размеров образцов данный метод не нашел применения [2] и не рассматривался подробно в данной работе.

Более универсальный подход к консолидации керамических порошков – метод ННР – был представлен в 1984 году [12]. Развитие данного направления основывалось на изучении образования горных пород и биоминерализации. Ключевое различие между холодным спеканием (ХС), относящимся к керамике, и ННР заключается в том, что в первом случае не используется герметичный реактор (образец не находится в гидротермальных условиях) [2]. Таким образом, жидкость представляет собой метастабильную переходную фазу, которая может выдавливаться и испаряться из рабочего объема по ходу процесса [2]. По мнению авторов работы [16], различия между ХС и ННР носят исключительно технологический характер и оба процесса обладают некоторыми общими механизмами. В качестве недостатков метода ННР авторы работ [2], [18] отмечают сравнительно узкую номенклатуру материалов, которые образуются и спекаются в ходе гидротермальных химических реакций (материалы на основе оксида кремния, биокерамика на основе гидроксиапатита, оксида циркония [17]), а также длительную выдержку до десятков часов под действием постоянного механического давления [18], [2].

Процесс rHLPS был запатентован в 2012 году [13]. Следующая работа по спеканию BaTiO_3 данным методом была опубликована в 2016 году [19]. Схема установки продемонстрирована на рисунке Рисунок 1 (в). В частично спеченном материале происходит химическая реакция (здесь $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) при погружении в жидкость в гидротермальных условиях (температура менее 200 °С в течение нескольких дней) [2]. Данный

способ не нашел широкого применения в основном из-за большой длительности обработки и сложности достижения высокой плотности керамики [2].

Ключевой особенностью процесса CS (Рисунок 1 (а)) является то, что компактирование металлических порошков осуществляется путем перегруппировки частиц и их пластической деформации при высоком давлении (до 500 МПа) [2]. Используется для металлических порошков Al, Cu, Co, Fe, сплавов FeTi, Nb, Mo, Ta и W [2].

В 2016 году был впервые представлен и начал активно развиваться новый метод изготовления керамических материалов, получивший название «Процесс холодного спекания» [6].

1.2 Холодное спекание керамических материалов

Процесс холодного спекания, то есть холодное спекание, – это новый способ спекания керамики в присутствии воды или водных растворов, которые играют роль активаторов процесса, с приложением одноосного давления, как правило, не более 500 МПа, которое обеспечивает уплотнение порошкового материала и его спекание при температурах ниже 450 °С [1], [20], [21].

Для изготовления керамического изделия методом ХС авторы работы [17] указывают на необходимость наличия двух составляющих: (а) подходящий порошок, из которого можно сформировать керамическое изделие, и (б) водосодержащая транспортная фаза (активирующая добавка) для облегчения массопереноса между частицами. На сегодняшний день в большинстве случаев используют жидкие фазы на основе воды, растворов кислот и щелочей, органических растворителей [17]. Иногда приблизительно 5 % объемной доли жидкой фазы от объема спекаемого материала достаточно для изготовления керамики этим методом [6], [20].

На данный момент было успешно продемонстрировано ХС более ста различных керамических и композиционных материалов [1]. Рэндалл и др. в работе [22] продемонстрировали, что при ХС снижение температуры может достигать

сотен градусов, а энергопотребление теоретически может быть снижено на два порядка по сравнению с традиционным высокотемпературным спеканием. К неорганическим материалам, которые были уплотнены с помощью ХС, относятся микроволновые диэлектрики [23], [24], [25], [26], полупроводники [29], [30], [31], сегнетоэлектрики [32], [33], [34], конструкционная керамика [35], литий-ионные катоды [36], твердотельные электролиты [37], керамические клеи [37], огнеупоры [38]. На рисунке 3 представлены потенциальные приложения процесса ХС.

Схема реализации и факторы, влияющие на процесс ХС, представлены на рисунке 2. Влажный порошок, помещенный в пресс-форму, подвергается воздействию одноосного давления от 100 до 500 МПа и температуры в диапазоне от 25 °С до 450 °С в течение периода времени от нескольких минут до нескольких часов.

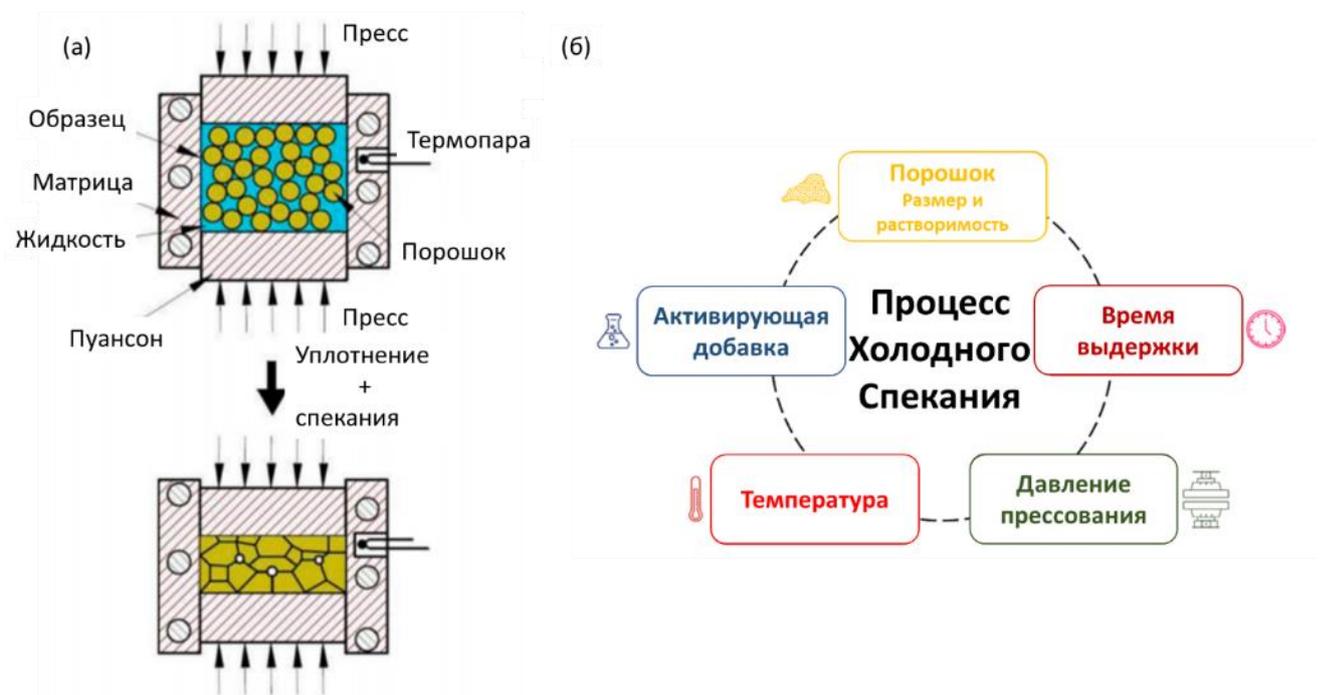


Рисунок 2 – Схема реализации (а) [4] и факторы, влияющие на процесс ХС (б) [1]



Рисунок 3 – Потенциальные приложения процесса ХС для изготовления керамики различного назначения [20], [29]

Помимо ряда преимуществ процессу ХС присущи и некоторые недостатки. Поскольку ХС осуществляется методом одноосного прессования в металлической пресс-форме, возможные форма и размеры изделия ограничены. Кроме того, между центром тела и его поверхностью может возникать неоднородность структуры; в ходе процесса не исключены градиенты давления из-за вытеснения воды через зазор между пуансонами и матрицей. Высокое давление относительно легко достижимо в лабораторных условиях для образцов малого размера, но затруднительно для крупногабаритных тел.

Несмотря на неполное понимание механизмов ХС, уже ведутся работы по масштабированию данного процесса с целью потенциального внедрения данного метода в промышленное производство. В работе [39] представлены результаты масштабирования процесса путем одновременного изготовления пяти образцов керамики из ZnO (Рисунок 4). Изготовленные данным методом образцы обладали относительной плотностью от 96,1 % до 97,4 %. Данный метод продемонстрировал свою эффективность и в перспективе может быть применен в производстве.

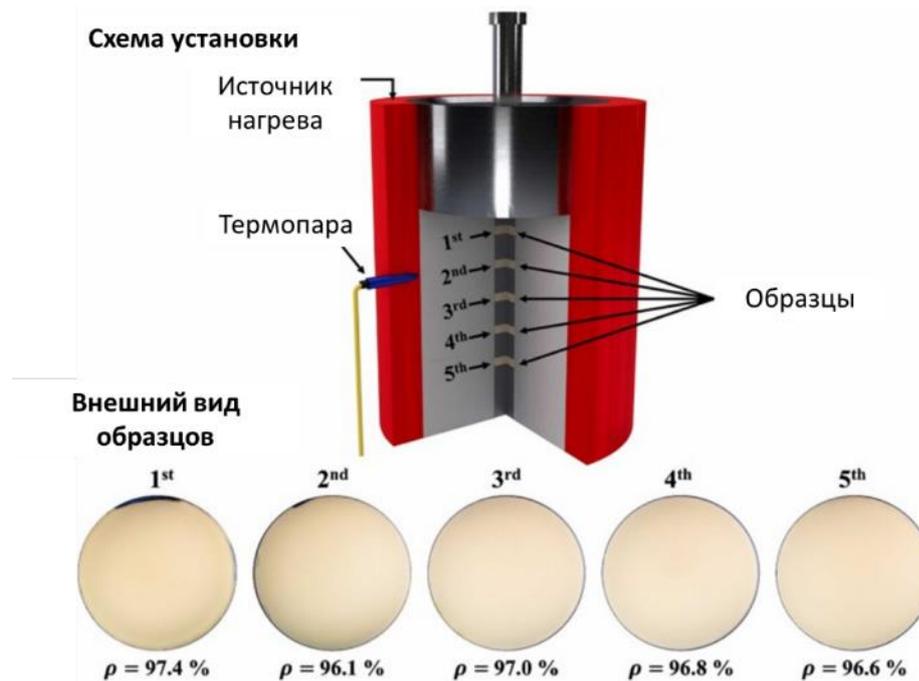


Рисунок 4 – Схема установки для одновременного спекания пяти образцов и внешний вид изготовленных образцов керамики [39]

Проведены попытки перейти от простой формы в виде дисков к более крупным и сложным, например, прямоугольной форме со стороной 50 мм [40], [41] (Рисунок 5). Увеличение масштаба выявило трудности в обеспечении однородной микроструктуры керамики из-за неравномерного испарения жидкости из рабочего объема, что приводит к градиентам плотности и разной скорости роста зёрен в разных участках тела. При производстве более крупных компонентов методом холодного спекания могут возникнуть технологические ограничения, связанные с уровнем прикладываемого давления. Таким образом, для изготовления более крупных тел методом ХС, необходимо решение двух задач: снижение прикладываемого механического давления и подбор режимов, обеспечивающих равномерность свойств и структуры по всему объему тела.

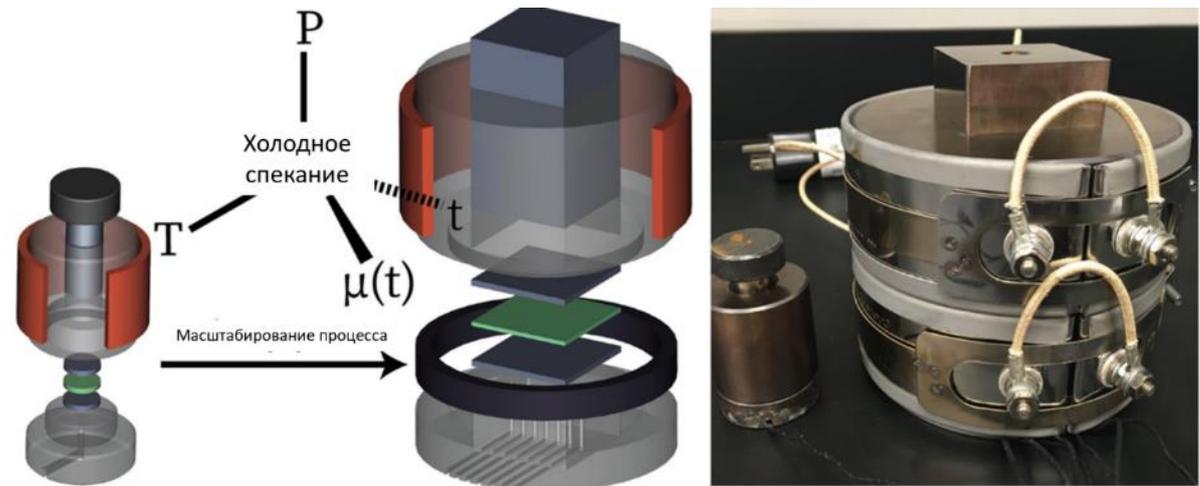


Рисунок 5 – Схема, иллюстрирующая процесс масштабирования [41]

1.3 Механизм холодного спекания

Начиная с работы [6], широкое распространение в литературе получила гипотеза о механизме холодного спекания, сутью которого является перераспределение массы вещества частиц за счёт растворения-осаждения, что ответственно и за рост зерен [17]. Схема механизма спекания представлена на рисунке 6, схема заполнения пор и роста зерен на рисунке 7 (а, б) соответственно. Схемы подготовлены на основе работы [42]. В точках контакта между частицами под действием механического давления повышается химический потенциал вещества частиц, происходит его растворение, перенос и осаждение из раствора на поверхность зерен, обращенных в поры, т.е. в зоне с меньшим химическим потенциалом [6], [43], [44]. Из-за растворения материала в зоне контакта происходит увеличение площади межзеренной границы и сближение центров контактирующих зерен. В результате формируется плотная структура с протяженными межзеренными границами, т.е. происходит спекание. При этом роль жидкой фазы на начальном этапе процесса (приложение механического давления при отсутствии нагрева) подразумевает облегчение проскальзывания частиц и их перегруппировки [43], [44]. Подобную роль также играет, например, временное технологическое связующее при полусухом прессовании заготовок в традиционной технологии керамики.

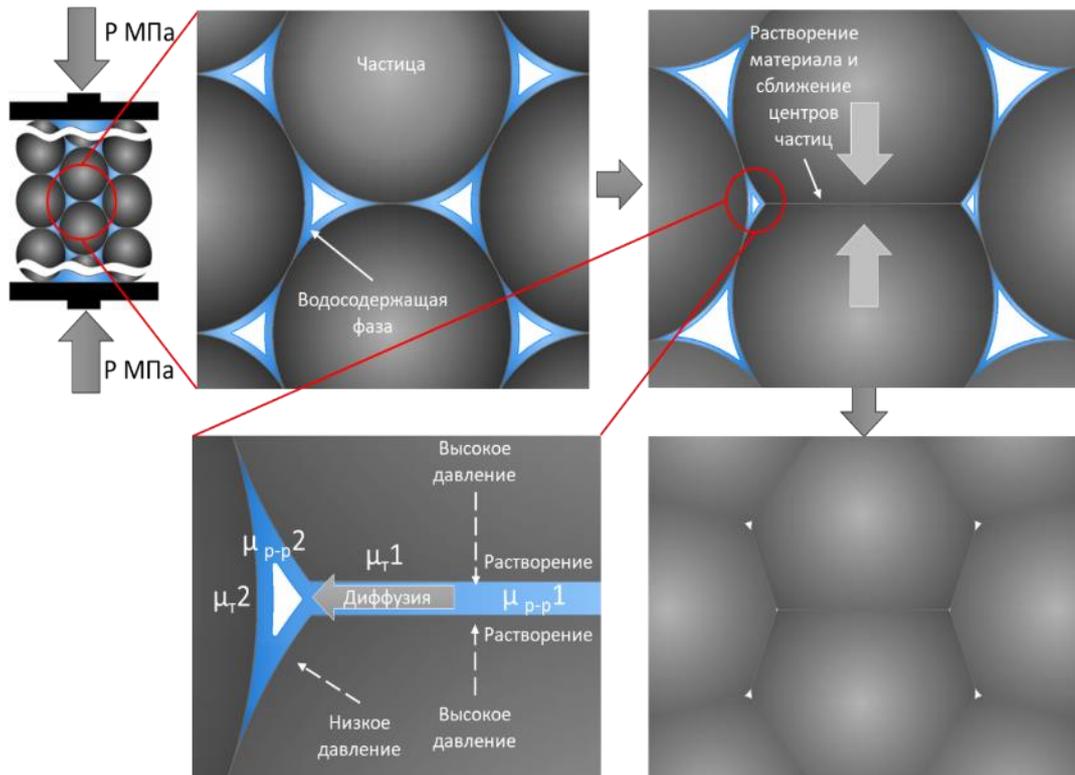


Рисунок 6 – Схематическое изображение представления механизма холодного спекания (на основе работы [42]): $\mu_{т1}$ – повышенный химический потенциал твердого тела в межзеренной границе; $\mu_{т2}$ – пониженный химический потенциал на поверхности частицы, направленной в центр поры; $\mu_{р-р1}$ – химический потенциал водосодержащей фазы в межзеренной границе; $\mu_{р-р2}$ – химический потенциал водосодержащей фазы в объеме поры

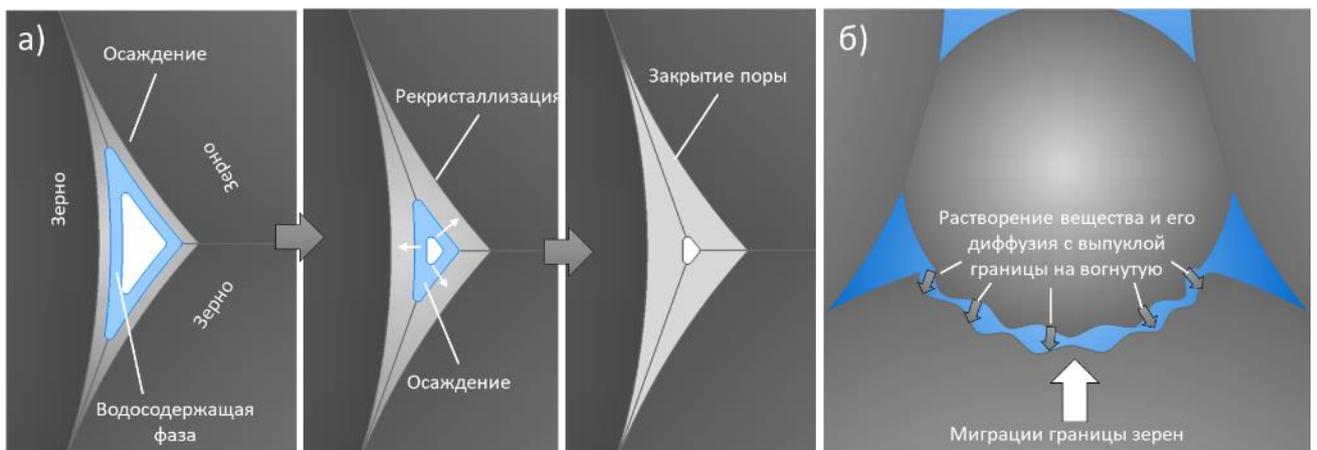


Рисунок 7 – Схематическое изображение заполнения поры и миграции межзеренной границы (на основе работы [42]): а) – процесс заполнения поры; б) – процесс миграции границы зерен

Рост зерен в условиях ХС в литературе объясняется двумя механизмами. Согласно первому, происходит эпитаксиальный рост зерен в направлении центров пор (Рисунок 7 (а)). Вторым механизмом, называемым в [42] коалесценцией зерен, состоит в следующем. Поверхность межзеренной границы содержит множество неровностей и мельчайших разделенных друг от друга прослоек, заполненных водосодержащей фазой (раствором). В случае контактов зерен разного размера поверхность контакта оказывается искривлена с центром кривизны со стороны зерна меньшего размера, и это создаёт движущую силу перемещения межзеренной границы, которое происходит через эти прослойки жидкой фазы путем растворения вещества с выпуклой стороны и осаждения на вогнутой (Рисунок 7 (б)). На рисунке 8 представлено СЭМ-изображение керамики ZnO, изготовленной методом ХС, где на крупных вставках на изображениях в) и г) желтым цветом отмечены участки слияния отдельных зерен по механизму, описанному выше. Следует также учитывать, что осаждение материала из жидкой фазы возможно только из пересыщенного раствора [45]. В условиях ХС образование пересыщенного раствора, предположительно, возможно благодаря удалению воды через зазор пресс-формы. В работе [46] представлен механизм образования перешейка между частицами разного диаметра за счет поддержания необходимого значения степени пересыщения. На поверхности частиц гипса образуется пленка водного раствора толщиной от 5 до 1000 мкм [46]. При сближении частиц разного диаметра их приповерхностные слои перекрываются и формируются условия, при которых приповерхностный слой крупного зерна становится пересыщенным по отношению к приповерхностному слою зерна меньшего диаметра. В результате этого происходит осаждение материала в местах, имеющих максимальную кривизну поверхности, то есть в область контакта двух частиц. Следует учитывать, что данный процесс описан для стандартных условий, но может быть использован для формирования представлений о механизме ХС.

Схематичная иллюстрация различных составляющих механизма процесса ХС и их взаимосвязи показана на рисунке 9. Авторы работы [20] продемонстрировали предполагаемую «хронологию» процессов ХС. они

отмечают, что главная цель этого рисунка не в том, чтобы представить конкретный набор событий, которые происходят в строгой последовательности, а в том, чтобы подчеркнуть разнообразное количество механизмов формирования структуры, которые могут способствовать ХС [20]. Вертикальные черные линии обозначают процессы/механизмы, тесно связанные друг с другом.

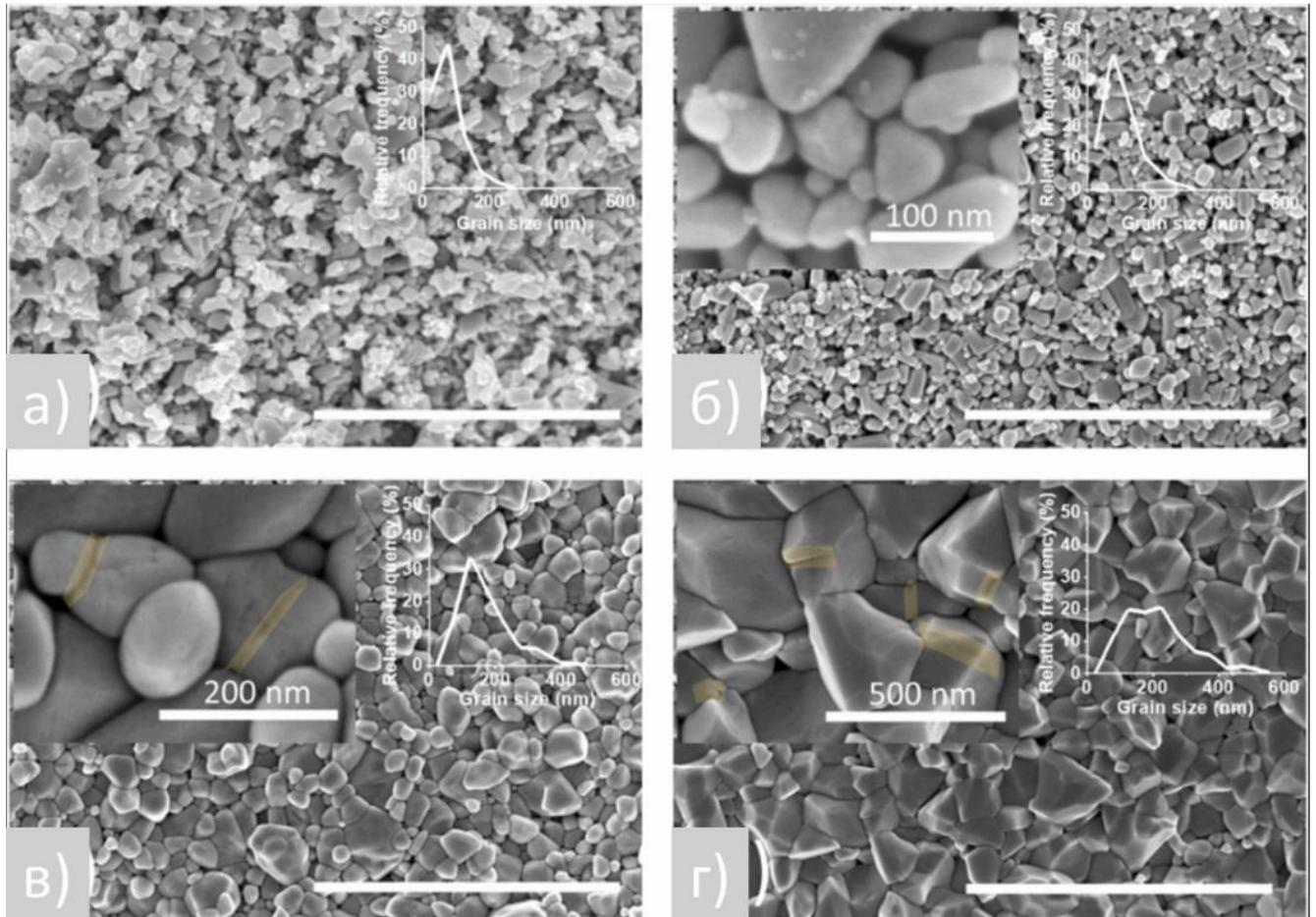


Рисунок 8 – СЭМ-изображение исходного порошка и керамики из ZnO, изготовленной методом ХС [42]: а) – Исходный порошок; б–г) – образцы керамики

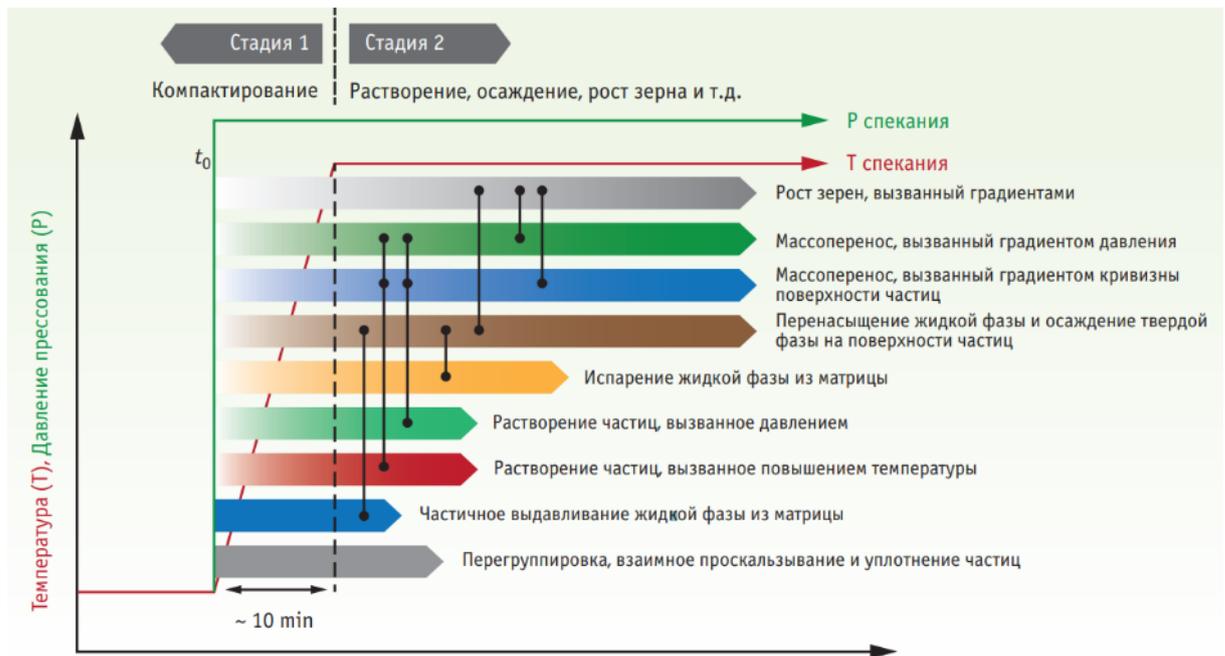


Рисунок 9 – Схематическая иллюстрация составляющих механизма процесса холодного спекания [18], [20]

Активирующие добавки, вводимые в исходный порошок, влияют на pH среды, за счет чего увеличивается растворимость оксида. Так, в работе [47] представлены термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса для стандартных условий, демонстрирующие влияние pH среды на растворимость ZnO. Расчеты показывают, что ZnO может растворяться самопроизвольно в кислой среде. В работе [48] представлена полная зависимость растворимости ZnO от pH среды. Показано что ZnO практически нерастворим в нейтральной среде, но при увеличении или уменьшении pH растворимость увеличивается. Подобное явление наблюдается для BaTiO₃ в присутствии добавки Ba(OH)₂·8H₂O [49], [50]. При 78 °C Ba(OH)₂·8H₂O разлагается с выделением кристаллизационной воды, образуется раствор-расплав с сильнощелочной средой и в этих условиях происходит растворение BaTiO₃ с образованием ионов Ba²⁺ и [Ti(OH)_{4+x}]^{x-}. В качестве доказательства механизма растворения-осаждения при ХС авторы работы [42] указывают близость значений энергии активации роста зерен керамики, изготовленной методом ХС, и энергии активации роста среднего размера частиц порошков в контакте с разными растворами и при обработке в гидротермальных условиях. Средняя величина энергии активации роста среднего размера частиц

порошков согласно [51]–[55] составляет 39,6 кДж/моль, Среднее значение 43 кДж/моль энергии активации роста зерен керамики при ХС ZnO [56].

Однако некоторые исследования показали, что в процессе ХС участвуют более сложные механизмы, которые ещё не до конца понятны [2]. Было отмечено, что в модели переосаждения существует проблема: растворение и осаждение являются исключительно поверхностными явлениями и могут приводить только к укрупнению частиц, но не могут способствовать уплотнению пористого тела как совокупности контактирующих частиц. Было установлено, что ХС ZnO происходит уже в присутствии 1,7 масс. % воды, количество которой соответствует модели пленки воды на поверхности частиц толщиной в два мономолекулярных слоя и недостаточно для протекания процессов растворения-осаждения [7]. Теме переноса массы благодаря поверхностной диффузии посвящены работы [57], [58]. В результате при описании стадии переноса массы в модели ХС акцент с механизма переосаждения был перенесён на механизм поверхностной диффузии. Взаимодействие воды с твердой фазой оксида может приводить не только к растворению, но также к гидроксильрованию последней без перехода вещества в жидкую фазу. Так, в простых и сложных оксидах за счет обратимого гидроксильрования наблюдались процессы массопереноса, которые авторы работ [59], [60], [61] называют твердофазной подвижностью.

В таблице 2 представлены основные представления о механизмах ХС.

Таблица 2 – Основные представления о механизмах холодного спекания

Основное представление механизма	Описание механизма	Источник
Компактирование оксидного порошка благодаря переходной жидкой транспортной фазе	Жидкая фаза способствует переносу вещества по механизму растворения-осаждения. Растворение происходит в зонах с высоким механическим напряжением контактирующих частиц с последующим переносом диффузией и осаждением на бесконтактных поверхностях с низким напряжением. Активирующие добавки определяют рН среды и повышают растворимость оксида.	[2], [6], [17], [20], [30], [44], [62], [63], [64], [65], [66], [67], [68]

Продолжение таблицы 2.

Основное представление механизма	Описание механизма	Источник
Поверхностная диффузия благодаря образованию сильно дефектных границ зёрен при взаимодействии с жидкостью	Адсорбция воды приводит к образованию высокодефектного слоя на границах частиц и уменьшает энергию активации диффузии.	[7], [58], [62]
Усиление поверхностной диффузии добавкой кристаллической транспортной фазы без добавления жидкой фазы	Присутствие адсорбированной воды и структурной воды в добавке $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ способствует усилению поверхностной диффузии и росту размера частиц.	[57]

Таким образом, в литературе присутствуют экспериментальные подтверждения как явления растворения-осаждения, так и твердофазных механизмов ХС оксидов. Вместе с тем отсутствует согласованное представление о вкладе каждого из этих механизмов в единый процесс спекания керамики и роста её зерен в условиях ХС.

1.4 Холодное спекание керамики на основе ZnO

ZnO – это полупроводник n-типа, широко использующийся в газовых датчиках, светодиодах, варисторах, пьезоэлектрических устройствах [23]. Варисторная керамика на основе ZnO демонстрирует отличные характеристики для использования ее в качестве поглотителей перенапряжений в электронных схемах и разрядников в системах электроснабжения [32]. Для ее спекания по традиционной технологии требуется температура выше 1100 °С [69], [70]. Керамика из ZnO является наиболее часто используемой для изучения процессов, происходящих при ХС. Обусловлено это тем, что у нее относительно невысокая температура спекания традиционным способом, от 1100 °С до 1300 °С, но заметно проявляется ухудшение электрофизических свойств из-за роста зерен при данных температурах [73]. Однако сведения о влиянии режимов ХС (давление прессования, температура, продолжительность изотермической выдержки,

содержание активатора) на характеристики и микроструктуру керамики значительно различаются [73].

В работе [23] изучали ХС ZnO, используя для сравнения широкий диапазон давлений, температур и концентраций водных растворов уксусной кислоты (0,1–17,5 моль/л), примененных в качестве активирующей добавки. Добавка растворов уксусной кислоты имела решающее значение для достижения высокой плотности керамики, оптимальная концентрация 1,0 моль/л. Сообщалось, что давление 387 МПа в сочетании с температурой 300 °С позволяет изготовить образцы с относительной плотностью не менее 99,0 %. Более низкое давление 77 МПа приводило к увеличению плотности образца за счет перегруппировки частиц, увеличения размера и изменения формы, однако образование шейки между частицами не наблюдалось, что согласуется с работой [71]. Образцы, изготовленные при давлении 250 МПа и температуре 300 °С, также показали плотность более 98 % от теоретической и увеличение среднего размера зерен, но образование шейки не происходило (Рисунок 10 (в)). При повышении давления до 374 МПа (Рисунок 10 (г)) морфология образца схожа со случаем высокотемпературного спекания [73].

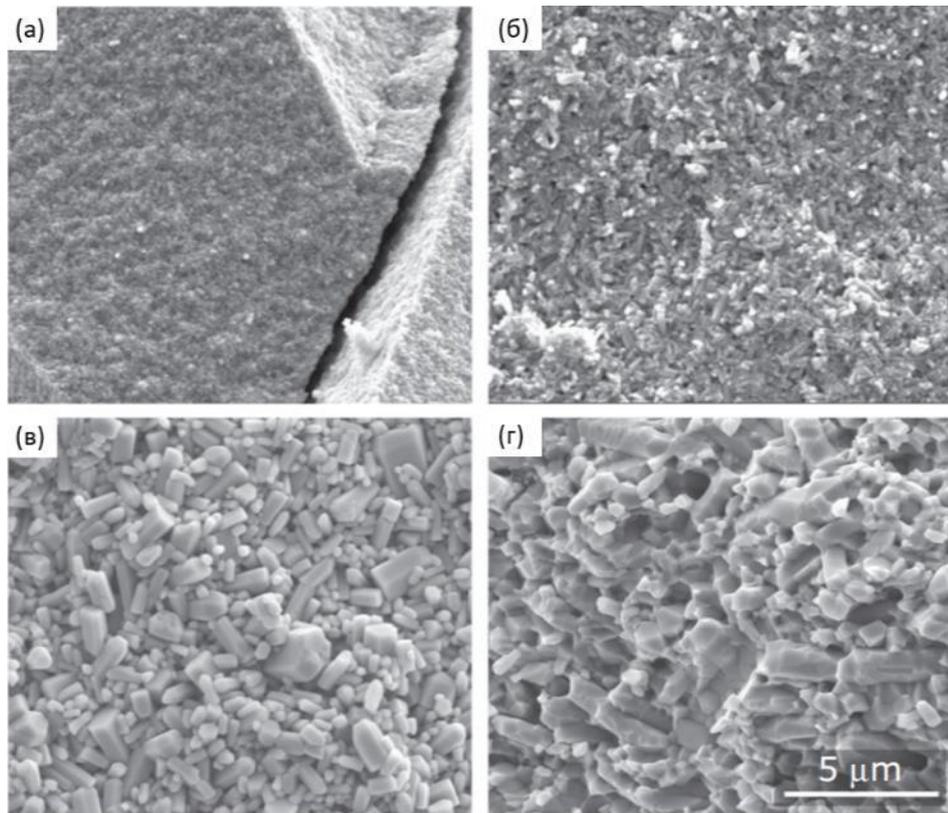


Рисунок 10 – СЭМ-изображения поверхности излома керамики из ZnO, изготовленной методом ХС [71]: (а) – ХС при 120 °С и 250 МПа; (б) – ХС при 200 °С и 250 МПа; (в) – ХС при 300 °С и 250 МПа; (г) – ХС при 300 °С и 375 МПа

Цзян и др. в работе [30] представили результаты изготовления методом ХС при температуре 150 °С и давлении 220 МПа керамики из ZnO с относительной плотностью 97,4 %. В качестве активатора использовали 20 масс. % одномолярного водного раствора уксусной кислоты. Канг и др. в работе [64] представили результаты по исследованию влияния прикладываемого при ХС механического давления в интервале от 150 до 600 МПа на относительную плотность керамики, которое оказалось несущественным. Были изготовлены образцы керамики из ZnO с относительной плотностью до 95,0 %. ХС проводили при температурах от 120 °С до 130 °С. В качестве активатора использовали добавку 4 масс. % раствора ацетата цинка концентрацией 0,6 моль/л. Особое внимание авторы работы [64] уделили исследованию влияния замедления испарения жидкой фазы через зазор между матрицей и пуансонами в процессе ХС с помощью двух полимерных уплотнителей (Рисунок 11 (а)). Продемонстрировано, что наличие уплотнения зазора пресс-формы позволяет в два раза снизить прикладываемое

давление прессования для достижения тех же результатов, что и без уплотнения (Рисунок 11 (б)). Кроме того, авторы отмечают важность создания гидротермальных условий, влияющих на процесс уплотнения керамики на начальном этапе холодного спекания, длительность существования которых увеличивается при уплотнении зазора пресс-формы полимерными уплотнителями.

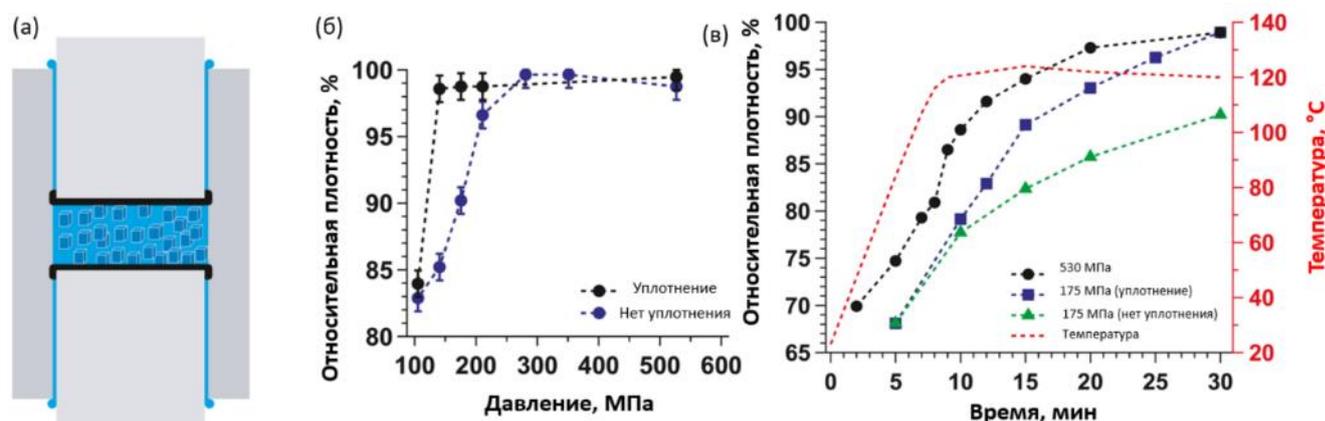


Рисунок 11 – Холодное спекание с полимерными уплотнителями рабочей зоны пресс-формы [64]: (а) – схема пресс-формы; (б) – зависимость плотности керамики от давления и наличия/отсутствия полимерных уплотнений; (в) – зависимость плотности образцов ZnO и температуры рабочей зоны от длительности процесса при различных давлениях прессования и наличии/отсутствии полимерных уплотнителей (красной пунктирной линией показан средний температурный профиль процесса холодного спекания)

В работах [7], [72] керамика из ZnO с относительной плотностью не менее 90 % была изготовлена методом ХС путем добавления в исходный порошок по отношению к массе сухого порошка от 1,6 до 7 масс. % воды. В работе [73] авторы отмечают, что столь существенная разница в количестве водной среды, которое потребовалось для изготовления плотной керамики из ZnO, может быть связана как с характеристиками исходного порошка и применяемых добавок, так и с особенностями конструкции пресс-формы и влиянием параметров процесса: температуры, времени и давления [73]. Гонсалес-Хулиан и др. [7] объясняют формирование плотной керамики переносом массы за счет поверхностной диффузии в слое с повышенным содержанием дефектов, образовавшихся из-за, образовавшихся из-за обратимого гидроксирования на поверхности оксидных частиц. Использование в качестве активирующих добавок $Zn(CH_3COO)_2$ или

уксусной кислоты было мотивировано фактами роста и коалесценции наночастиц ZnO, содержащих остаточный ацетат, во влажной среде при температурах около 85 °С, зафиксированными в работе [74]. В целом, авторы [7] предположили, что жидкая фаза выполняет пять основных функций в ходе ХС керамики ZnO:

- а) уменьшение трения между частицами, из-за чего происходит достижение более плотной начальной упаковки порошка,
- б) растворение ионов Zn^{2+} и O^{2-} с поверхности порошка,
- в) образование дефектов в кристаллах ZnO за счет диффузии H^+ и OH^- ,
- г) образование высокодефектных путей диффузии между зёрнами,
- д) удаление карбонатов.

Считается, что эти эффекты дополнительно усиливаются присутствием в растворе ацетата цинка. В статье [71] указывается, что жидкая фаза играет более сложную роль, чем предполагалось в первоначальных исследованиях.

Представлены две работы [75], [76], посвященные исследованию влияния размера частиц исходного порошка на процесс ХС. В работе [75] исследовали влияние введения наноразмерных частиц диаметром от 20 до 100 нм в исходный порошок ZnO с диаметром частиц от 0,2 до 1 мкм на относительную плотность керамики и её фотолюминесцентные свойства. Содержание наноразмерного порошка составляло от 1 до 10 масс. %. В качестве активатора использовали добавку одномолярного водного раствора уксусной кислоты в количестве 20 масс. % по отношению к сухому порошку. Отмечена эффективность введения наноразмерного порошка, т.к. оно позволило изготовить методом ХС образцы керамики с относительной плотностью не менее 95,0 % при всех содержаниях введенной фракции наноразмерного порошка, давлении 750 МПа и температуре 170 °С.

Авторами работы [76] проведено исследование ХС двух порошков с размером частиц от 20 до 30 нм и от 40 до 100 нм. Отмечена важность подбора условий ХС (давление, температура, скорость нагрева, природа и содержание активирующей добавки) в зависимости от размера исходного порошка. Связано это с тем, что порошки с различным распределением частиц по размерам имеют

разную структуру агломератов и коэффициент трения между частицами. Использование нанодисперсного порошка позволило изготовить керамику с относительной плотностью 90,0 % при давлении 300 МПа, температуре 250 °С с использованием в качестве активатора 3,2 масс. % деионизированной воды. Природа окружающей атмосферы, т.е. проведение ХС в вакууме, в атмосфере аргона или на воздухе, не оказывает существенного влияния на характеристики керамики. Для сравнения ХС с традиционной технологией авторы спрессовали исходные порошки при давлении 300 МПа и обожгли прессовки в воздушной атмосфере при температуре 1100 °С с изотермической выдержкой 1 ч. СЭМ-изображения образцов керамики, изготовленных традиционным способом и методом ХС, представлены на рисунке 12. Продемонстрировано, что метод ХС позволяет изготовить керамику со средним размером зерен на порядок меньше, чем при традиционной технологии.

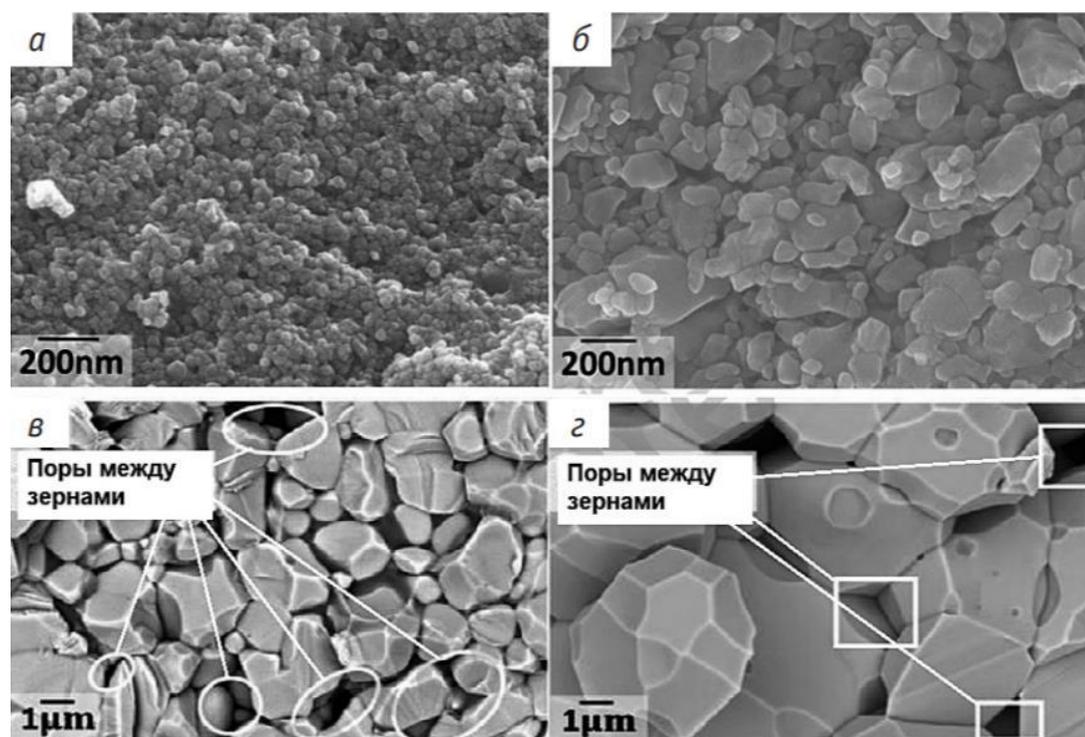


Рисунок 12 – Микроструктуры образцов керамики ZnO с различными исходными размерами частиц порошка [76]: а – ХС порошка со средним размером частиц от 20 до 30 нм при давлении 300 МПа, температуре 250 °С; б – ХС порошка со средним размером частиц от 40 до 100 нм при давлении 300 МПа, температуре 250 °С; в – традиционное спекание порошка со средним размером частиц от 20 до 30 нм; г – традиционное спекание порошка со средним размером частиц от 40 до 100 нм

В некоторых случаях для повышения плотности керамики, улучшения свойств и удаления аморфных или примесных фаз на границах зерен после ХС проводят дополнительную термическую обработку. В зависимости от химического состава исходного порошка эту обработку проводят при температурах от 600 °С до 1200 °С [28], [78], [79]. Температуры дополнительной термической обработки существенно выше значений, при которых происходит процесс ХС, но они значительно ниже температур традиционного обжига [18]. Так, Цзин и др. в работе [80] сообщили об улучшении электропроводности керамики из ZnO за счет последующего отжига в контролируемой атмосфере. В результате холодного спекания при 250 °С под давлением 350 МПа в течение 1 ч керамика из ZnO имела относительную плотность 97,5 %, но очень низкую электропроводность 0,0005 См/см. Дополнительная термообработка в аргоне при 500 °С позволила повысить электропроводность до 16,4 См/см (Рисунок 13 (ж)). Улучшение электропроводности авторы объясняют образованием однородной кристаллической структуры ZnO, с увеличением концентрации кислородных вакансий и межузельных атомов цинка за счет десорбции кислорода на границах зерен при отжиге в атмосфере аргона.

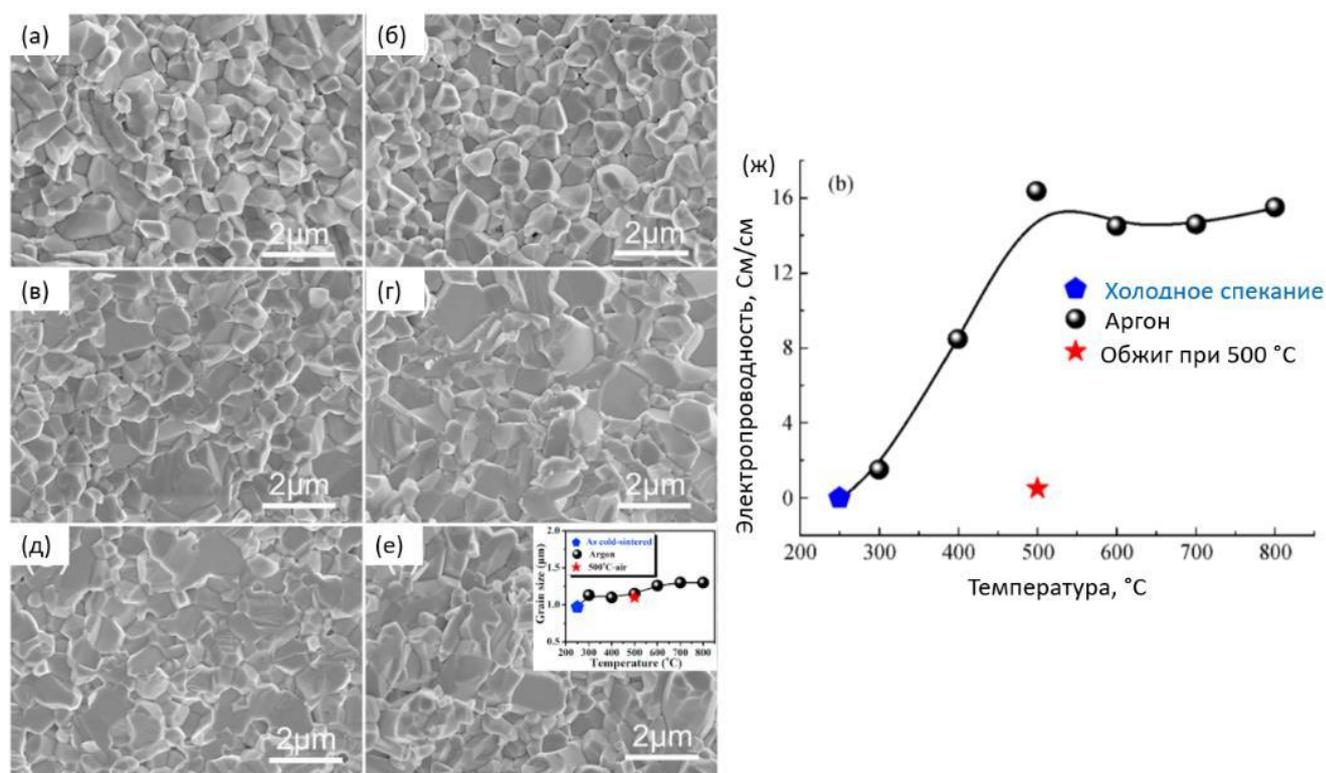


Рисунок 13 – Микроструктура поперечного сечения керамики, подвергнутой холодному спеканию при 250 °С, и керамики, подвергнутой дополнительной термической обработке от 300 °С до 800 °С, и электропроводность образца ZnO после холодного спекания и дополнительной термообработки в аргоне и на воздухе [80]: (а) – микроструктура керамики, изготовленной методом ХС при 250 °С; (б) – керамики, изготовленной методом ХС и подвергнутой дополнительной термической обработке при 300 °С; (в) – также при 500 °С; (г) – также при 600 °С; (д) – также при 800 °С в атмосфере Ar; (е) – также при 500 °С на воздухе; (ж) – электропроводность образца ZnO после ХС и дополнительной термообработки в аргоне и на воздухе

В работе [81] был представлен новый двухэтапный способ реализации процесса ХС керамики из ZnO с начальной стадией повышения плотности укладки порошкового материала, смоченного деионизированной водой, при давлении 1,5 ГПа в течение 10 мин, за которой следует стадия ХС при давлении 300 МПа в ходе изотермической выдержки в течение 45 мин при температуре 250 °С. Этот способ позволил изготовить керамику из ZnO с относительной плотностью 97,5 % и средним размером зерен 39 нм, т.е. в наноразмерном диапазоне. Средний размер частиц исходного порошка 30 нм. Получение такой мелкозернистой структуры объясняется гомогенным образованием новых зерен размером до 5 нм по механизму растворения-осаждения, которые заполняют межзеренное пространство

около крупных частиц, из-за чего значительно увеличивается плотность прессовки. Далее происходит дополнительное повышение плотности спеченного материала за счет повторного осаждения на поверхности зерен, что приводит лишь к ограниченному увеличению среднего размера зерен.

В работе [82] была сконструирована установка, представляющая собой капиллярную трубку, позволяющая визуально наблюдать процессы, происходящие при ХС ZnO при температурах до 150 °С и давлении до 220 МПа. ХС проводили в диапазоне давлений от 25 до 175 МПа и диапазоне температур от комнатной до 150 °С. Как отмечает автор работы [82], высота засыпки порошка в капилляре весьма велика по отношению к диаметру поперечного сечения по сравнению со случаем одноосного полусухого прессования. Такое соотношение сторон засыпки порошка было необходимо, чтобы было возможно с помощью видеокамеры детально наблюдать все стадии процесса ХС. По мнению автора статьи, записанные на камеру изображения процесса демонстрируют три различные стадии ХС (Рисунок 14). Первая стадия следует за приложением одноосной нагрузки к обрабатываемому порошку. Порошок на этой стадии приобретает форму гантели за счет перераспределения частиц в зонах контакта с верхним и нижним пуансоном. Но на второй стадии этот эффект устраняется. На третьей стадии происходит интенсивное удаление жидкой фазы из рабочего объема, причем удаление воды из спрессованного порошка происходит при температурах от 100 °С до 125 °С вне зависимости от прикладываемого давления. Первая и вторая стадия представляют собой процесс перегруппировки частиц, который приводит к повышению плотности прессовки. В работе [82] отмечено, что процессы переноса вещества частиц, включающие стадии растворения – переноса – повторного осаждения, которые необходимы для достижения высокой плотности керамики, происходят на третьей стадии.

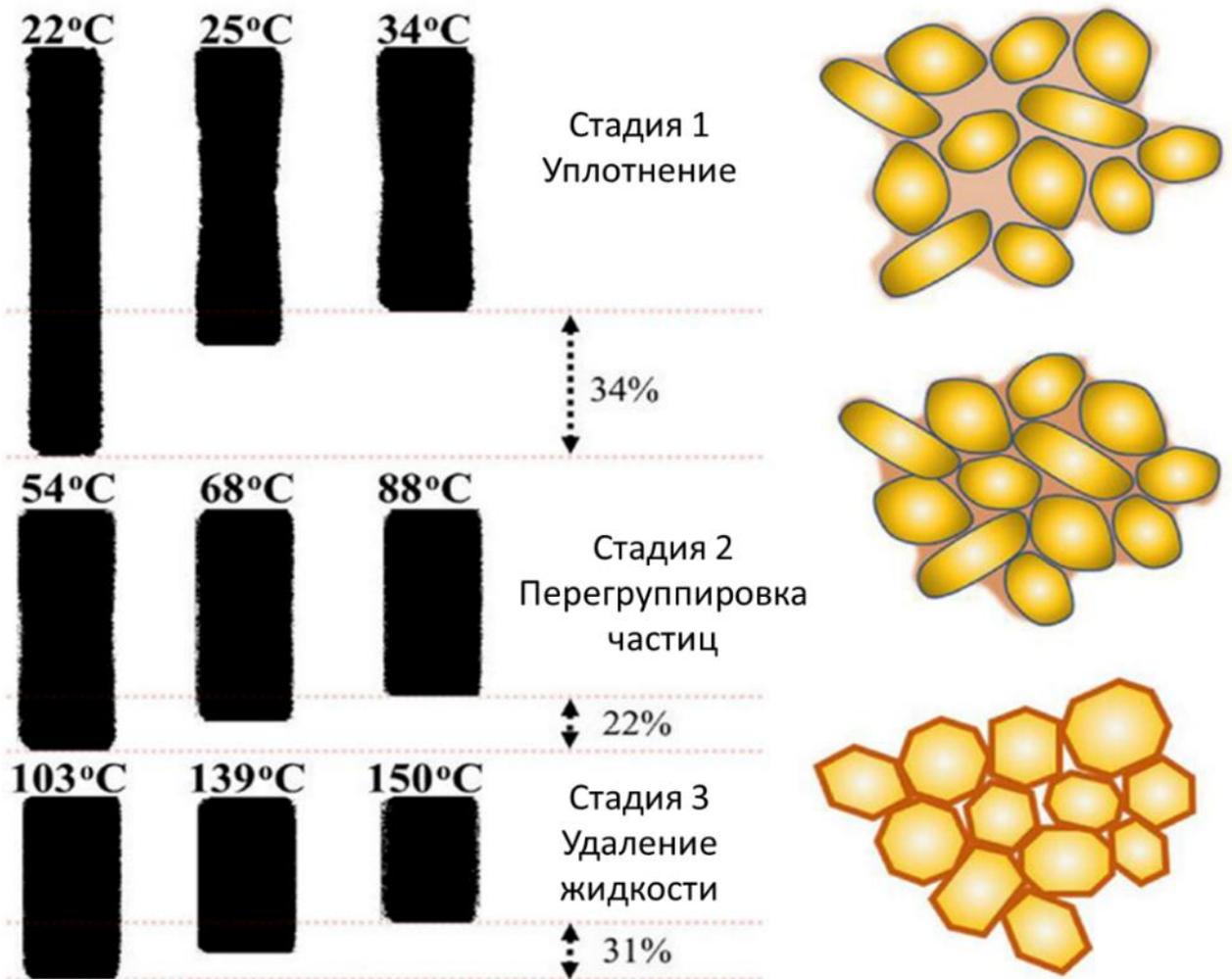


Рисунок 14 – Процесс уплотнения порошка ZnO при 150 МПа, нагретого до температуры 150 °С со скоростью 5 °С/мин. Пунктирные красные линии детализируют усадку материала на каждой стадии спекания. Рисунки справа демонстрируют визуальную интерпретацию уплотнения частиц на этих стадиях [82]

Ранее во всех опубликованных работах процесс ХС проходил в непрозрачных пресс-формах. Реализация ХС в прозрачном капилляре позволила наблюдать динамику удаления жидкой фазы из спекаемой смеси. Визуальное представление процесса ХС показано на рисунке 15. Первая локальная точка максимума на кривой скорости усадки соответствует моменту, когда с помощью видеокамеры впервые наблюдается выход жидкости из образца. Подобное явление наблюдалось во всех образцах независимо от давления и скорости нагрева.

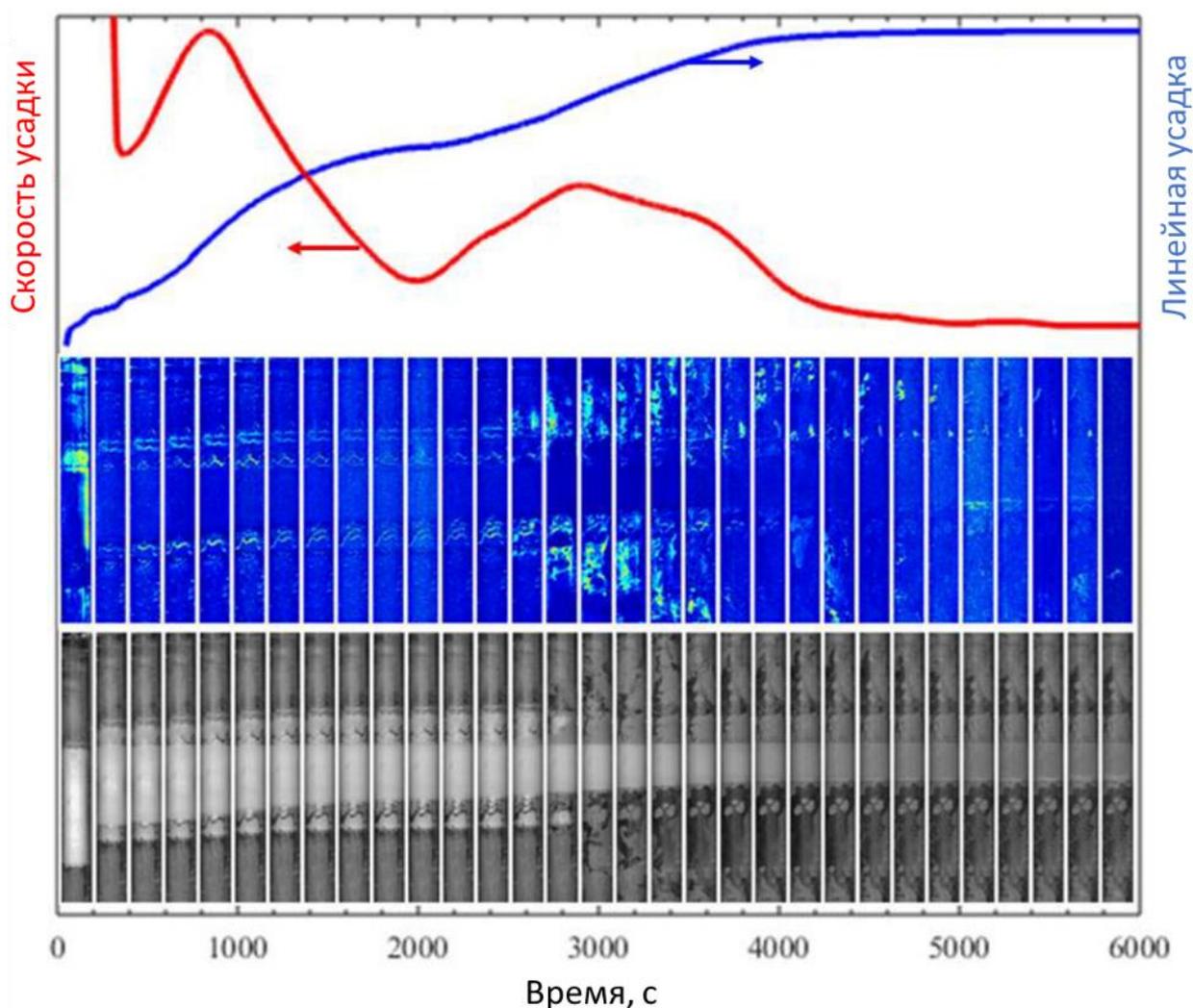


Рисунок 15 – Изображения порошка в капилляре в ходе ХС при давлении 100 МПа, температуре 150 °С [82]. На графиках (вверху) показаны относительная усадка и скорость усадки образца в ходе эксперимента. Ярко окрашенные участки (в середине рисунка) показывают области интенсивного движения жидкости, синие области показывают незначительные перемещения порошкового материала. Необработанные изображения прессовки продемонстрированы на нижней части рисунка.

В работах [39], [82] были представлены данные по измерению механических свойств керамики из ZnO, изготовленной методом ХС. Прочность образцов измеряли с помощью метода «шар на трех шарах», описанному в работе [83]. Средняя прочность образцов с относительной плотностью 97 %, изготовленных при давлении 530 МПа, температуре 150 °С с изотермической выдержкой 30 мин составила 64,4 МПа, в два раза меньше, чем прочность керамики, изготовленной традиционным методом при температуре обжига от 1170 °С. В работе [39] керамика из ZnO с относительной плотностью изготовлена методом ХС из

нанопорошка при температуре 300 °С, давлении 335 МПа, с добавкой 13 масс. % водного раствора муравьиной кислоты концентрацией 2 моль/л. Средняя прочность такой керамики составила 120 МПа. Достигнуть этого, по мнению авторов [39], позволило уменьшение скорости нагрева до 10 °С/мин и использование пресс-формы высокого класса точности размеров и допусков, за счет чего была обеспечена равномерность структуры керамики по объему.

1.5 Холодное спекание керамики на основе BaTiO₃

Титанат бария BaTiO₃ является одним из важнейших материалов среди соединений с перовскитовой кристаллической структурой, широко применяющейся в электронике. Он демонстрирует высокую относительную диэлектрическую проницаемость при комнатной температуре (~ 3500). Титанату бария в настоящее время уделяется огромное внимание в электронной промышленности [99]. Этот материал нетоксичен, имеет невысокую стоимость и превосходную стабильность [99]. Ежегодно производится около трех триллионов многослойных керамических конденсаторов (далее – МКК) на основе BaTiO₃ [88], [89], [90].

Для спекания керамики из BaTiO₃ и формирования однородной микроструктуры и высокой плотности по традиционной технологии требуется обжиг при температуре от 900 °С до 1400 °С. Желаемого результата можно достичь с помощью твердофазного, искрового плазменного или микроволнового спекания [95], [96], [97], [98]. Однако высокотемпературная обработка при использовании традиционных технологий может привести к укрупнению зерен и снижению диэлектрических характеристик материала [91], [92], [93], [94]. Размер зерен имеет решающее значение при изготовлении МКК, где толщина слоя диэлектрика может составлять менее одного микрометра.

В последнее время наблюдается повышенный интерес и рост количества публикаций по ХС BaTiO₃. В большинстве описанных в литературе примеров процесс ХС BaTiO₃ происходит при давлении от 350 до 500 МПа и температуре не

более 300 °С. Применение холодного спекания позволяет снизить себестоимость керамики и расширяет спектр возможностей по созданию различных композиционных материалов на основе ВаТiО₃. Краткий обзор технологических режимов изготовления керамики из ВаТiО₃ и композиционных материалов на ее основе представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры изготовления керамики из BaTiO_3 и композиционных материалов на его основе методом ХС [99]

Исходный материал	Активатор	Температура обработки	Давление, МПа	Продолжительность выдержки при ХС	Источник
BaTiO_3	NaOH и KOH	300 °С	520	12 ч	[34]
$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{TiO}_3$	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	От 100 °С до 350 °С	500	От 10 до 120 мин	[100]
$\text{Ba(OH)}_2 + \text{TiO}_2$	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	ХС при 180 °С. Вторичный обжиг при 900 °С	430	От 15 до 120 мин	[101]
BaTiO_3	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	150 °С	350	1, 3 и 15 ч	[102]
BaTiO_3	H_2O	От 80 °С до 150 °С	350	0,5 и 1 ч	[102]
BaTiO_3 с порошками политетрафторэтилена (ПТФЭ) (композит)	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	225 °С	350	2 ч	[102]
BaTiO_3	H_2O	Переменный ток при напряжении от 20 до 50 В с внешним нагревом при температуре от 65 °С до 200 °С или без него	390	–	[103]
BaTiO_3 , обработанный катехолом	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	200 °С	350	75 мин	[104]
BaTiO_3 с п-фениленоксидом (композит)	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	225 °С	350	12 ч	[105]
BaTiO_3 , полученный гидротермальным методом	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или деионизированная вода	ХС при 220 °С. Вторичный обжиг при 700 °С и 900 °С	500	1,5 ч	[33]
$\text{BaTiO}_3 + \text{ZnO}$	Уксусная кислота + вода	350 °С	166	1 ч	[106]
BaTiO_3 с ПТФЭ (композит)	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Уксусная кислота + вода	225 °С	350	2 ч	[107]

Исследования влияния технологических параметров и добавок на процесс ХС керамики на основе BaTiO_3 авторы работы [108] условно разделили на несколько этапов в хронологическом порядке. В исследованиях первого этапа в качестве добавок для активации холодного спекания использовали воду и водные растворы кислот [68], [101], [109]. Из-за отщепления ионов Ba^{2+} и реакции с углекислым газом из воздуха в растворе происходило образование карбоната бария BaCO_3 . Удаление BaCO_3 и, соответственно, улучшение свойств керамики было возможно путем вторичной термообработки при температурах гораздо более низких, чем температуры обжига для спекания в традиционных технологиях [100]. В качестве активирующей добавки на втором этапе исследований холодного спекания BaTiO_3 использовали смесь NaOH-KOH , несмотря на её сильную коррозионную активность, особенно при $300\text{ }^\circ\text{C}$, разрушительную для стальных форм и в целом опасную для окружающей среды [34]. В рамках третьего этапа в качестве активатора использовали добавку $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, названную авторами «флюсом», для одностадийного ХС при температурах от $150\text{ }^\circ\text{C}$ до $280\text{ }^\circ\text{C}$, что способствовало изготовлению керамики из BaTiO_3 без примеси карбоната [102], [104], [105], [107].

В работе [109] для ХС BaTiO_3 в качестве активирующей добавки использовали флюс $\text{Ba(OH)}_2/\text{TiO}_2$, в котором молярное соотношение $\text{Ba(OH)}_2/\text{TiO}_2$ составляло 1,2:1. В результате ХС при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 430 МПа и продолжительности изотермической выдержки до 3 ч формируется композит, состоящий из кристаллического BaTiO_3 , окруженного аморфной фазой BaTiO_3 , образование которой объясняется реакцией Ba(OH)_2 и TiO_2 в гидротермальных условиях. Образец в результате ХС имеет относительную плотность не более 93 % и относительную диэлектрическую проницаемость 65 при частоте 1 МГц (при комнатной температуре). Обнаружено, что в керамике, изготовленной методом ХС, образуется примесная фаза BaCO_3 , содержание которой уменьшается при дополнительной термической обработке от $700\text{ }^\circ\text{C}$ до ее полного исчезновения при $900\text{ }^\circ\text{C}$. При дополнительной термообработке выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ происходит увеличение размера и изменение формы зерен BaTiO_3 за счет перехода аморфного BaTiO_3 в

кристаллическое состояние. При 900 °С аморфный BaTiO₃ полностью исчезает, керамика BaTiO₃ без примесных фаз имеет относительную плотность 95 %, относительную диэлектрическую проницаемость 1600 при частоте поля 1 МГц (измерения выполнялись при комнатной температуре). В ходе термообработки при 900 °С происходит изменение кристаллической решетки с кубической на тетрагональную. Схематическая иллюстрация всех описанных процессов представлена на рисунке 16.

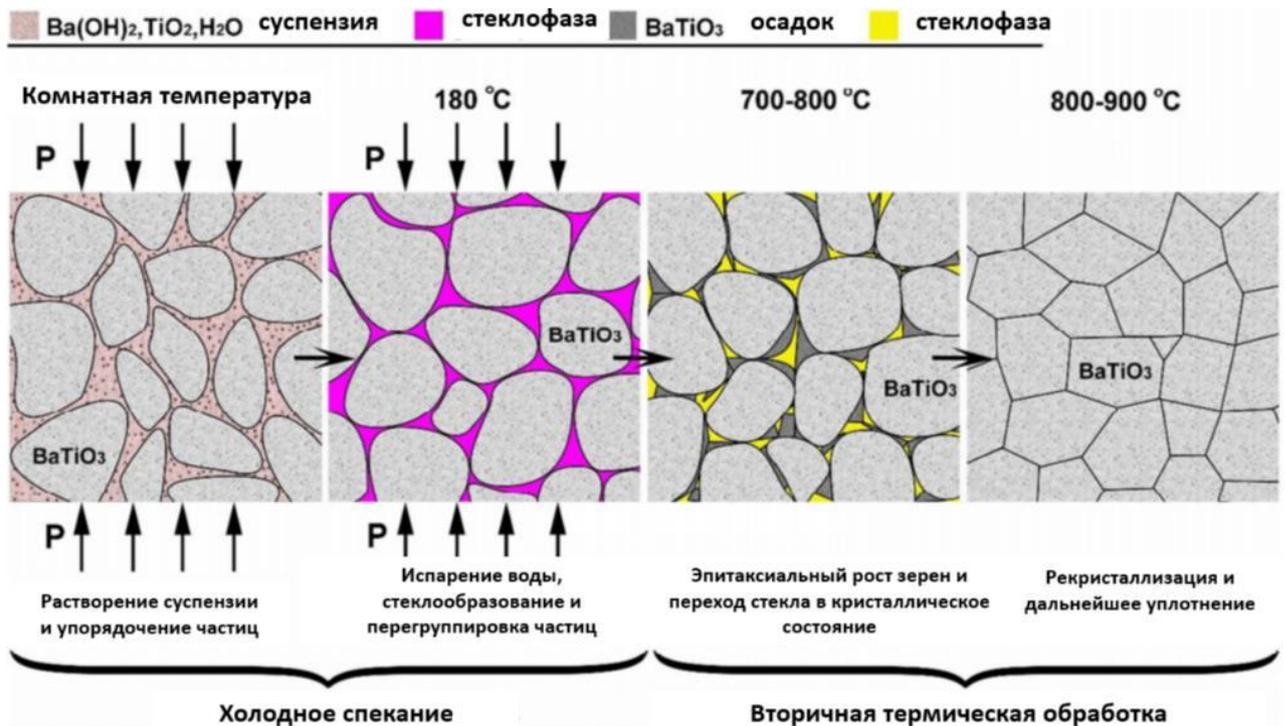


Рисунок 16 – Схематическая иллюстрация основных стадий процессов холодного спекания и вторичной термической обработки BaTiO₃ [109]

Таким образом, авторы работы [109] показали возможность воспроизведения гидротермальных условий в рабочем объеме пресс-формы при ХС, объясняя этим образование BaTiO₃ из исходных компонентов Ba(OH)₂ и TiO₂.

В работе [101] изготовили керамику из BaTiO₃ путем смешивания нанопорошков BaTiO₃ с небольшим количеством водной суспензии Ba(OH)₂/TiO₂ и их ХС при температуре 180 °С, давлении 430 МПа. В процессе ХС при испарении воды из суспензии образуется слой аморфного BaTiO₃, который осаждается на границах зерен, способствуя уплотнению. Однако эта аморфная фаза негативно

отражается на диэлектрических характеристиках и, следовательно, должна быть устранена дополнительным обжигом. Удаление аморфного BaTiO_3 наблюдается при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ [101]. Керамика после ХС и дополнительной термической обработки характеризуется средним размером зерен 122 нм и относительной плотностью $96,8\%$. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери при комнатной температуре и частоте 1 кГц составляют 2332 и $0,01$ соответственно. Микроструктуры образцов ХС и образцов после дополнительной термообработки представлены на рисунке 17.

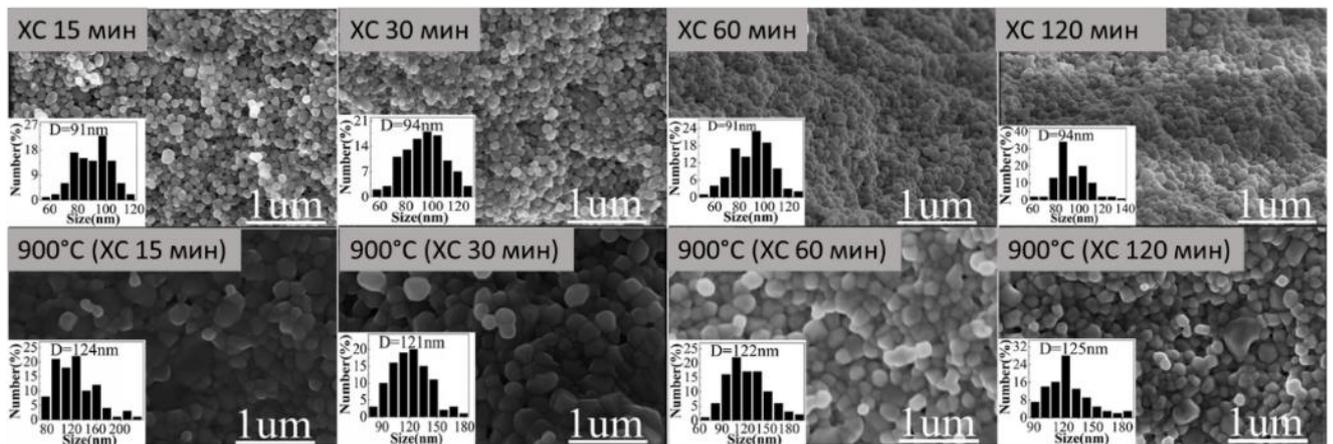


Рисунок 17 – СЭМ-изображения образцов керамики, изготовленных методом ХС с изотермической выдержкой от 15 до 120 мин, и структуры тех же образцов, прокаленных при $900\text{ }^\circ\text{C}$ [101]

Чтобы избежать вторичного отжига, Рэндалл и др. в работе [34] вместо суспензии $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ использовали 4 и 6 масс. % смеси твердых NaOH и KOH в эквимольном соотношении в качестве активирующей добавки для ХС BaTiO_3 . В отношении этой активирующей добавки авторы также использовали термин «флюс». После тщательного измельчения и смешивания порошки BaTiO_3 , NaOH и KOH подвергались ХС при давлении 520 МПа и температуре до $300\text{ }^\circ\text{C}$. На рисунке 18 показана микроструктура двух образцов керамики, изготовленных методом ХС, при различной кратности увеличения по методу просвечивающей электронной микроскопии (далее – ПЭМ). Хорошо видно, что микроструктура обоих образцов характеризуется высокой плотностью и узким распределением зерен по размерам. Средние размеры зерен составляли 150 нм и 75 нм для 4 и

6 масс. % гидроксидного флюса-активатора соответственно. При этом измеренная кажущаяся плотность составила 5,55 и 5,80 г/см³ соответственно. Эти значения соответствуют 92,0 % и 96,0 % теоретической плотности чистого ВаТiО₃, равной 6,02 г/см³. РФА показал, что во всех образцах основной является перовскитная фаза ВаТiО₃. Небольшое количество примесной фазы ВаСО₃ наблюдается только в исходном порошке и исчезает после ХС [34]. Недостатком данного метода является высокая коррозионная активность NaOH и KOH, особенно при повышенных температурах, которая может привести к разрушению стальной пресс-формы.

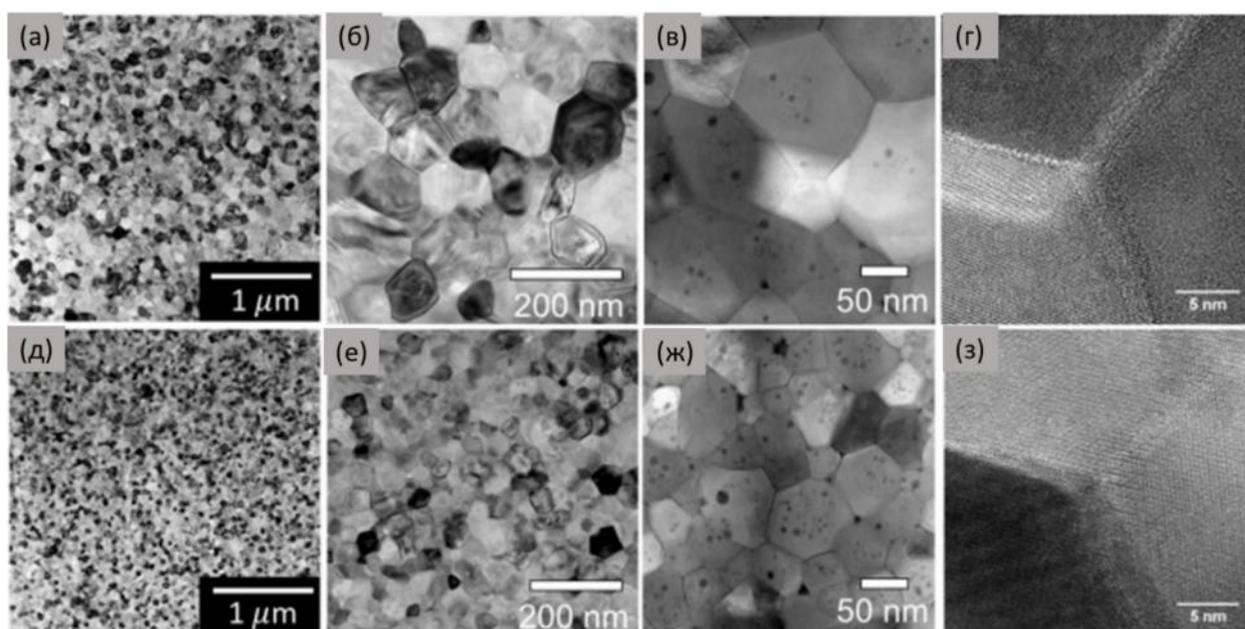


Рисунок 18 – Микрофотографии ПЭМ образцов керамики по методу ХС с добавками 4 (а – г) и 6 (д – з) масс. % смеси NaOH и KOH [34]

Исходя из результатов работ Рэндалла [109] и [110], авторы работы [100] осуществили синтез и уплотнение ВаТiО₃ с помощью реакционного ХС. Несмотря на то, что продукт является аморфным, было высказано предположение, что при обеспечении параметров синтеза, оптимальных для образования кристаллической фазы, плотные образцы керамики из ВаТiО₃ могут быть получены непосредственно из исходных реагентов [100]. В качестве сырья использовали коммерческие порошки Ва(ОН)₂·8Н₂О и Н₂ТiО₃. Эти исходные порошки измельчали в шаровой мельнице при частоте вращения 3000 об/мин в течение 5 мин, а затем помещали в форму из карбида вольфрама. Смесь нагревали до 100 °С и выдерживали в этом

состоянии в течение 5 мин для испарения части воды. Количество воды, которая испаряется при предварительном нагреве, в работе не указывается. После этого проводили ХС при давлении 500 МПа при нагреве формы до желаемой температуры в интервале от 100 °С до 350 °С со скоростью 20 °С/мин. Заданную температуру поддерживали в течение 10–120 мин.

Авторы разработали новую стратегию одностадийного синтеза и уплотнения наноразмерного BaTiO_3 при низких температурах. Разложение $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ сопровождается образованием воды, растворением в ней реагентов с образованием насыщенного раствора, в котором происходит зародышеобразование титаната бария. В этом реакционном ХС высокое давление приводило к перегруппировке частиц и индуцировало направленное осаждение и эпитаксиальный рост зерен, что сопровождалось увеличением плотности керамики. Путем оптимизации параметров ХС была изготовлена керамика BaTiO_3 с относительной плотностью до ~97 % и средним размером зерен менее 100 нм. Таким образом, применение этого простого подхода дает возможность быстрого, экономичного и эффективного изготовления ультрамелкозернистой керамики [100]. Результаты РФА, относительная плотность, средний размер кристаллов, СЭМ- и ПЭМ-изображения и схематическое представление механизма процесса ХС представлены на рисунке 19.

Одной из основных проблем, связанных с BaTiO_3 , является выбор флюса, который обеспечивает образование среды, благоприятной для процессов растворения и повторного осаждения, важных для ХС. Также при подборе параметров ХС необходимо учитывать особенности химического состава поверхности BaTiO_3 . Как и в ранее опубликованных работах, образование BaCO_3 на границах зерен снижало диэлектрические свойства материала. В последнее время активно увеличивается количество работ, где для холодного спекания используется флюс $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [102], [104], [105], [107].

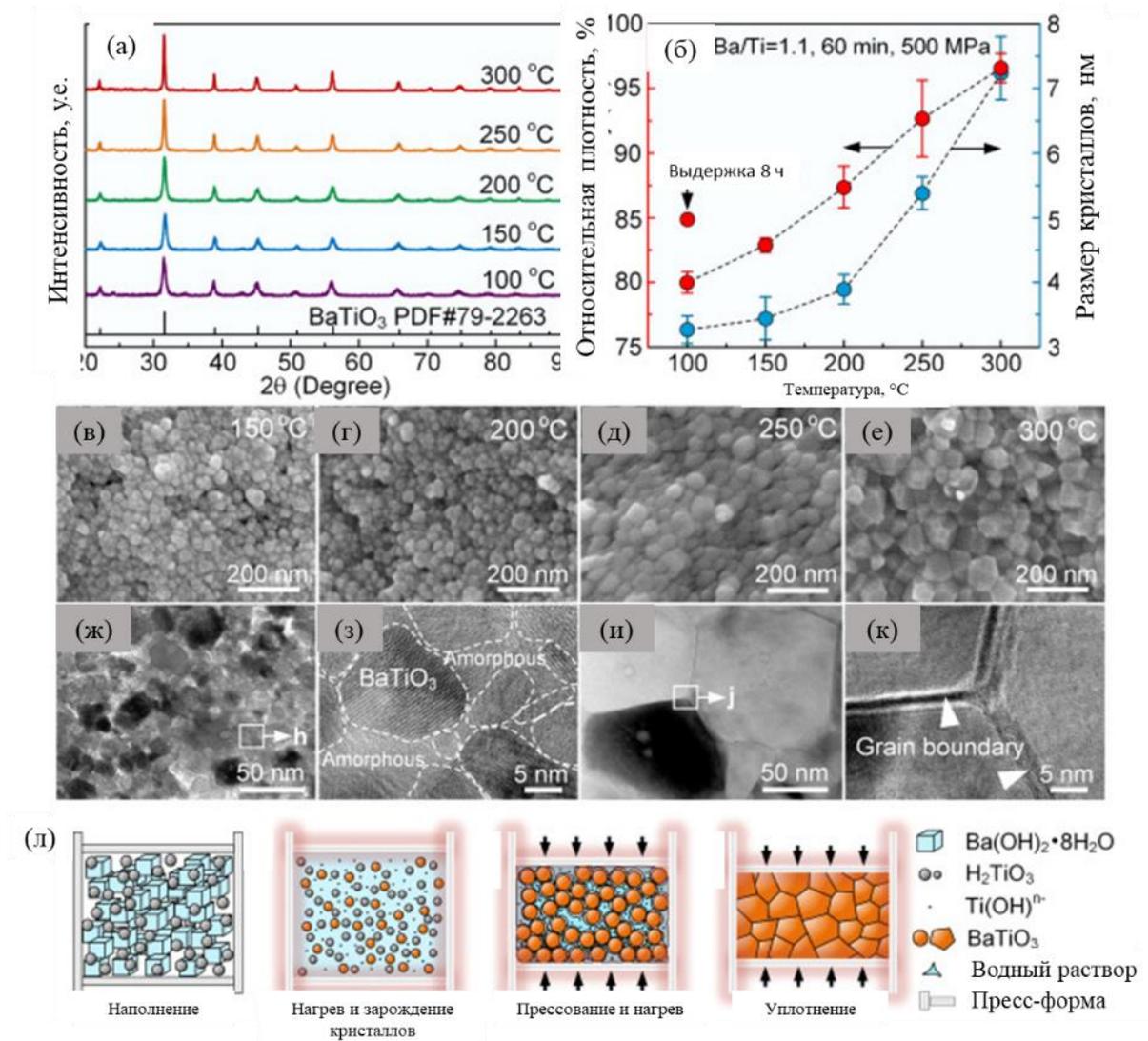


Рисунок 19 – Результаты ХС керамики BaTiO₃ (параметры ХС: Ba/Ti=1,1, 500 МПа, 60 мин) [100]: (а) – рентгенограммы; (б) – относительная плотность и средний размер зерен керамики BaTiO₃; (в – е) – микроструктура керамики изготовленной методом ХС при различных температурах; (ж, з) – ПЭМ образцов, спеченных при 150 °C и (и, к) – тоже при 300 °C; (л) – предполагаемая схема процесса уплотнения

В работе [102] использовали флюс Ba(OH)₂·8H₂O, позволяющий уплотнять BaTiO₃ за одну стадию, то есть без последующей термической обработки. Помимо ХС с флюсом в этой работе представлено ХС BaTiO₃ с использованием чистой воды, а также изготовление композита BaTiO₃ с добавкой Ba(OH)₂·8H₂O и политетрафторэтилена (ПТФЭ). ХС BaTiO₃ с использованием флюса Ba(OH)₂·8H₂O проводили следующим образом: 0,75 г сухого порошка BaTiO₃ и 0,15 г сухого порошка Ba(OH)₂·8H₂O были измельчены и перемешаны в ступке пестиком. Спекание смеси порошков проводили при давлении 350 МПа. Поскольку

температура частичной дегидратации $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ составляет 78°C , этап предварительного нагрева проводили при 80°C под давлением 350 МПа в течение 30 мин, чтобы обеспечить однородное распределение добавки в порошке BaTiO_3 [102]. Затем температуру увеличивали до 150°C и выдерживали в течение 1, 3 или 15 ч. Чтобы исследовать влияние воды на уплотнение BaTiO_3 , 0,75 г сухого BaTiO_3 смешивали с 0,068 г H_2O , что эквивалентно количеству H_2O , содержащемуся в 0,15 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, и подвергали холодному спеканию с первой выдержкой при 80°C в течение 30 мин и второй при 100°C , 125°C или 150°C в течение 1 ч при давлении 350 МПа. Для изготовления композита 0,75 г BaTiO_3 и 5 об. % ПТФЭ по отношению к BaTiO_3 перемешивали в этаноле с помощью пестика в ступке до выпаривания этанола. После полного высыхания в смесь добавляли 0,15 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали до однородности. Затем смесь подвергали ХС при одноосном давлении 350 МПа с выдержкой при 225°C в течение 2 ч. Образцы керамики из BaTiO_3 , изготовленные методом ХС с применением $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, были проанализированы методом РФА. Рефлексы, соответствующие BaTiO_3 , обнаружены во всех образцах, подвергнутых холодному спеканию. Также во всех образцах присутствовала примесь BaCO_3 . Интенсивность рефлекса BaCO_3 уменьшается до почти полного исчезновения после изотермической выдержки длительностью 15 ч при температуре 150°C . Результаты РФА, СЭМ, измерений диэлектрических характеристик при разных температурах представлены на рисунке 20. Относительная плотность керамики составила 95 %, относительная диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре и частоте поля 1 МГц выше 1000.

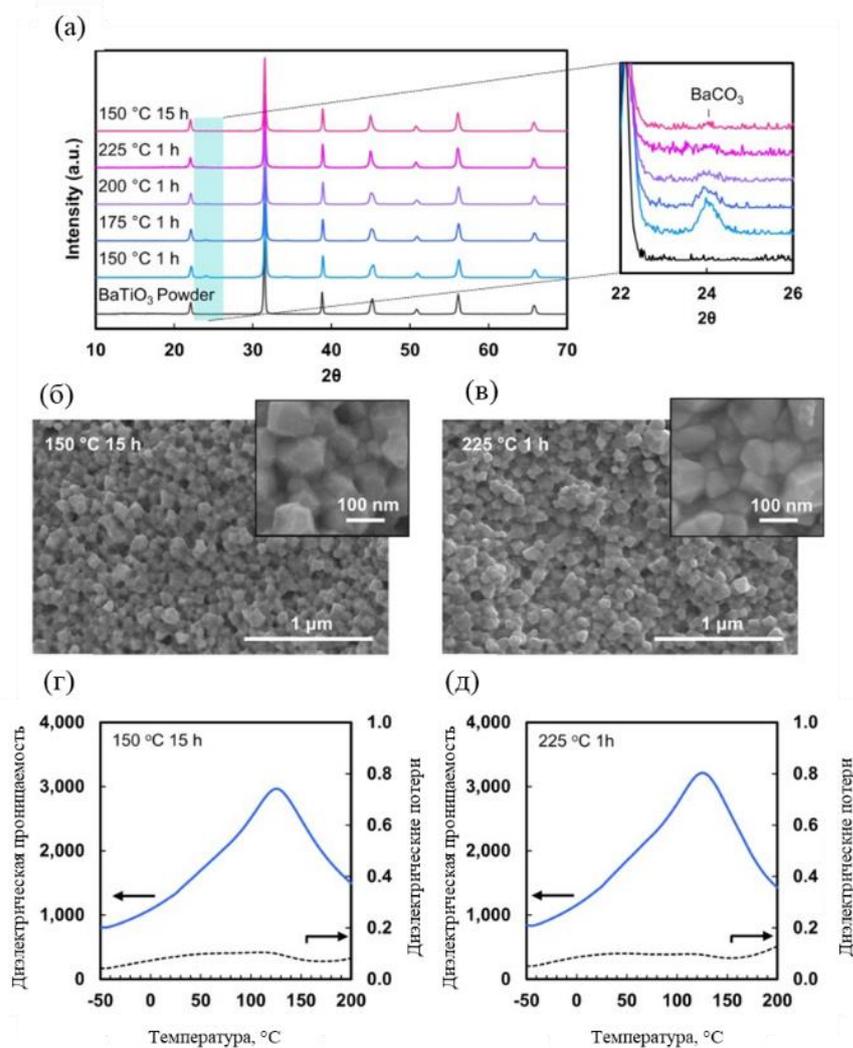


Рисунок 20 – Результаты ХС керамики BaTiO_3 из работы [102]: (а) – рентгенограммы образцов, изготовленных ХС, и порошка BaTiO_3 . Дифракционные пики, связанные с BaCO_3 , увеличены; (б) – СЭМ-изображения керамики BaTiO_3 в результате ХС при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 ч; (в) – при $225\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч; (г) – температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости (синяя линия) и диэлектрических потерь (черные точки), измеренных при частоте поля 1 МГц, для BaTiO_3 , спеченного методом ХС при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 ч; (д) – при $225\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч

Материал на основе BaTiO_3 с 5 об. % ПТФЭ по отношению к BaTiO_3 характеризовался значением относительной плотности 93,5 %. Для этого образца были выполнены СЭМ, ПЭМ и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС). Как показано на рисунке 21, этот керамополимерный композит имеет плотную и однородную микроструктуру. В некоторых областях на границах между зёрнами наблюдаются скопления полимера ПТФЭ, на которые указано белыми

стрелками на рисунке 21 (а). Относительная диэлектрическая проницаемость композита 800 при комнатной температуре и частоте поля 1 МГц.

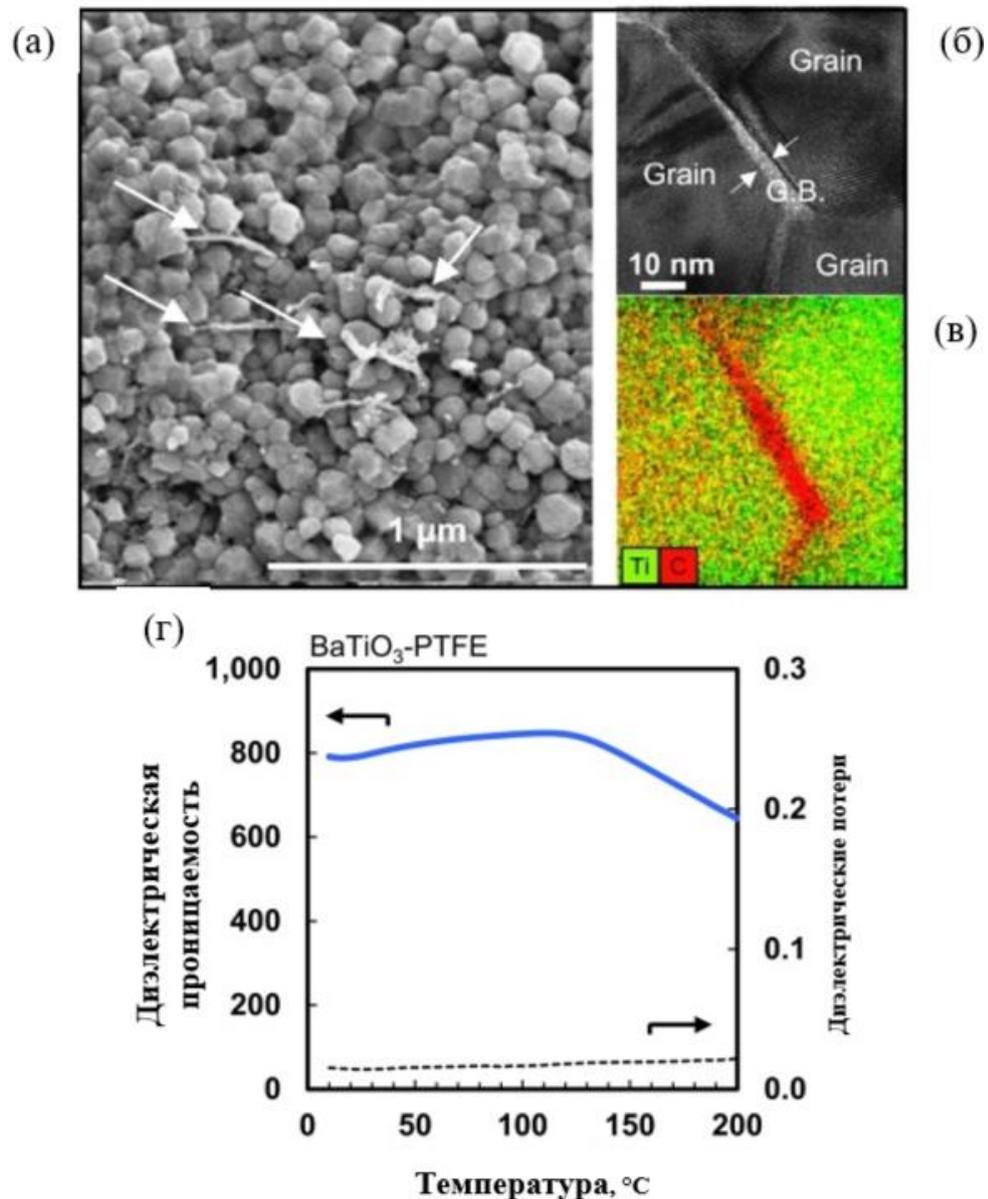


Рисунок 21 – СЭМ-изображение композита BaTiO₃-ПТФЭ, изображения границ зерен ПЭМ и EDS соответственно и влияние температуры измерения на диэлектрические свойства образца [102]: (а) – СЭМ-изображение композита BaTiO₃-ПТФЭ, наличие ПТФЭ указано белыми стрелками; (б) и (в) – изображения границ зерен ПЭМ и EDS соответственно; (г) – влияние температуры измерения на диэлектрические свойства образца

Таким образом, была показана эффективность активирующего флюса Ba(OH)₂·8H₂O для обеспечения одноэтапного уплотнения BaTiO₃ с помощью ХС. Рекордно низкая температура 150 °С, близкая к температуре Кюри, и давление

350 МПа были применены для изготовления керамики BaTiO_3 с плотностью 95 % с относительной диэлектрической проницаемостью выше 1000 при комнатной температуре [102]. Уплотнения не происходило, когда использовали чистую воду при тех же условиях обработки. Доказана возможность одностадийного совместного спекания BaTiO_3 и ПТФЭ с использованием активирующего флюса $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и полимера [102]. Был изготовлен высокоплотный композит состава 0,95 BaTiO_3 -0,05ПТФЭ без нарушения химической целостности ПТФЭ, который продемонстрировал улучшенное удельное сопротивление более 10^{12} Ом см, что на четыре порядка выше, чем у спеченного методом ХС чистого BaTiO_3 .

Авторы работы [104] на поверхность частиц BaTiO_3 предварительно нанесли слой поверхностно-активного вещества – катехола (далее – КХ) и провели ХС с добавкой $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с целью оценить влияние этого вещества на механизм роста зерен. Приготовили растворы с различным количеством КХ (0,25, 0,5, 1,0, 2,0 и 4,0 мг), растворенном в 10 мл этанола [104]. Затем к растворам КХ добавляли 1 г предварительно прокаленного порошка BaTiO_3 . Смеси перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Способ перемешивания не указан. Обработанный порошок и жидкость разделяли на центрифуге [104]. Осадок дважды промывали избыточным количеством этанола с последующим центрифугированием для удаления избытка ПАВ. После промывки полученный порошок сушили в вакуумном сушильном шкафу при 80 °С в течение 24 ч. Далее 0,75 г сухих порошков BaTiO_3 , обработанных КХ, и 0,12 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ измельчали и смешивали с помощью пестика и ступки, после чего проводили ХС по методике, аналогичной описанной в работе [102]. На рисунке 22 показаны относительные плотности образцов в зависимости от концентрации КХ, измеренные после ХС с выдержкой 75 мин [104].

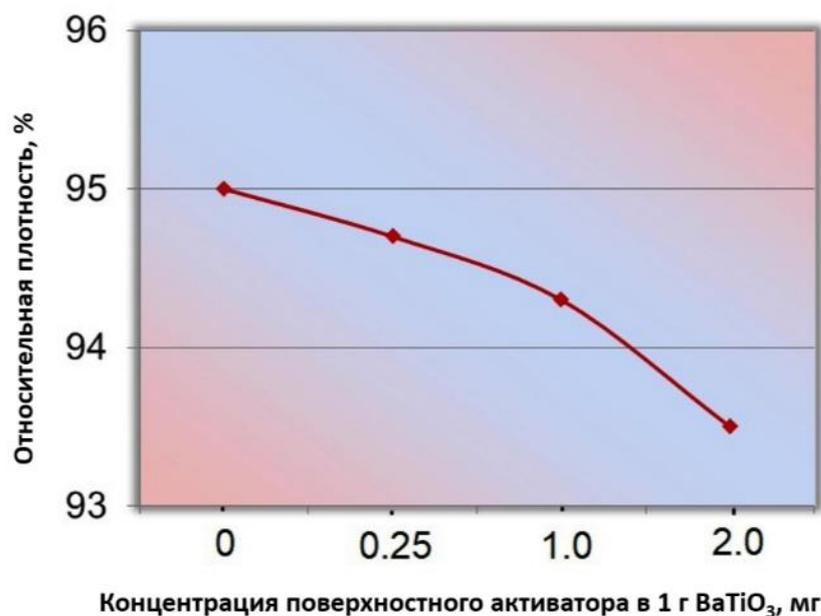


Рисунок 22 – Зависимость относительной плотности керамики BaTiO₃ от концентрации КХ по [99], сделанная на основе данных работы [104]

Авторы данной работы показывают возможность влиять на результат ХС за счет нанесения какого-либо вещества на поверхность частиц исходного порошка. В данном случае добавка КХ вызвала снижение относительной плотности керамики: с увеличением содержания КХ от 0 до 4 мг на 1 г порошка относительная плотность монотонно снижалась с 95,0 % до 92,0 %, при этом средний размер зерен керамики не менялся и составил 100 нм. Авторы работы предполагают, что КХ, находящийся на поверхности частиц, действует как барьер, замедляющий процесс ХС. Авторы отмечают, что метод ХС предоставляет возможность применения в качестве добавок, влияющих на массоперенос и формирование структуры керамики вещества, которые невозможно использовать в традиционной технологии из-за того, что они разлагаются при высоких температурах.

Основываясь на работе по ХС BaTiO₃ с использованием Ba(OH)₂·8H₂O в качестве активирующего флюса [102], авторы работы [111] рассматривают действие флюса Sr(OH)₂·8H₂O. Как отмечают авторы работы [111] Sr²⁺ часто используется для модификации свойств керамики BaTiO₃ при ее изготовлении как по традиционной технологии [112], так и при обработке в гидротермальных условиях [113]. В условиях ХС ионы стронция могут встраиваться в

кристаллическую решетку BaTiO_3 и служить индикаторами для исследования механизма спекания. В работе [111] 0,75 г порошка BaTiO_3 и 0,084 г $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ измельчали и смешивали с помощью пестика и ступки. ХС проводили при давлении 350 МПа с нагревом при 80 °С в течение 0,5 ч для получения однородного распределения флюса в порошке BaTiO_3 . Затем температуру повышали до 225 °С, 250 °С или 275 °С. Изотермическая выдержка при заданных температурах составляла 1 ч. Относительная плотность керамических образцов составила 91,4 %, 91,5 % и 91,7 % в результате ХС при названных температурах. РФА показал, что образцы представляли собой однофазный BaTiO_3 . Результаты РФА, СЭМ и диэлектрические свойства представлены на рисунке 23. Образцы имели относительную диэлектрическую проницаемость более 1000 при комнатной температуре и частоте поля 1 МГц. По сравнению с чистым BaTiO_3 у изготовленной описанным способом керамики уменьшилась температура Кюри, а дифракционные пики сместились в сторону больших углов. В совокупности все это указывает на образование $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ в образцах после ХС [111]. Эти результаты позволили авторам предположить, что $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ действовал как флюс, а также образовал твердый раствор на основе BaTiO_3 . В экспериментальных условиях (275 °С, 1 час, 350 МПа) было обнаружено, что большая часть зерен сохранила свой первоначальный состав, что указывает на то, что уплотнение в ходе ХС регулируется процессами на границе раздела «твердое вещество – флюс». Авторы предполагают, что наличие границ зерен с низким содержанием стронция может быть связано с тем, что эти участки зерен были под большим давлением, и это согласуется с гипотезой о реализации механизма осаждения из раствора под давлением, приводящего к уплотнению керамики при низких температурах.

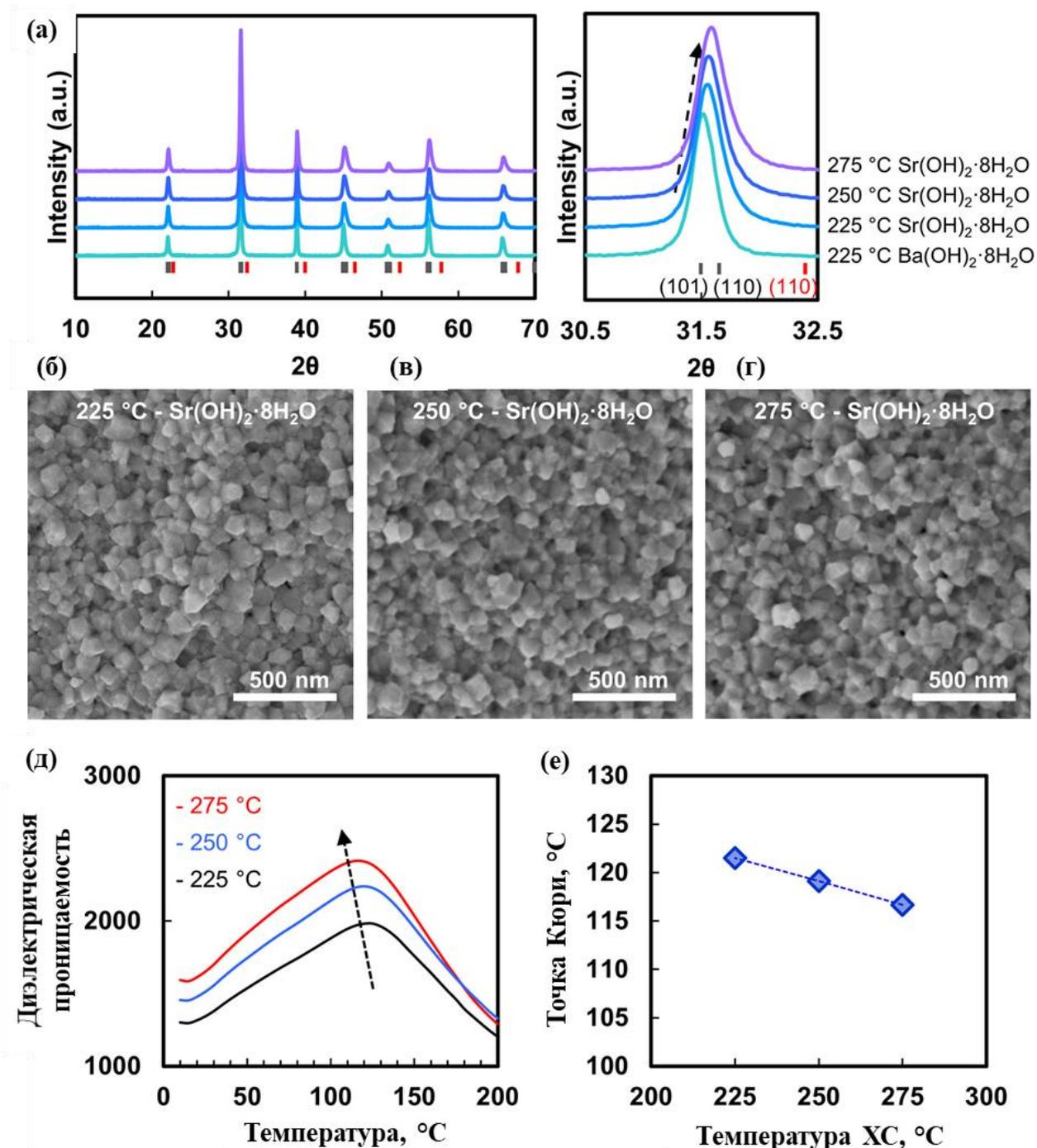


Рисунок 23 – Результаты ХС керамики на основе BaTiO₃ с добавкой Sr(OH)₂·8H₂O [111]: (а) – рентгенограммы керамики на основе BaTiO₃, изготовленной путем ХС с добавкой Sr(OH)₂·8H₂O или Ba(OH)₂·8H₂O в качестве спекающих флюсов; (б – г) – СЭМ-изображения керамики на основе BaTiO₃, изготовленной путем ХС с Sr(OH)₂·8H₂O при 225 °C, 250 °C и 275 °C, при 350 МПа в течение 1 ч; (д) – температурная зависимость диэлектрической проницаемости (1 МГц) керамики BaTiO₃, изготовленной путем ХС при 225 °C (черный), 250 °C (синий) и 275 °C (красный); (е) – изменение температуры Кюри образцов при различных температурах ХС.

В таблице 4 представлены величины относительной плотности образцов керамики на основе BaTiO_3 в результате ХС с разными активирующими добавками.

Таблица 4 – Относительная плотность образцов керамики из титаната бария по методу ХС с различными добавками [99]

Исходная композиция	Относительная плотность, %	Источник
BaTiO_3 с $\text{NaOH} + \text{KOH}$	98 и 99	[34]
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{TiO}_3$	~92	[100]
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2$	От 90 до 97,6	[101]
BaTiO_3 с водой	~60	[102]
$\text{BaTiO}_3 +$ политетрафторэтилен (ПТФЭ) с $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	~65 до 95	[102]
$\text{BaTiO}_3 + 5$ масс. % ПТФЭ	93,5	[102]
BaTiO_3 с поверхностно активным веществом КХ	~93 до 95	[104]
BaTiO_3 с п-фениленоксидом (композит)	От 96 до 98	[105]
BaTiO_3	97	[33]

1.6 Перспективы применения холодного спекания для изготовления высокоэнтропийных керамических материалов

В 2004 году в качестве инновационных материалов с перспективными приложениями были предложены неупорядоченные многокомпонентные системы, занимающие в основном неизученные области фазовых диаграмм [115]. Важным обстоятельством является то, что это однофазные системы. Первоначальные исследования были сосредоточены в основном на металлических сплавах и нитридах. Количество сочетаний компонентов композиций, которое можно охватить с помощью данного подхода, практически безгранично и до сих пор исследовано очень небольшое количество вариантов. Тем не менее, было показано, что несколько высокоэнтропийных сплавов обладают исключительными механическими и эксплуатационными свойствами, превосходящими свойства обычных сплавов [116]. В сильно неупорядоченных многокомпонентных системах высокая энтропия приводит к появлению свойств, существенно отличающихся от свойств первоначальных материалов [117].

В 2015 году было продемонстрировано новое семейство материалов – высокоэнтропийные оксиды [118], которое пополнилось боридами [119], карбидами [120], [121], [122], нитридами [123], сульфидами [124] и силицидами [125], [126], которые обладают свойствами, позволяющими применять их в области теплозащитных покрытий за счет низкой теплопроводности, в качестве термоэлектриков, в катализе и для накопления энергии [127].

Несмотря на продолжающуюся дискуссию относительно значимости эффектов в высокоэнтропийных металлических сплавах [128], [129], [130], [131], [132], они, по-видимому, важны в высокоэнтропийной керамике [127], фазовый состав которой может оставаться стабильным при температурах до 900 °С [133], [134], [135], [136], [126], [138], высоких давлениях [136] и в химически активных средах [134], [135], [137], показывая стабильность и устойчивость в различных областях применения.

Стабильность элементов в виде твердого раствора связана с изменением свободной энергии Гиббса (ΔG_{mix}), формула (1):

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}, \quad (1)$$

где ΔH_{mix} – изменение энтальпии, T – абсолютная температура, а ΔS_{mix} – изменение энтропии смешения. Когда энтропия смешивания увеличивается, свободная энергия Гиббса уменьшается и твердый раствор становится более стабильным [138]. На энтропию влияют температура, количество элементов и атомная доля каждого элемента в композиции. Взаимосвязь между атомной долей элементов и изменением энтропии смешения показана следующим уравнением (2):

$$\Delta S_{\text{mix}} = - R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (2)$$

где, R – газовая постоянная;

x_i – атомная доля i -го элемента;

N – общее количество элементов.

Исходя из этого уравнения, изменение энтропии смешения для заданного количества элементов достигает максимального значения, когда количество элементов велико и они имеют одинаковую или близкую атомную долю [138]. Для смесей с эквимольным составом энтропию смешения можно рассчитать с помощью упрощенного уравнения (3) [138]:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln N \quad (3)$$

На рисунке 24 продемонстрирована связь между энтропией смешивания и количеством элементов для эквимольной смеси, рассчитанной с использованием уравнения (3). Авторы [138] обозначают область высокоэнтропийной керамики, где для многокомпонентных однофазных материалов за счет увеличения энтропии обеспечивается высокая фазовая стабильность и их особые свойства.

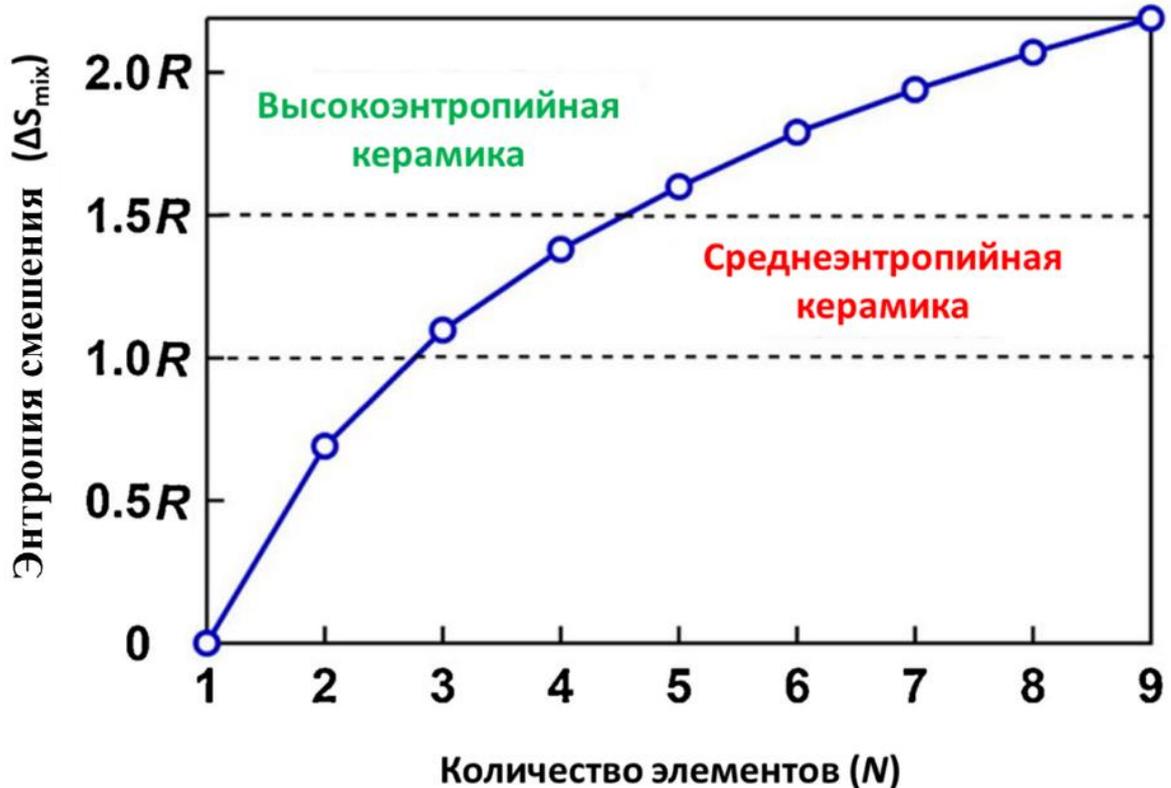


Рисунок 24 – Связь между энтропией смешения и количеством элементов и определение среднеэнтропийной керамики и высокоэнтропийной керамики [138]

Существуют различные определения высокоэнтропийных материалов [140], [141], среди которых общими являются следующие признаки: (1) наличие по меньшей мере пяти элементов с содержанием от 5 до 35 ат. %, (2) энтропия смешивания выше уровня $1,5 R$ [142] или $1,61 R$ [138].

За счёт искажений кристаллической решётки, возникающих из-за множества химических элементов с атомами разного размера (упрочнение твёрдым раствором), могут быть улучшены механические свойства [143]. Авторами [144] было обнаружено, что модуль упругости и твёрдость высокоэнтропийных карбидов зависят от концентрации валентных электронов. Модуль упругости при сдавливании увеличивается, а твердость уменьшается с увеличением концентрации валентных электронов.

В последние годы было исследовано несколько высокоэнтропийных оксидных систем, таких как ферримагнитные $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$ [145], [146] и ферромагнитные $(\text{CoCrFeMnZn})_3\text{O}_4$ и $(\text{CoCrFeNiZn})_3\text{O}_4$ [147]; перовскиты с редкоземельными элементами $\text{La}(\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$, проявляющие сложное магнитное состояние с преобладанием антиферромагнитных взаимодействий [148]. Магнитные свойства высокоэнтропийных оксидных керамических материалов со структурой типа каменной соли были изучены с помощью магнитных и термодинамических измерений [149]. Было обнаружено, что материал – прототип $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ – демонстрирует дальнедействующий магнитный порядок, несмотря на структурный беспорядок случайно распределённых магнитных ионов. Магнитные основные состояния могут быть настроены с помощью химических замен. Предполагается, что аналогичные магнитные свойства могут быть реализованы в высокоэнтропийных оксидных керамических материалах с различными типами кристаллической решетки и различными составами элементов, в частности, в системе $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$.

Суперионная проводимость, наблюдаемая в $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ [150], вызвала последующие исследования этого материала для использования в литий-ионных аккумуляторах [151], [152], [153]. В качестве материала анода [153] $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ обеспечивает высокую удельную ёмкость – около 1585 мАч/г – и

обладает превосходной циклической стабильностью, которая улучшается с уменьшением размера частиц [151], [153].

Исследования высокоэнтропийной керамики (MgCoNiCuZn)O в работе [154] продемонстрировали применимость её в качестве теплоизоляции за счет низкой теплопроводности, которая снижается в два раза до $\sim 1,4$ Вт/(м·К) при добавлении шестого катиона (MgCoNiCuZnX)O ($X = \text{Sc, Sb, Sn, Cr}$ или Ge). Еще одним преимуществом высокоэнтропийных оксидов является то, что они обладают самым высоким отношением модуля упругости к теплопроводности среди любых изотропных теплозащитных покрытий [154], [155].

Применение для катализа, создания суперконденсаторов или в качестве термоэлектриков, износостойких, коррозионностойких и стойких к окислению покрытий, диффузионных барьеров для микроэлектронных приложений в свете продолжающейся миниатюризации микроэлектронных схем вплоть до наноразмерных – это те направления, в которых высокоэнтропийная керамика найдет применение в ближайшее время с высокой вероятностью [127]. В ближайшем будущем она, безусловно, будет применяться в ещё более широком спектре направлений, таких как, например, оптоэлектроника [156]. В качестве основного направления развития видится решение большого количества вопросов компьютерного моделирования процесса синтеза высокоэнтропийной керамики, включая количественный расчёт энтропии, прогнозирование температур перехода, исследование скоростей диффузии и улучшение понимания механизмов, влияющих на особенности процесса синтеза [127].

Одной из основных проблем в исследованиях свойств вышеописанных перспективных высокоэнтропийных оксидных керамических материалов является сохранение высокоэнтропийной структуры исходных порошковых материалов в процессе их спекания. Высокие температуры спекания (обычно более 1000 °С) приводят к нарушению высокоэнтропийной структуры в результате фазовых превращений, испарения, химических реакций и разложения высокоэнтропийных фаз [118]. Для изготовления высокоэнтропийной керамики стабильного желаемого состава необходимо использовать способы консолидации при температурах, не

превышающих температуры синтеза исходных высокоэнтропийных керамических порошков, которые находятся в диапазоне от 350 °С до 750 °С [118], [157]. Поэтому изучение возможности применения метода ХС для изготовления керамики из порошков таких составов является актуальной научно-технической задачей.

1.7 Обработка неорганических материалов в парах воды и среде сверхкритического водного флюида в автоклаве

Представления о механизмах изменения дисперсности порошков простых и сложных оксидов в парах воды или среде сверхкритического водного флюида (СКВФ) могут быть использованы для описания процессов, протекающих при ХС. В автоклаве под воздействием среды насыщенных водяных паров или СКВФ вещество частиц частично растворяется на участках поверхности, обладающих повышенным химическим потенциалом. Далее происходит массоперенос и осаждение из раствора на участки поверхности частиц с более низким химическим потенциалом [158], [159]. Кристаллизация вещества в автоклаве может происходить гомогенно из раствора, или гетерогенно путем достройки кристаллической структуры исходных зерен на указанных участках. В условиях ХС при повышенной температуре и давлении состояние воды ускоряет процессы растворения, массопереноса и осаждения подобно тому, как это происходит в автоклаве.

Когда обработка порошков происходит в водной среде в автоклаве без приложения механического давления, наблюдается резкое снижение температуры химических превращений оксидов (Таблица 5). В данной работе такой способ воздействия на материал обозначается как автоклавная обработка (далее – АО). Авторы работ [29], [100], [109] отмечали, что в процессе ХС могут действовать механизмы, схожие с теми, что возникают при обработке неорганических материалов в среде H_2O в автоклаве.

Таблица 5 – Влияние водной среды на температуру превращения оксидных материалов в сравнении с термообработкой на воздухе

Превращение	Температура превращения материала без воды, °С	Температура превращения материала в автоклаве, °С
$2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1100–1200 [161]	400 [160], [166], [167], [168]
$2\text{AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		
$\text{BaO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3$	1300 [162]	200 [60]
$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$	1400 [163], [164]	400 [171]
Изменение дисперсности и формы частиц порошка ZnO	650–750 [165]	100 [61]

При температурах от 100 °С до 374 °С в парах воды может происходить синтез и/или изменение структурного состояния оксида, как отмечено, например, в работах [60] и [165], за счет значительного изменения свойств паров воды как реакционной среды по сравнению с жидкой водой [169]. При температурах больше или равной 374 °С и давлении более 22,1 МПа пары воды переходят в СКВФ [169]. При изменении температуры и давления эта среда дает широкие возможности для синтеза неорганических материалов, как это было описано в работах [160], [166], [167], [168], [169]. Одним из основных достоинств обработки оксидов в парах воды или среде СКВФ является возможность контроля дисперсности и формы частиц синтезируемого или обрабатываемого порошкообразного материала в зависимости от давления, температуры и продолжительности [169].

Обработка материала в парах воды или среде СКВФ проводится в герметичных реакторах – автоклавах. Продолжительность обработки может составлять от нескольких часов до нескольких суток [169]. При обработке материалов важное значение имеет коэффициент заполнения свободного объема водой для создания необходимой среды внутри автоклава. Обычно коэффициент заполнения автоклава водой с учетом объема контейнера с материалом находится в диапазоне 0,2–0,24 [170]. Максимальное значение коэффициента заполнения составляет 0,33, превышение которого может привести к разрушению автоклава под действием давления пара. При коэффициенте заполнения менее 0,2 давление может оказаться недостаточным для протекания реакций.

1.8 Выводы из обзора литературы

Обзор современной научно-технической литературы показал, что процесс ХС является одним из наиболее перспективных методов радикального снижения температуры термообработки для спекания керамики. Достигнуты значительные успехи в применении ХС для изготовления керамики из ZnO, увеличивается количество публикаций по изготовлению методом ХС керамики из BaTiO₃, обладающей высокой относительной диэлектрической проницаемостью.

Ограниченность номенклатуры керамических материалов, воспроизводимо изготавливаемых методом ХС, по всей видимости, связана с новизной процесса и текущим начальным этапом накопления данных о его фундаментальных и прикладных аспектах. Наиболее важной научной проблемой на данный момент является отсутствие общепринятых и экспериментально подтвержденных представлений о механизме или механизмах процесса ХС. Для объяснения физико-химических процессов, лежащих в основе ХС, наибольшее распространение получила гипотеза перекристаллизации оксидов в растворах, т.е. механизм растворения-осаждения. Роль воды как жидкой среды на начальном этапе процесса (приложение механического давления в отсутствие нагрева) подразумевает облегчение перегруппировки частиц за счет снижения удельного трения, что можно рассматривать как дополнительный фактор уплотнения порошкового компакта в комплексном, многостадийном процессе ХС. Дополнительную информацию о процессах, происходящих при взаимодействии простых и сложных оксидов с водной средой, дают исследования превращений в парах воды или среде сверхкритического водного флюида. По результатам исследований синтеза и изменений дисперсности простых и сложных оксидов в водяном паре, а также в среде СКВФ [59], [60], [61], [160] было сформировано предположение о схожести механизмов данных процессов и ХС.

С практической точки зрения большое значение имеют вопросы внедрения процесса ХС в масштабное промышленное производство. Решение этой проблемы

можно разделить на две задачи: снижение прикладываемого механического давления и снижение продолжительности процесса ХС.

Продемонстрирована высокая эффективность флюса $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в качестве активатора для ХС BaTiO_3 . Однако давление, при котором происходил процесс ХС, составляло не менее 350 МПа. Ключевой особенностью ХС BaTiO_3 является нежелательное образование BaCO_3 , который полностью удаляется в результате дополнительного прокаливания керамики на воздухе при температурах не ниже 900 °С.

В последнее десятилетие активно проводятся исследования в области синтеза высокоэнтропийных оксидных материалов, способных проявить особые физические свойства; изучаются возможности изготовления керамики из них. Ограничивающим фактором широкого использования данных материалов является неустойчивость структуры в ходе высокотемпературного обжига для спекания традиционным способом. В настоящее время отсутствуют публикации по ХС высокоэнтропийных оксидных керамических материалов. Процесс ХС может оказаться перспективным для изготовления данной керамики.

В настоящее время нет четкого понимания принципов выбора природы и содержания активирующей добавки для проведения процесса ХС. Остаются нерешенными вопросы управления изменением количества и состояния жидкой/газообразной среды в процессе ХС. Обнаружено, что использование уплотнения зазора пресс-формы позволяет значительно снизить прикладываемое давление для достижения того же уровня свойств, что и в случае, когда такое уплотнение зазора отсутствует. Однако данный подход не получил широкого распространения и встречался только в нескольких публикациях, посвященных ХС ZnO . Более глубокое исследование влияния уплотнения пресс-формы на структуру и свойства керамики и расширение номенклатуры спекаемых материалов данным методом на другие оксиды является актуальным.

Настоящая работа направлена на исследование влияния температуры, механического давления, уплотнения зазора пресс-формы, природы и концентрации активирующих добавок на структуру и свойства оксидной керамики,

изготовленной методом ХС, и разработку научно обоснованного способа подбора параметров спекания керамических материалов при температурах не более 450 °С.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Планы экспериментов

Для процесса ХС известно о влиянии следующих факторов: температура, механическое давление, продолжительность изотермической выдержки. Представляют интерес для исследования следующие факторы: отсутствие или наличие уплотнения зазора (далее – уплотнение) пресс-формы, способ введения активирующей добавки.

Критериями, характеризующими структуру спекшейся керамики, выбраны относительная плотность и средний размер зерен.

На основе анализа известных результатов АО порошков оксидов определяли, при какой температуре в присутствии того или иного активатора гидротермальные условия обработки в автоклаве оказывают значительное воздействие на распределение частиц порошка по размерам, т.е. средний размер порошка увеличивался не менее чем в 2 раза.

В случае ZnO эксперимент строился так, чтобы выявить влияние способа введения активатора, его содержания и уплотнения пресс-формы на структуру и плотность керамики. Температура, давление и изотермическая выдержка в этом эксперименте были постоянными, чтобы исключить влияние этих факторов. В случае BaTiO₃ с известной добавкой, обеспечивающей при ХС формирование плотной керамики без дополнительной термообработки, исследовали влияние уплотнения пресс-формы при температурах ХС 200 °С, 300 °С и 400 °С на основе данных по АО с целью обеспечить спекание при давлении 220 МПа, обеспечивающем долгий срок службы пресс-форм. В случае высокоэнтропийных оксидов использовали активаторы, применяемые при гидротермальной обработке входящих в их состав простых оксидов (ZnO, CuO, FeO, Fe₂O₃). Опытным путем подбирали давление, температуру, содержание активатора.

2.2 Используемые материалы

Для ХС керамики из ZnO использовали следующие материалы:

- порошок оксида цинка ZnO (ОАО «Красный Химик», Санкт-Петербург, Россия) классификации ЧДА;
- ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2$ классификации ХЧ;
- хлорид аммония NH_4Cl классификации ЧДА.

Для ХС $BaTiO_3$ использовали следующие материалы:

- порошок титаната бария $BaTiO_3$ (ЗАО «НПФ «Люминофор», Ставрополь, Россия), Марка ТБК-2, ТУ 20.59.59-057-48591565-2018;
- бария гидроксид 8-водная $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (АО «Реахим», Москва, Россия), ГОСТ 4107–78.

Для ХС высокоэнтропийной керамики использовали порошки $(MnFeCoNiCu)_3O_4$ и $(MnFeCoNiZn)_3O_4$, синтезированные методом низкотемпературного самораспространяющегося синтеза в Институте химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения (ИХФ НАН РА).

2.3 Методика обработки порошков в парах воды в автоклаве

Обработку порошков проводили в герметичных автоклавах из нержавеющей стали с внутренним объемом 17 мл. Схема и внешний вид автоклава представлены на рисунке 25.



Рисунок 25 – Схема и фотография лабораторных автоклавов: а – схема лабораторного автоклава; б – схема обработки в парах воды; в – фотография автоклавов

Обработку производили следующим образом. Исходные порошки засыпали в контейнер из нержавеющей стали, который затем помещали на подставке внутри лабораторного автоклава. Для создания требуемого давления в нем при заданной температуре обработки в автоклав ниже уровня дна контейнера с порошком предварительно заливали дистиллированную воду объемом, равным 20 % от свободного внутреннего объема автоклава, т.е. внутреннего объема за вычетом объёмов подставки, контейнера с крышкой и реакционной смеси. Затем автоклав закрывали крышкой на резьбе, предварительно поместив между верхним торцом автоклава и крышкой герметизирующую медную уплотнительную прокладку в форме кольца толщиной 2 мм. Нагрев автоклава проводили в сушильном шкафу с автоматическим регулятором температуры, способным обеспечивать термообработку по заданному режиму с температурами в рабочей камере до 500 °С с погрешностью не более ± 1 °С. Скорость нагрева составляла во всех случаях 200 °С/ч. По завершении выдержки автоклав резко охлаждали до комнатной температуры, открывали автоклав, извлекали контейнер, из контейнера высыпали полученный продукт и сушили его на воздухе при температуре 70 °С в течение 10 ч.

В порошки ZnO перед обработкой в парах воды была внесена активирующая добавка методом пропитки. Содержание каждой добавки в реакционной среде рассчитывали в мольных процентах по отношению к массе ZnO. Пропитку

проводили следующим образом. Навески порошка ZnO массой 20 г смешивали с 30 мл раствора активатора в дистиллированной воде при воздействии ультразвука частотой 35 кГц в течение 10 мин. Концентрации и объем использованных растворов активатора соответствовали конечному содержанию активирующей добавки в порошках ZnO. Полученные влажные смеси сушили при 70 °С в течение 12 ч, затем просеивали через капроновое сито с размером ячеек 300 мкм.

Обработку в автоклаве в парах воды порошка ZnO с нанесенным активатором проводили при температуре 220 °С с изотермической выдержкой от 14 до 26 ч. Давление пара при заданных условиях составило 2,32 МПа [172].

2.4 Установка для холодного спекания керамики

Для ХС были спроектированы и изготовлены пресс-формы и система нагрева. Лабораторная установка для процесса холодного спекания керамики состоит из гидравлического пресса ИП-1250М (ООО "ЗИПО", Армавир, Россия), стальной пресс-формы с двумя составными пуансонами и контрольной хромель-алюмелевой термопары с милливольтметром для измерения температуры. В качестве источника тепла использовали кольцевой резистивный нагреватель. Пресс-формы с матрицей цилиндрической формы с соосной рабочей полостью диаметром от 11 до 17 мм (Рисунок 26) заменяли по мере выхода их из строя после завершения процедуры ХС. Пуансоны состояли из двух частей для установки между этими частями медных или тефлоновых колец для повышения степени изоляции рабочего объема с порошком от окружающей атмосферы. Пресс-формы из стали марки 40А применяли для ХС при температурах до 250 °С, из стали марки 3Х2В8Ф при температурах до 400 °С. Для предотвращения адгезии спекаемого материала к рабочей поверхности пуансонов между ними использовали прокладки в виде дисков из графитовой фольги. Для предотвращения отвода тепла из пресс-формы матрицу и нагреватель укрывали алюминиевой фольгой и огнеупорной ватой. Под форму и над верхним пуансоном устанавливали пластины из габбро-диабазы толщиной 50 мм для теплоизоляции деталей пресса. Точность

регулирования температуры составляла ± 5 °С. Схема установки для ХС и схема сборки пресс-формы представлены на рисунке 27.

Контроль температуры осуществляли по сигналам регулирующей термопары кольцевого нагревателя и контрольной термопары, закрепленной в отверстии в матрице на уровне спекаемого материала.

Обрабатываемую смесь готовили путем перемешивания исходных компонентов в заданных соотношениях в агатовой ступке и пятикратного просеивания порошка через капроновое сито с размером ячеек 0,2 мм.

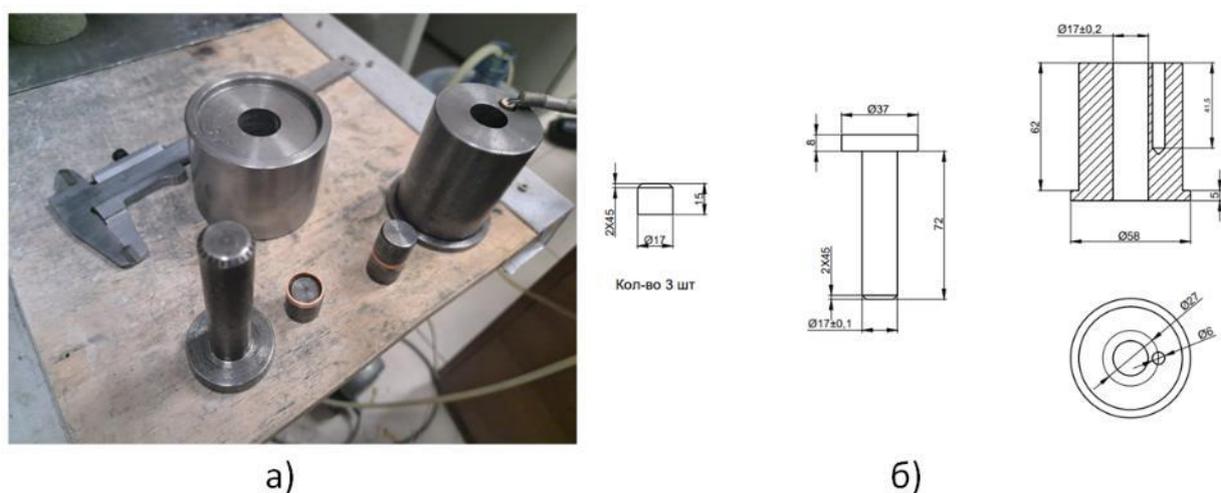


Рисунок 26 – Пресс-форма для проведения холодного спекания керамики: а) – фотография пресс-формы и пуансонов; б) – чертеж прессовой оснастки

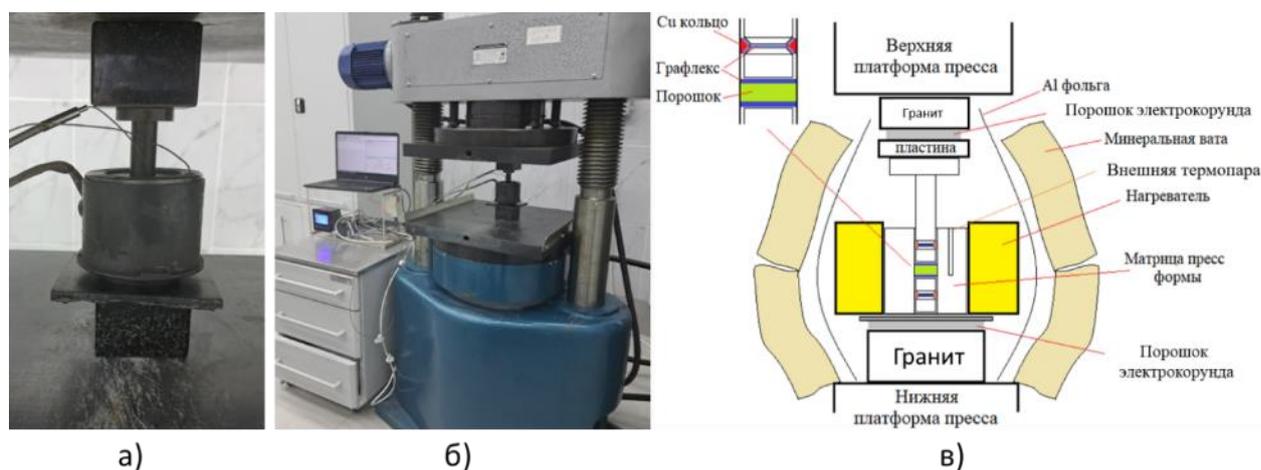


Рисунок 27 – Установка для холодного спекания керамики: а) – собранная пресс-форма для ХС без теплоизоляции; б) – собранная установка для ХС на гидравлическом прессе, в) – схема установки для ХС

В качестве источника тепла использовали кольцевой латунный электронагреватель резистивного типа ЭНКМЛ (ООО «ТД Электронагрев», Россия) (Рисунок 28) с максимальной температурой нагрева 500 °С с ПИД-контроллером температуры Термодат-17Е6 (ООО «Техноавтоматика», Нижний Новгород, Россия).



Рисунок 28 – Кольцевой латунный электронагреватель ЭНКМЛ и ПИД-контроллер температуры Термодат-17Е6

2.5 Методики исследований

2.5.1 Рентгеновские методы анализа

Определение фазового состава исходных порошков и образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра PowDIX600 (ЗАО «ЛИНЕВ АДАНИ», Республика Беларусь) (Рисунок 29). Регистрацию дифрактограмм проводили в геометрии Брэгга-Брентано (геометрия $\theta - \theta$) с вертикальной плоскостью гониометра. В качестве материала анода использовали Cu с Ni-фильтром толщиной 0,2 мм. Анодное напряжение и ток составляли 30 кВ и 10 мА соответственно. Регистрация проводилась с использованием $\text{CuK}\alpha + \beta$ -излучения с шагом $0,01^\circ$ и скоростью $3,5^\circ/\text{мин}$. Высота коллимирующего ножа составляла 1 мм. Коллимация пучка обеспечивалась применением двух типов устройств: щелей для

непосредственного ограничения расходимости пучка и коллиматоров Соллера (наборов параллельных пластин) для ограничения расходимости пучка без уменьшения его пространственных размеров. Подготовка образцов к исследованию заключалась в их измельчении в агатовой ступке и переносе в кювету прибора, выполненную из алюминия. Поверхность порошка в кювете выравнивали при помощи предметного стекла. Качественный фазовый анализ полученных дифрактограмм проводили с помощью программного обеспечения Crystallographica Search-Match 3.0 [173], содержащего базу данных ICDD Powder diffraction file (PDF-2) [174]. Фазовый состав исследуемых образцов определяли путем сопоставления экспериментальных дифрактограмм и данных из указанной базы.

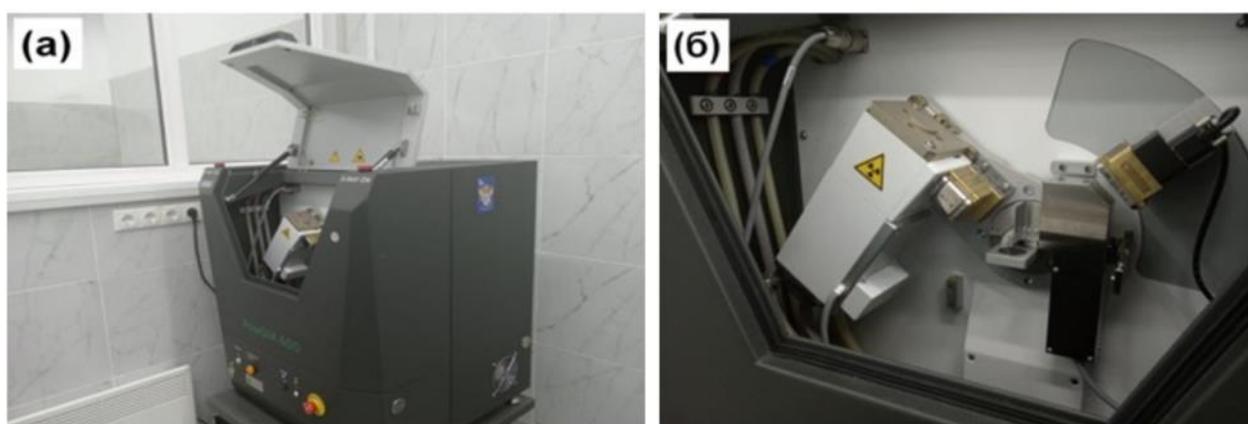


Рисунок 29 – Рентгеновский дифрактометр PowDIX600: (а) – внешний вид; (б) – камера

Фазовый анализ исходных порошков и образцов керамики ZnO холодного спекания выполняли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu Corp., Япония) с $\text{CuK}\alpha$ - излучением в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Фазы идентифицировали путем сравнения полученных дифрактограмм с данными из базы данных PDF-2.

Структурный анализ дифрактограмм проводили с помощью программы FullProf [175] и ее графического интерфейса WinPLOTR. Для получения количественной информации о составе порошкообразных образцов и определения параметров кристаллической решетки входящих в него фаз было использовано уточнение Ритвельда [176].

2.5.2 Микроструктурный анализ

Морфологию порошков и микроструктуру сколов керамики исследовали с помощью электронного микроскопа JSM-6390 LA (JEOL Ltd., Токио, Япония) (Рисунок 30). Подготовка образцов к исследованию состояла в нанесении частиц порошка на металлический столик с помощью электропроводящего углеродного скотча.

Распределение по размерам частиц порошка и зерен образцов керамики определяли путем анализа изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Измерения проводили с помощью программного обеспечения Image-Pro. В качестве характеристики размера кристаллов использованы средний размер.

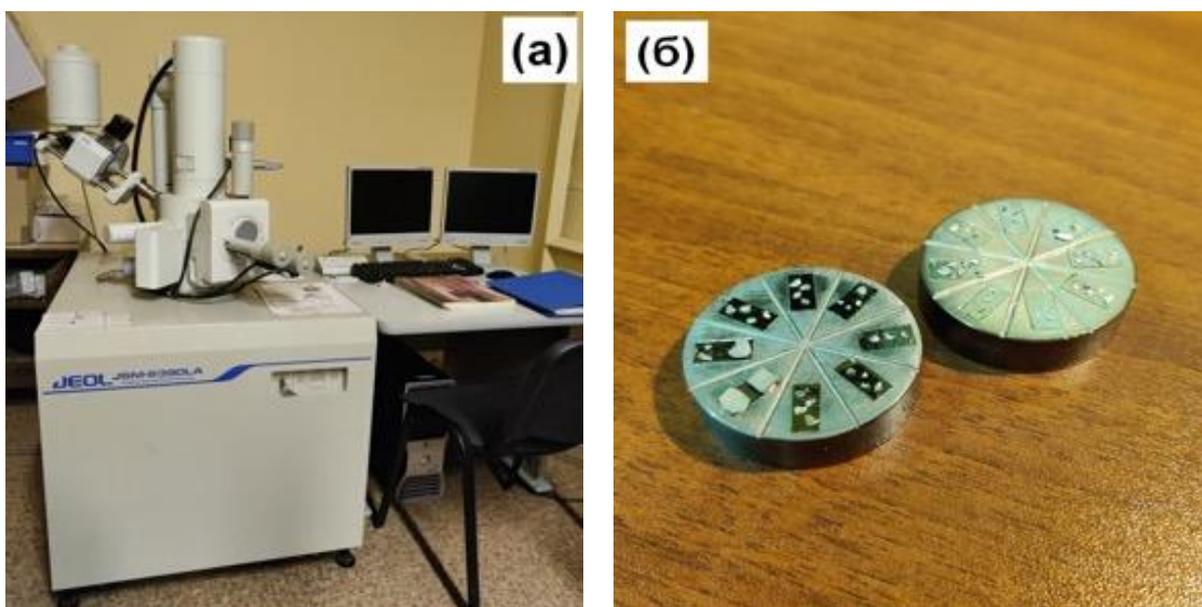


Рисунок 30 – Оборудование и приспособления для исследования микроструктуры керамики: (а) – сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 6390 LA; (б) – столики для съемки с образцами, нанесенными при помощи проводящего углеродного скотча

2.5.3 Определение плотности образцов

2.5.3.1 Определение истинной плотности

Определение истинной плотности проводили по методике в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009 «Методики (методы) измерений», ГОСТ 2211–2020 «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения истинной плотности», ГОСТ 8.395–80 «Нормальные условия измерений при поверке».

Измерения проводили при температуре воздуха $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, относительной влажности воздуха $(60 \pm 5) \%$, атмосферном давлении 95,99–103,99 кПа (720–780 мм рт. ст.).

Метод определения истинной плотности материала основан на определении массы аналитической пробы и ее истинного объема и вычислении плотности как их отношения. Истинную плотность $\rho_{\text{ист}}$, г/см³, вычисляют по формуле (4):

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{m \times \rho_{\text{ж}}}{m - (m_1 - m_2)}, \quad (4)$$

где m – масса аналитической пробы, г;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность насыщающей жидкости при температуре термостатирования, г/см³;

m_1 – масса пикнометра с аналитической пробой и насыщающей жидкостью, г;

m_2 – масса пикнометра с насыщающей жидкостью, г.

Следует отметить, что применение данного метода при определении значения плотности материала дает, как правило, заниженное значение измеряемой величины из-за присутствия некоторого количества пузырьков воздуха в смеси порошка с жидкостью, которые сложно полностью удалить.

Были проведены пробные измерения по определению истинной плотности с целью определения погрешности метода и поправочного коэффициента. Испытания проводили на порошке корунда с размером частиц 40–50 мкм,

плотность которого принята равной $3,96 \text{ г/см}^3$. В результате измерения была получена величина $3,80 \text{ г/см}^3$, что на 4 % отличается от истинного значения. Следовательно, необходимо использовать поправочный коэффициент 1,04 при определении истинной плотности материалов данным методом.

2.5.3.2 Определение кажущейся плотности

Определение кажущейся плотности керамики проводили по методике в соответствии с ГОСТ 2409–2014. «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». Метод основан на взвешивании образца в сухом состоянии и в состоянии, когда открытые поры образца насыщены (наполнены) жидкостью, смачивающей материал образца, но не взаимодействующей с ним химически. Кажущаяся плотность материала образца – это отношение массы сухого образца к его полному объему, включая поры. Величина кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$) в г/см^3 (значение округляют до второго десятичного знака) определяется по формуле (5):

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} * \rho_{\text{ж}}, \quad (5)$$

где m_1 – масса сухого образца, г;

m_2 – масса насыщенного жидкостью образца, взвешенного под слоем этой жидкости, г;

m_3 – масса насыщенного жидкостью образца, взвешенного на воздухе, г;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости при температуре испытаний, г/см^3 .

Для насыщения пор образца использовали дистиллированную воду.

2.5.3.3 Определение относительной плотности

Относительная плотность керамики ($\rho_{\text{отн}}$) – это отношение кажущейся плотности к истинной плотности материала (твердой фазы) образца, выраженное в долях единицы или в процентах. Величина относительной плотности $\rho_{\text{отн}}$ определяется по формуле (6):

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}}, \quad (6)$$

Где $\rho_{\text{каж}}$ – плотность кажущаяся, г/см³;

$\rho_{\text{ист}}$ – плотность истинная, г/см³.

2.5.4 Определение электрофизических свойств

Для проведения измерений использовали приборы и вспомогательные устройства, представленные на рисунке 31.

Измерения электрофизических свойств керамики проводили на основании следующих документов:

- ГОСТ 6433.1–71 «Материалы электроизоляционные твердые. Условия окружающей среды при подготовке образцов и испытании»;

- ГОСТ 6433.2–71 «Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении»;

- ГОСТ 21515–76 «Материалы диэлектрические. Термины и определения».

Измерение диэлектрических характеристик образцов керамики (удельного объемного электрического сопротивления, относительной диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$) проводили на измерительном комплексе, состоящем из:

- измерителя сопротивления изоляции FLUKE 1507 (Fluke Corporation, США), диапазон измерений от 0,01 МОм до 10 ГОм (Рисунок 31 (а));

- измерителя комплексного электросопротивления емкости и индуктивности LCR-78110G (GW Instek, Тайвань), диапазон частот от 20 Гц до 10 МГц, погрешность измерения до $\pm 0,1 \%$ (Рисунок 31 (б));

- прижимного контактного приспособления, которое обеспечивает включение образца в электрическую цепь измерительного прибора для проведения измерений (Рисунок 31 (в));

Толщину образца и размеры электропроводящего покрытия (обкладок) на противоположных плоских поверхностях образца измеряли с помощью штангенциркуля по ГОСТ 166–89 «Штангенциркули. Технические условия» с погрешностью измерения не более 0,02 мм.



Рисунок 31 – Оборудование для измерения электрофизических свойств:
 а) – измеритель сопротивления FLUKE 1507 б) – измеритель комплексного электросопротивления емкости и индуктивности LCR-78110G; в) – прижимное контактное приспособление

2.5.4.1 Определения удельного объемного электрического сопротивления и удельной электрической проводимости

Для определения электрического сопротивления керамических материалов использовали плоские образцы в форме диска толщиной от 0,1 мм и диаметром (длиной стороны) от 7 мм. Отношение толщины к диаметру образцов не более 1:10. Для обеспечения электрического контакта с материалом образцов при их включении в электрическую цепь электроизмерительных приборов на образцы предварительно наносят слой покрытия токопроводящей пастой. Измерения проводили с помощью измеритель сопротивления FLUKE 1507 (Рисунок 31 (а)).

Расчет удельного объемного электросопротивления ρ в Ом·м производят по формуле (7):

$$\rho = \pi \frac{d^2}{4t} \cdot R, \quad (7)$$

где d – диаметр нанесенного токопроводящего покрытия на образце, м;

t – толщина образца, м;

R – измеренное электросопротивление, Ом.

За результат испытания принимают среднее значение из нечетного числа измерений (медиана), расположенных в порядке возрастания величин.

Единицей измерения электрической проводимости G является сименс (русское обозначение: См; международное: S), определяемый как $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$, то есть как электрическая проводимость участка электрической цепи сопротивлением 1 Ом (8):

$$G = \frac{1}{R}, \quad (8)$$

где G – электрическая проводимость, См;

R – электрическое сопротивление, Ом.

Удельная электропроводность является коэффициентом пропорциональности между плотностью возникающего тока и величиной электрического поля в среде (9):

$$\sigma = \frac{G \cdot t}{S}, \quad (9)$$

где σ – удельная электропроводность, См/м;

t – толщина образца, м;

S – площадь нанесенного токопроводящего покрытия, м².

2.5.4.2 Определение относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь

Определение относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проводили с помощью измерителя комплексного электросопротивления емкости и индуктивности марки LCR-78110G (Рисунок 31 (б)).

Обработка результатов полученных измерений:

а) диэлектрическую проницаемость ε рассчитывают по формуле (10):

$$\varepsilon = \frac{C \cdot h}{S \cdot \varepsilon_0}, \quad (10)$$

где C – электрическая емкость, Ф;

h – расстояние между электропроводящими обкладками (толщина образца), м;

S – площадь каждой из электропроводящих обкладок, м²;

ε_0 – электрическая постоянная ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м);

б) тангенс угла диэлектрических потерь материала образцов определяется прямым измерением, его величина считывается с монитора прибора после проведения измерения.

2.4.5 Определение магнитных свойств

Магнитостатические свойства образцов керамики исследовали на вибрационном магнитометре Lakeshore 7407 (Lake Shore Cryotronics, Inc, Вестервилль, США) в диапазоне магнитных полей до 1273 кА/м (16 кЭ) при комнатной температуре.

2.5.6 Определение распределения по размерам частиц порошков

Определение распределения по размерам частиц порошков проводили при помощи лазерного анализатора частиц FRITSCH ANALYZETTE 22 NANOTEC PLUS (Fritsch GmbH, Германия) (Рисунок 32). Исследуемый порошок загружали в приемник до изменения цветового индикатора шкалы приемника. Перед проведением измерений включали встроенный источник ультразвука при уровне мощности 80 % от максимальной для предотвращения агломерации анализируемой пробы порошка. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду.



Рисунок 32 – Лазерный анализатор частиц FRITSCH ANALYZETTE 22 NANOTEC PLUS

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХОЛОДНОГО СПЕКАНИЯ ZnO

3.1 Исследование процесса холодного спекания и автоклавной обработки порошка ZnO

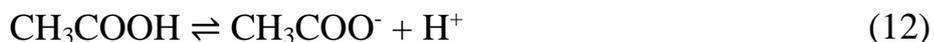
Как было отмечено в обзоре литературы, для объяснения процессов, лежащих в основе ХС, были привлечены представления о механизме растворения-осаждения [17], [68], [72]. Но в ряде работ, например, [2], [7], [29], [100] и [109], отмечается действие более сложных процессов.

В лаборатории Химического факультета МГУ были проведены работы по обработке порошка оксида цинка в автоклаве в среде паров воды и среде СКВФ [184]. Эксперименты показали, что присутствие активатора, находящегося на поверхности частиц, приводит к изменению дисперсности с образованием мелкокристаллического компонента порошка ZnO. На основе данных, описанных ранее, сформулирована гипотеза, что в условиях ХС с присутствием активирующей добавки, как и при АО, может формироваться плотная керамика из ZnO. Для максимального приближения условий ХС к условиям АО и замедления испарения жидкой фазы рабочий объем пресс-формы в данной работе было решено уплотнить двумя тефлоновыми кольцами. Предполагается, что механическое давление обеспечивает в таких условиях спекание порошка ZnO с подвижной структурой, увеличивает количество и площадь контактов между частицами порошка.

В настоящей работе использовали две активирующие добавки: $Zn(CH_3COO)_2$ и NH_4Cl . Исследовано влияние добавок активатора на изменение распределения по размерам частиц ZnO при АО порошка в среде паров воды и на изменение структуры керамики при ХС. Предполагалось, что определение активности добавок в процессах перераспределения массы в условиях повышенной температуры и давления водной среды в автоклаве может способствовать оптимизации состава водной среды и условий ХС оксидной керамики.

Присутствие растворенных веществ в водной среде добавки влияет на уровень pH раствора в контакте с порошком оксида и за счет этого способствует

растворению вещества частиц порошка. Для стандартных условий можно составить уравнения равновесных химических реакций и рассчитать величину рН.



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \text{ моль/л} \quad (13)$$



$$K_{B1} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})^+][\text{OH}^-]}{[\text{Zn}(\text{OH})_2]} = 4,4 \cdot 10^{-5}, \text{ моль/л} \quad (15)$$



$$K_{B2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Zn}(\text{OH})^+]} = 1,5 \cdot 10^{-9}, \text{ моль/л} \quad (16)$$



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_{B2}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-9}}} = 1,09 \cdot 10^{-5}, \text{ моль/л} \quad (19)$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 5 \quad (20)$$

Расчет показывает, что водородный показатель водного раствора ацетата цинка в стандартных условиях находится в кислой области.



$$K_B = \frac{[\text{NH}_4][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \text{ моль/л} \quad (24)$$

Принято допущение, что равновесная концентрация хлорида аммония близка к концентрации хлорида аммония, введенного в раствор. Тогда при содержании добавки 0,46 мол. % хлорида аммония в порошке оксида цинка, концентрация ионов водорода в водном растворе:

$$[\text{H}^+] = \frac{[k_w][\text{NH}_4\text{Cl}]}{[k_B]} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,2805}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 1,25 \cdot 10^{-5}, \text{ моль/л} \quad (25)$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4,9 \quad (26)$$

Водородный показатель данного раствора добавки при стандартных условиях также лежит в кислой области.

Эти расчеты, произведенные для стандартных условий, вместе с упомянутыми в пункте 1.3 результатами термодинамических расчетов косвенно подтверждают, что данные добавки в виде водных растворов из-за того, что их $\text{pH} < 7$, будут способствовать самопроизвольному переходу вещества частиц порошка ZnO в раствор и таким образом могут быть эффективны как активаторы ХС ZnO.

В работе использовали порошок оксида цинка ZnO со средним размером частиц 0,18 мкм. Удельная поверхность порошка, определенная в соответствии с п. 2.5.6, составила 21190,20 см²/г. Добавка Zn(CH₃COO)₂ была выбрана как одна из наиболее часто используемых при ХС ZnO [7], [64], [74]. Выбор добавки NH₄Cl был произведен на основе результатов экспериментов по АО порошка ZnO в среде паров воды и среде СКВФ при температурах от 100 °С до 400 °С [61] в присутствии активатора, расположенного на поверхности частиц, что приводит к изменению дисперсности с образованием мелкокристаллического порошка ZnO [61]. Активация превращения происходит, когда NH₄Cl наносят на поверхность частиц ZnO [61]. СЭМ-изображение и распределение по размерам частиц исходного порошка ZnO представлены на рисунке 33.

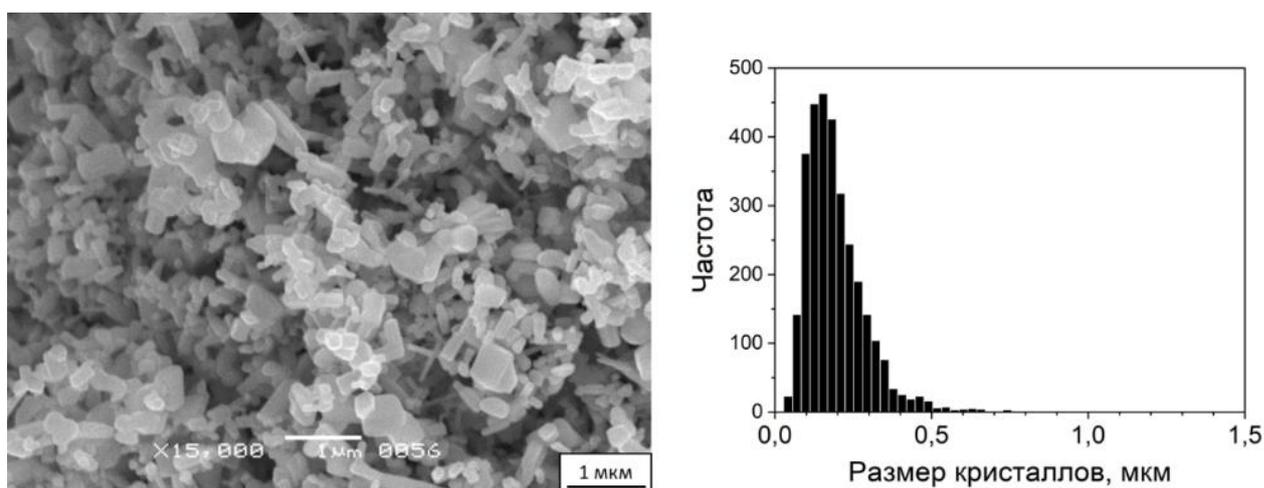


Рисунок 33 – СЭМ-изображение и распределение частиц по размерам исходного порошка ZnO

Описание установки для ХС ZnO представлено в подразделе 2.3.1. Условия обработки ZnO в автоклаве и условия ХС представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Условия ХС и АО образцов ZnO

Образец	Добавка	Концентрация добавки, мол. %	Давление, МПа	Температура, °С	Выдержка, ч
Условия ХС					
ХС1	Zn(CH ₃ COO) ₂	0,185	396	220	1
ХС2	Zn(CH ₃ COO) ₂	0,927	396	255	1
ХС3	NH ₄ Cl	4,56	396	246	1
ХС4	NH ₄ Cl	7,6	396	255	1
Условия АО					
Образец	Добавка	Концентрация добавки, мол. %	Давление пара, МПа	Температура, °С	Выдержка, ч
АО1	Zn(CH ₃ COO) ₂	0,185	3,96	240	26
АО2	Zn(CH ₃ COO) ₂	0,927	3,96	240	24
АО3	NH ₄ Cl	4,56	3,96	240	14
АО4	NH ₄ Cl	7,6	3,96	240	14

На рисунке 34 показаны СЭМ-изображения микроструктуры образцов керамики ХС1 и ХС2, изготовленных в условиях ХС, и образцов порошков АО1 и АО2, полученных в результате АО с одинаковым количеством Zn(CH₃COO)₂.

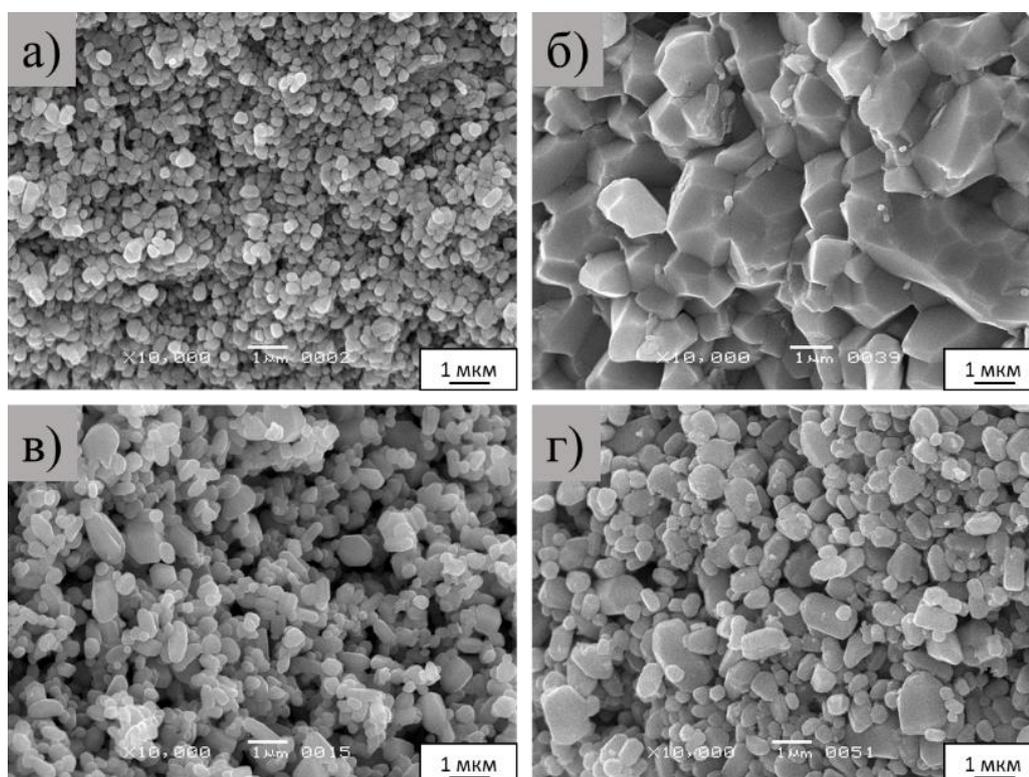


Рисунок 34 – СЭМ-изображения образцов, полученных в среде, содержащей Zn(CH₃COO)₂: а) – образец ХС1; б) – образец ХС2; в) – образец АО1; г) – образец АО2

Фотографии микроструктуры образцов керамики ХС3 и ХС4 и образцов порошков ZnO АО3 и АО4 с добавкой NH_4Cl показаны на рисунке 35. Распределение размеров частиц в образцах, полученных методом АО, и размеров зерен образцов ХС показано на рисунке 36.

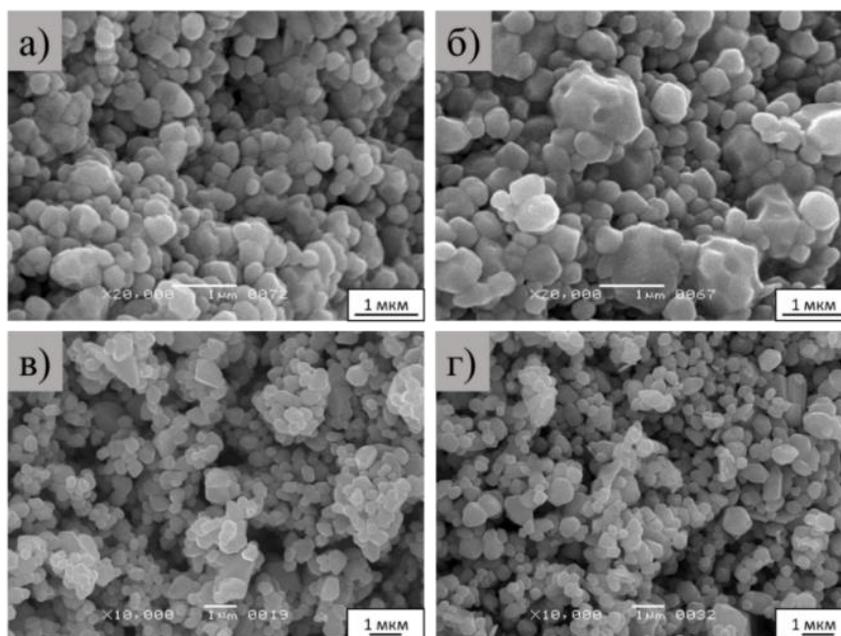


Рисунок 35 – СЭМ-изображения образцов, полученных в среде NH_4Cl : а) – образец ХС3; б) – образец ХС4; в) – образец АО3; г) – образец АО4

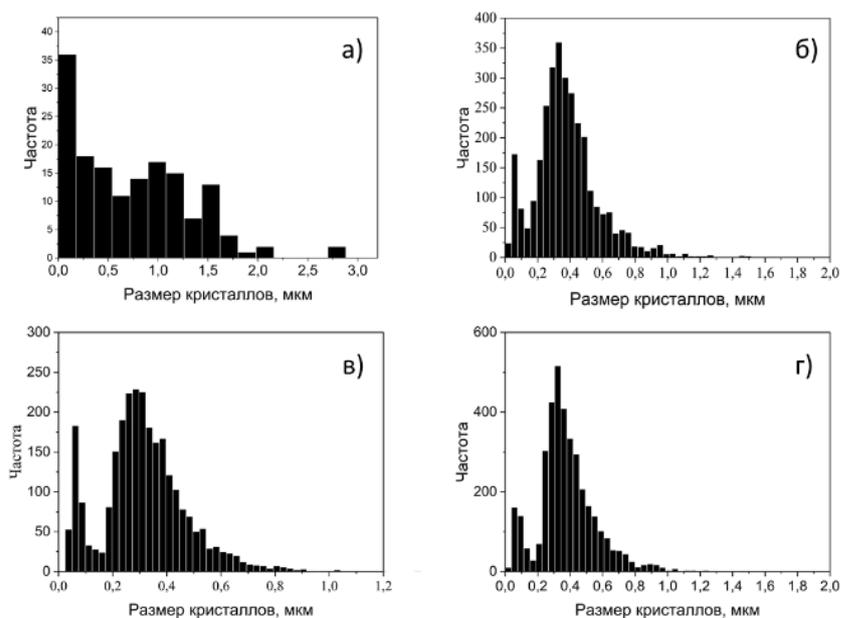


Рисунок 36 – Распределение по размерам частиц образцов после ХС и АО: а) – ХС2 (0,927 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$); б) – ХС4 (7,6 мол. % NH_4Cl); в) – АО2 (0,927 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$); г) – АО4 (7,6 мол. % NH_4Cl)

На рисунке 37 представлены рентгенограммы образцов, полученных в среде $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – образец ХС1 (а), в присутствии добавки 7,6 мол. % NH_4Cl – образец ХС4 (б) и образец АО4 (в). Рентгенограмма образца ХС1 в диапазоне 2θ от 10° до 70° содержит только характерные рефлекс структуры ZnO . Вторичные фазы отсутствуют (Рисунок 37 (а)). Рентгенограмма на рисунке 37 (в) относится к образцу АО4 с таким же количеством NH_4Cl , как и в образце ХС4. Помимо рефлексов ZnO видны слабые рефлекс, которые, как и в [184], принадлежат $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образованному в результате АО ZnO при 240°C . На рентгенограмме образца ХС4 (Рисунок 37 (б)) присутствуют следы неидентифицированной фазы, вероятно, продукта взаимодействия ZnO с раствором активатора.

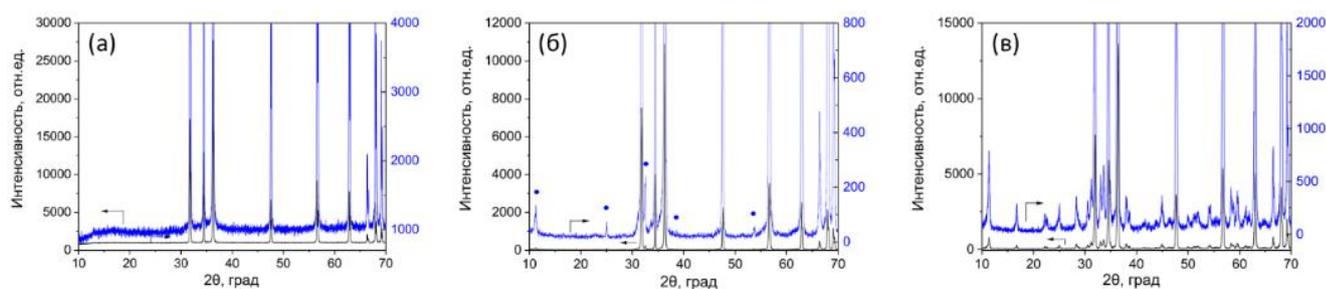


Рисунок 37 – Рентгенограммы образцов: (а) – ХС1; (б) – ХС4; (в) – АО4: черный – полный спектр; синий – спектр показан с повышенной чувствительностью для выявления слабоинтенсивных рефлексов; • – рефлекс неуставленной фазы.

Результаты экспериментов сведены в таблицу 7. Для образцов ХС приведены данные об относительной плотности и среднем размере зерна. Для образцов АО приведены данные о среднем размере частиц.

Таблица 7 – Характеристики образцов керамики ZnO , изготовленных методом ХС, и порошков, обработанных методом АО

Образец	Добавка	Концентрация добавки, мол. %	Средний размер зерен, мкм	Относительная плотность
Условия ХС				
ХС1	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,185	$0,244 \pm 0,002$	$0,83 \pm 0,02$
ХС2	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,927	$0,799 \pm 0,011$	$0,96 \pm 0,02$

Продолжение таблицы 7.

Образец	Добавка	Концентрация добавки, мол. %	Средний размер зерен, мкм	Относительная плотность
ХС3	NH ₄ Cl	4,56	0,264 ± 0,002	0,82 ± 0,02
ХС4	NH ₄ Cl	7,60	0,382 ± 0,004	0,91 ± 0,02
Условия АО				
Образец	Добавка	Концентрация добавки, мол. %	Средний размер частиц, мкм	
АО1	Zn(CH ₃ COO) ₂	0,18	0,316 ± 0,003	
АО2	Zn(CH ₃ COO) ₂	0,92	0,355 ± 0,004	
АО3	NH ₄ Cl	4,56	0,386 ± 0,003	
АО4	NH ₄ Cl	7,60	0,383 ± 0,003	

Исследование влияния активирующих добавок на результаты ХС и АО мелкокристаллического порошка ZnO проведено на основе гипотезы о сходстве процессов химического взаимодействия, массопереноса и структурообразования, происходящих в этих двух видах условий обработки порошков. В условиях АО при отсутствии высокого механического давления размер частиц незначительно увеличивается с повышением концентрации активатора. При приложении механического давления в условиях ХС помимо спекания происходит быстрый рост зерен с характерной для керамики из ZnO гексагональной формой.

Эксперимент наглядно показал возможность выбора активирующей добавки для ХС ZnO на основе данных по изучению влияния активаторов на рост частиц порошка при АО.

3.2 Исследование влияния способа введения активирующей добавки и условий уплотнения пресс-формы на плотность и микроструктуру керамики

Роль воды в ХС оксидной керамики неоспорима, но механизм ее действия остается дискуссионным. Одной из ключевых проблем ХС является неконтролируемое испарение жидкости. Жидкость в ходе этого процесса представляет собой подвижный флюид, который имеет тенденцию к удалению из рабочего объема через зазор между матрицей и пуансонами. Если пространство между частицами заполнено жидкостью, процесс уплотнения отсутствует из-за

наличия несжимаемой фазы в межзеренном пространстве. Следовательно, уплотнение керамики не может произойти, если из системы не будет удалена некоторая часть воды. И наоборот, если удаление происходит слишком быстро, то обеспечивающие изменение структуры пары воды полностью удаляются из рабочего объема до завершения спекания, и это препятствует уплотнению керамики [2]. В настоящее время недостаточно сведений о влиянии скорости испарения воды и пределах необходимого количества водосодержащей жидкости для ХС. Авторы обзорных статей [2], [4] отметили, что контроль испарения воды является ключевой проблемой для будущего развития ХС и возможного промышленного масштабирования. В частности, до сих пор отсутствует систематическое исследование влияния величины зазора системы прессования в паре матрица/пуансон на особенности процесса ХС, за исключением предварительных результатов немногочисленных экспериментальных работ [16], [64]. Уплотнение зазора пресс-формы может оказать существенное влияние на спекание и рост зерен керамики в ходе ХС. При сильном уплотнении гидротермальные условия могут иметь место в течение всего времени процесса, при слабом уплотнении условия ХС будут более сложными, т.к. будут меняться по мере удаления воды.

Другим важным вопросом в отношении ХС, который остается неясным в настоящее время, является способ введения добавок, активирующих спекание. С целью установления влияния этого фактора на процесс ХС проведен эксперимент по эффективности двух способов введения активирующих добавок для ZnO:

- 1) простое нанесение активатора пропиткой с последующей сушкой порошка,

- 2) пропитка порошка активатором с последующей обработкой методом АО.

Предполагается, что после разложения исходного соединения добавки во время АО подвижное состояние кристаллической структуры частиц порошка поддерживается и он сохраняет способность спекаться в условиях ХС.

Другая задача заключалась в исследовании влияния способа уплотнения пресс-формы на спекание керамики. Использовали три способа сборки пресс-

формы (Таблица 8). Как и в описанном выше эксперименте, в качестве активирующих добавок использовали $Zn(CH_3COO)_2$ и NH_4Cl . Концентрация добавок представлена в таблице 9. Следует отметить, что содержание этих двух активирующих добавок в эксперименте было в разных мольных отношениях. Связано это с высокой активностью $Zn(CH_3COO)_2$, что было продемонстрировано ранее в разделе 3.1.

Таблица 8 – Способы сборки пресс-формы

Расположение уплотняющих колец	Обозначение
Два медных кольца между составными частями пуансонов	2М
Два тефлоновых кольца между составными частями пуансонов	2Т
Открытая пресс-форма	1М

Таблица 9 – Содержание добавки $Zn(CH_3COO)_2$ и NH_4Cl в ZnO

Концентрация $Zn(CH_3COO)_2$, мол. % (моль/ cm^2 ZnO)	Концентрация NH_4Cl , мол. % (моль/ cm^2 ZnO)
0,18 ($1,07 \cdot 10^{-9}$)	0,46 ($2,65 \cdot 10^{-9}$)
0,92 ($5,37 \cdot 10^{-9}$)	1,52 ($8,82 \cdot 10^{-9}$)
1,85 ($10,70 \cdot 10^{-9}$)	4,56 ($26,50 \cdot 10^{-9}$)

Схема подготовки порошка ZnO и условия процесса ХС представлены на рисунке 38.

Пропитку, обработку в парах воды и сборку установки для ХС проводили как описано в разделах 3.1 и 2.3. Режим ХС был выбран на основании ранее проведенного эксперимента по АО и результатов работ [23], [185]: температура ХС 240 °С, продолжительность нагрева до температуры спекания 40 минут, продолжительность изотермической выдержки 60 минут. Нагрев начинали при достижении давления прессования 395 МПа.

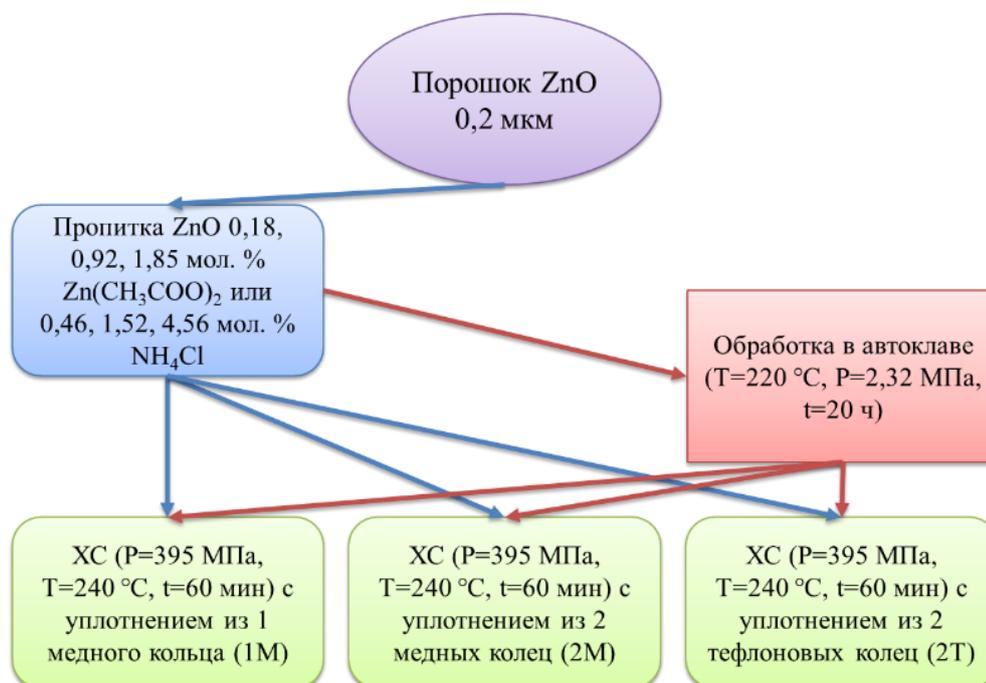


Рисунок 38 – Схема приготовления порошка ZnO и условия процесса холодного спекания

В работе использовали тот же порошок ZnO, что и в разделе 3.1 (Рисунок 33). Обнаружено, что после нанесения добавки $Zn(CH_3COO)_2$ способом пропитки и сушки при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч в порошке с добавкой не обнаруживаются тонкие удлиненные кристаллы, присутствовавшие в исходном, никак не обработанном порошке, но суммарный диапазон размеров всех частиц порошка не изменяется. Однако при сравнении гистограмм распределений по размерам частиц (Рисунок 39, 40) видно, что с ростом содержания добавки в составе высушенного порошка с добавкой увеличивается доля мелких частиц, что особенно заметно при максимальной концентрации активатора, где появляется отдельный максимум, которому соответствует мелкодисперсный компонент.

Аналогичный процесс наблюдается при использовании в качестве активатора NH_4Cl . Образование отдельного, явно заметного мелкодисперсного компонента в случае этого активатора на гистограммах не наблюдается, но с увеличением концентрации активатора происходит расширение суммарного диапазона частиц порошка в сторону субмикронных размеров.

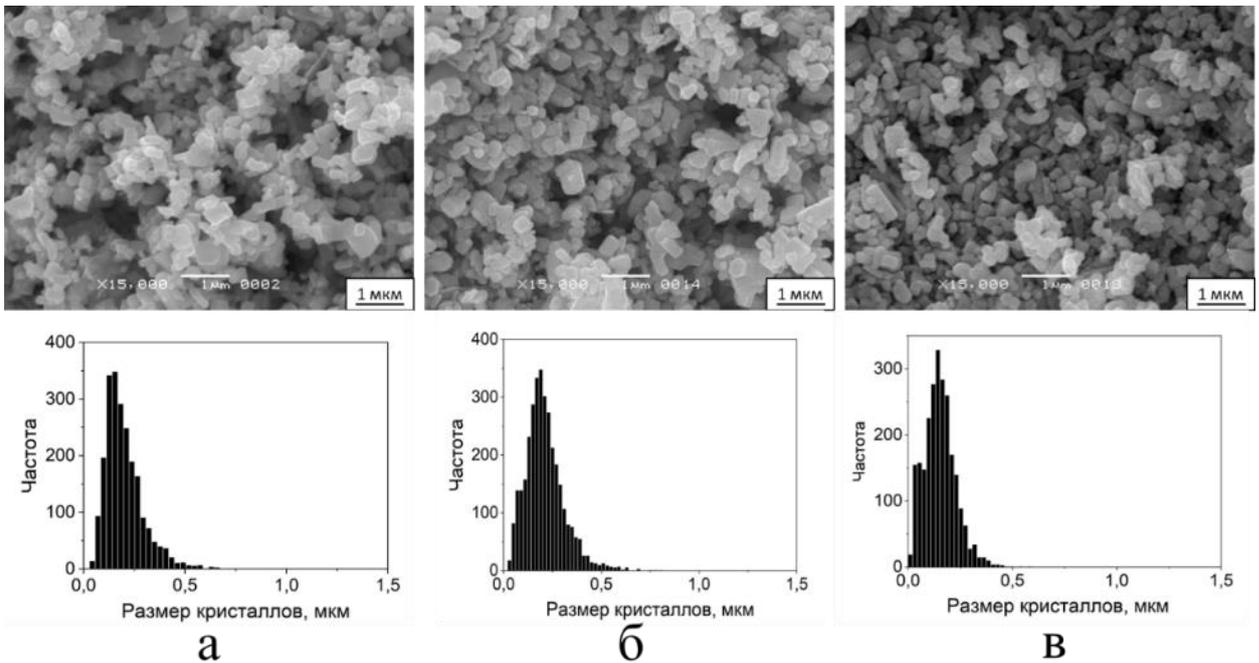


Рисунок 39 – СЭМ-изображения и распределение по размерам частиц порошка ZnO после активации способом пропитки с добавкой $Zn(CH_3COO)_2$:
 а – 0,18 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; б – 0,92 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$;
 в – 1,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$.

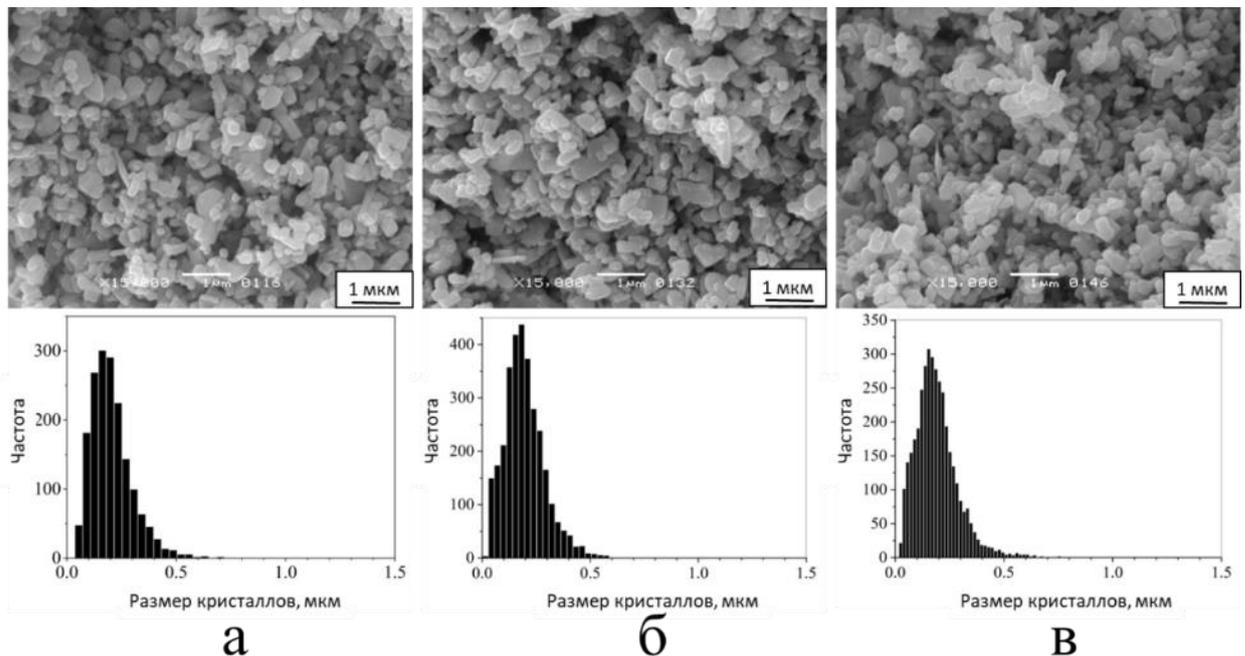


Рисунок 40 – СЭМ-изображения и распределение размеров кристаллов порошка ZnO после активации методом пропитки с добавкой NH_4Cl : а – 0,46 мол. % NH_4Cl ;
 б – 1,52 мол. % NH_4Cl ; в – 4,56 % NH_4Cl

АО порошка с нанесенной добавкой $Zn(CH_3COO)_2$ или NH_4Cl приводит к выделению мелких частиц в отдельный компонент (мелкодисперсный компонент), сконцентрированный в узком поддиапазоне до 0,2 мкм по оси размера частиц

(Рисунок 41, 42). Более того, с увеличением содержания каждой из использованных добавок также увеличивается относительная доля частиц мелкодисперсного компонента.

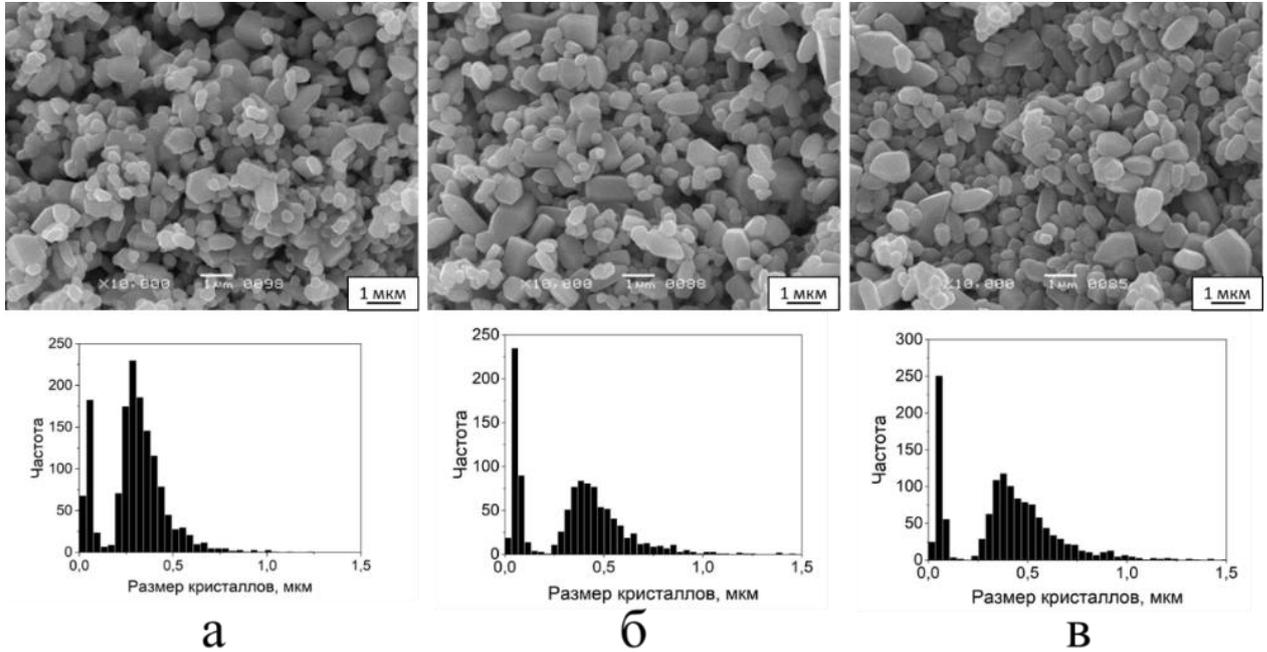


Рисунок 41 – СЭМ-изображения и распределение по размерам частиц порошка ZnO после активации методом АО с добавкой $Zn(CH_3COO)_2$: а – 0,18 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; б – 0,92 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; в – 1,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$

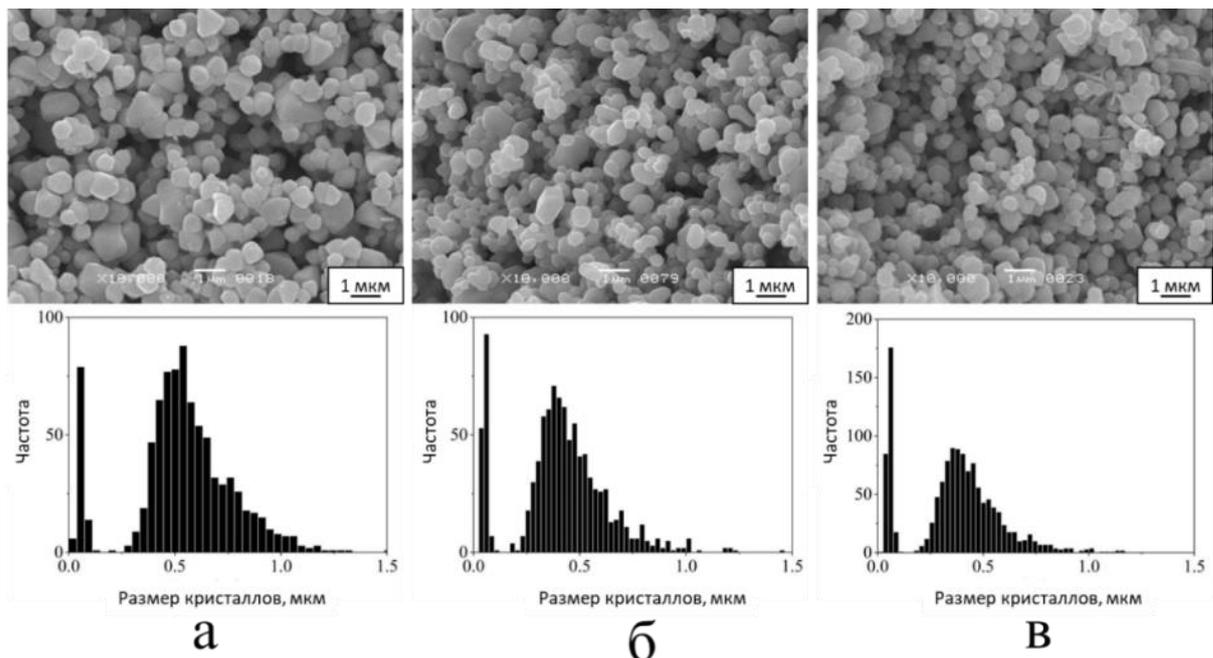


Рисунок 42 – СЭМ-изображения и распределение по размерам частиц порошка ZnO, активированного методом АО, с добавкой NH_4Cl : а – 0,46 мол. % NH_4Cl ; б – 1,52 мол. % NH_4Cl ; в – 4,56 % NH_4Cl

На рисунке 43 показано изменение среднего значения распределения частиц по размерам при применении разных методов активации порошков. При использовании $Zn(CH_3COO)_2$ активация порошка методом АО приводит к увеличению среднего размера частиц в 1,5–2 раза в зависимости от концентрации активатора. При активации порошка ZnO с нанесенным NH_4Cl методом АО в сравнении с исходным порошком, сначала происходит увеличение среднего размера частиц с 0,2 до 0,53 мкм при минимальной концентрации активатора, затем, с ростом концентрации, средний размер частиц уменьшается в 2 раза. Связано это, вероятно, с тем, что в этом случае значительно увеличивается доля мелкодисперсного компонента в сравнении с долей основной фракции.

В случае пропитки без АО при использовании обоих активаторов происходит уменьшение среднего размера частиц, что, вероятно, также связано с образованием мелкодисперсного компонента и отсутствием роста частиц основной фракции.

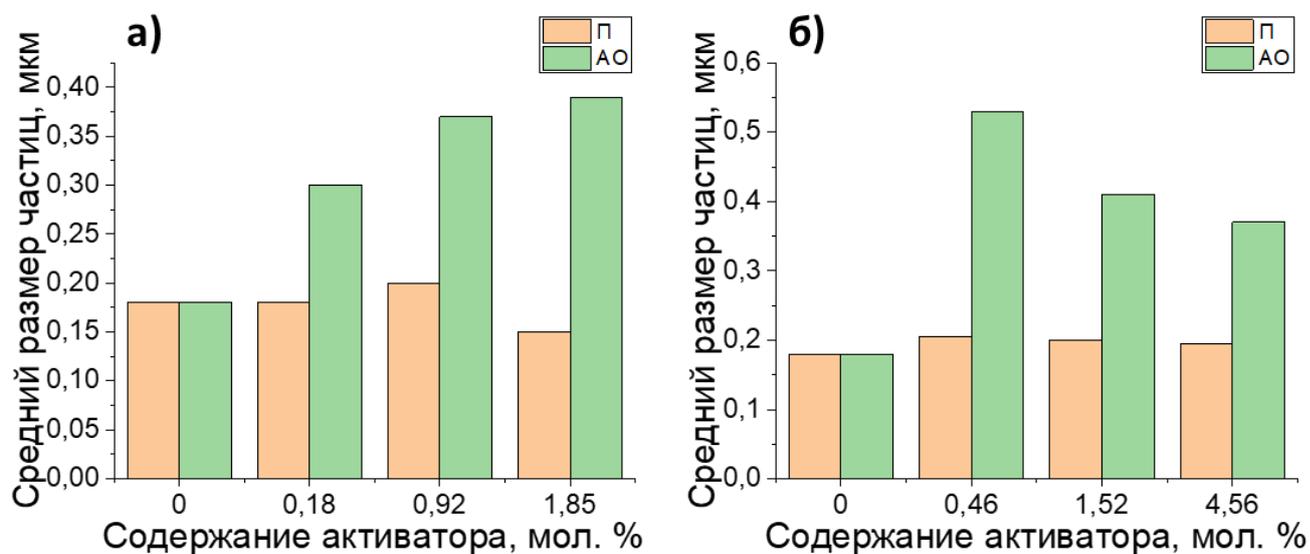


Рисунок 43 – Зависимость изменения среднего размера кристаллов от концентрации $Zn(CH_3COO)_2$ и NH_4Cl и способа активации порошка ZnO: а) – влияние $Zn(CH_3COO)_2$, б) – влияние NH_4Cl . 0 мол. % – исходный порошок.

Далее представлены результаты по ХС ZnO с использованием в качестве активатора $Zn(CH_3COO)_2$.

Влияние предварительной активации порошка на результаты ХС зависит от способа уплотнения пресс-формы, как показано на рисунке Рисунок 44 для

активации простой пропиткой и на рисунке 45 для активации методом пропитки с последующей АО. Сравнение гистограмм приводит к выводу, что в процессе ХС порошка с добавкой 0,18 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ рост зерна керамики не наблюдается при всех примененных в данной работе способах сборки пресс-формы и способах активации порошка. Рост зёрен керамических образцов становится заметным при повышении содержания добавки до 0,92 мол. % и усиливается при содержании 1,85 масс. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Размер частиц мелкодисперсного компонента, образующихся при нанесении активатора методом пропитки и методом пропитки с последующей АО, находится в диапазоне менее 0,2 мкм. В условиях ХС, при которых начинается значительный рост зёрен, диапазон размеров мелкодисперсного компонента частиц в керамике расширяется до 0,5 мкм.

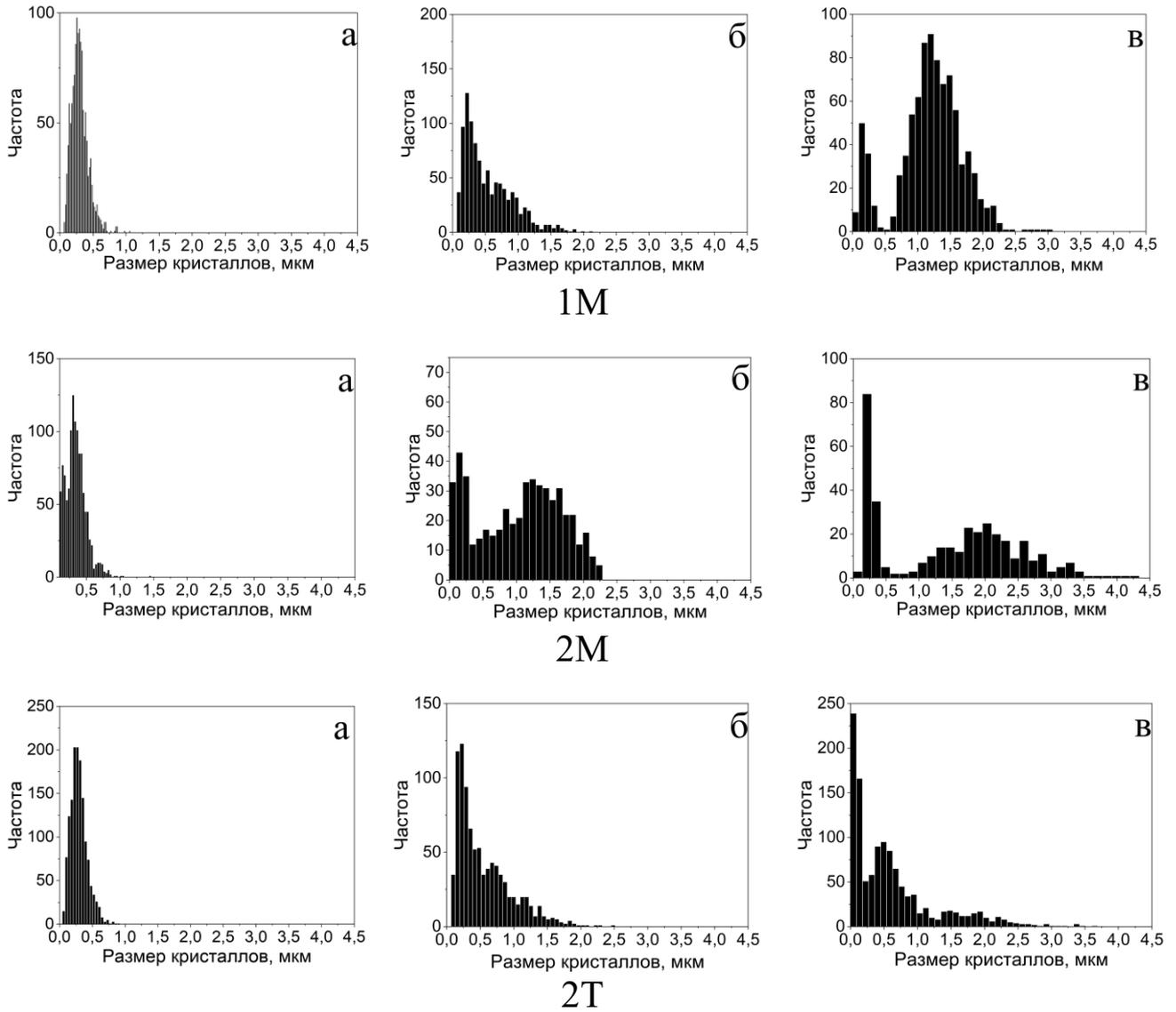


Рисунок 44 – Распределение по размерам частиц в образцах ХС порошка, активированного пропиткой с добавкой $Zn(CH_3COO)_2$: а – 0,18 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; б – 0,92 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; в – 1,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$

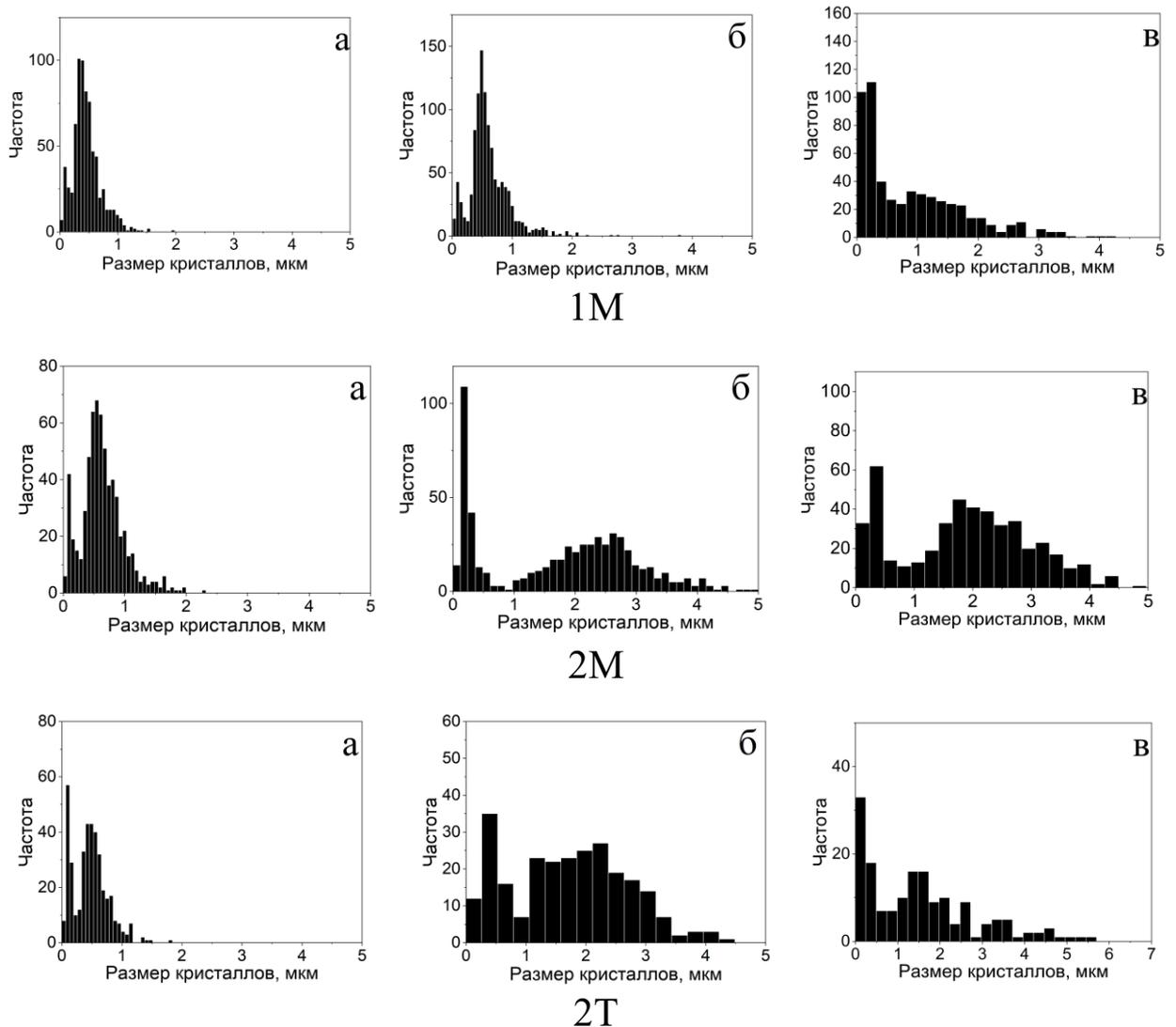


Рисунок 45 – Распределение по размерам частиц в образцах ХС порошка, активированного АО с добавкой $Zn(CH_3COO)_2$: а – 0,18 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; б – 0,92 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; в – 1,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$

Изменение среднего размера зёрен керамических образцов при разных способах активации порошка добавкой $Zn(CH_3COO)_2$ и уплотнения пресс-формы представлено на рисунке 46, где буквенными обозначениями отмечены образцы с нанесенным активатором методом простой пропитки (П) и методом АО соответственно. Незначительный рост зерна наблюдается уже при отсутствии уплотнения пресс-формы способом 1М и значительно усиливается при способе максимальном уплотнении 2М. Увеличиваются размеры частиц как порошка, активированного пропиткой, так и порошка, претерпевшего значительные структурные изменения в результате АО. Способ уплотнения 2Т приводит к росту размера частиц ZnO умеренной интенсивности. На рисунке 47 показано изменение

относительной плотности керамики в результате ХС активированного порошка ZnO.

В целом, рост зёрен при увеличении содержания добавки $Zn(CH_3COO)_2$ сопровождается повышением плотности керамических образцов. Наибольший эффект достигается в случае активации порошка способом простой пропитки. Влияние способа уплотнения пресс-формы на повышение плотности керамики из ZnO наглядно проявляется при ХС порошка с активацией методом АО. Только при уплотнении двумя тефлоновыми кольцами в ходе ХС этого порошка происходит монотонный рост плотности образцов керамики с ростом содержания добавки $Zn(CH_3COO)_2$. В результате плотность образцов ХС керамики при обоих способах активации порошка становится близкой.

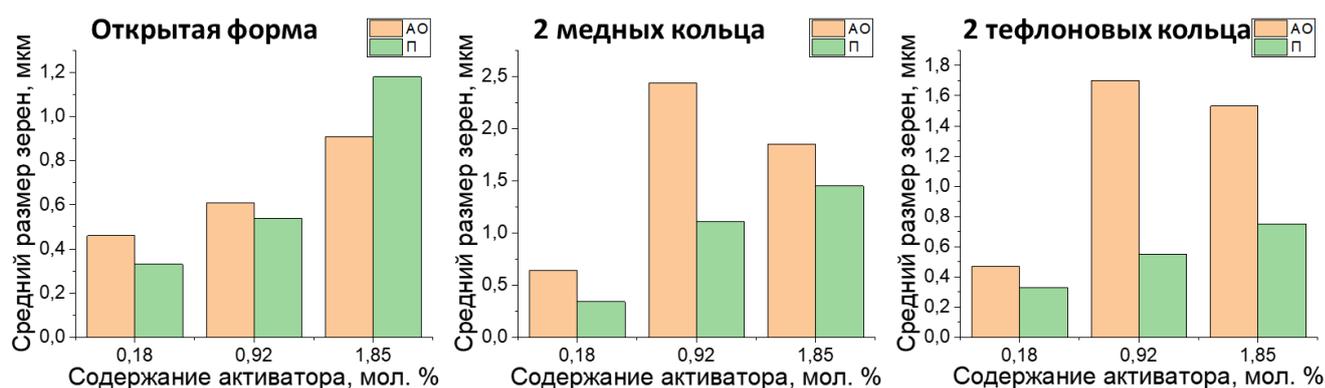


Рисунок 46 – Зависимость влияния содержания добавки $Zn(CH_3COO)_2$, способа введения активатора и способа сборки пресс-формы на средний размер зерен керамики

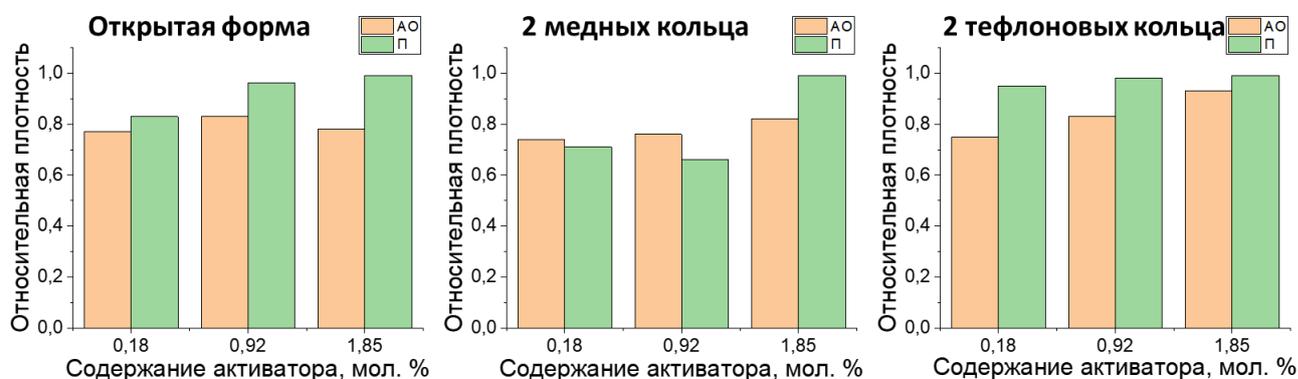


Рисунок 47 – Зависимость влияния концентрации добавки $Zn(CH_3COO)_2$, способа введения активатора и способа сборки пресс-формы на относительную плотность керамики

Микроструктуры образцов ХС керамики с добавкой $Zn(CH_3COO)_2$ при разных способах уплотнения пресс-формы показаны на рисунках 48–50 для активации простой пропиткой на рисунках 51–53 для активации пропиткой с последующей АО.

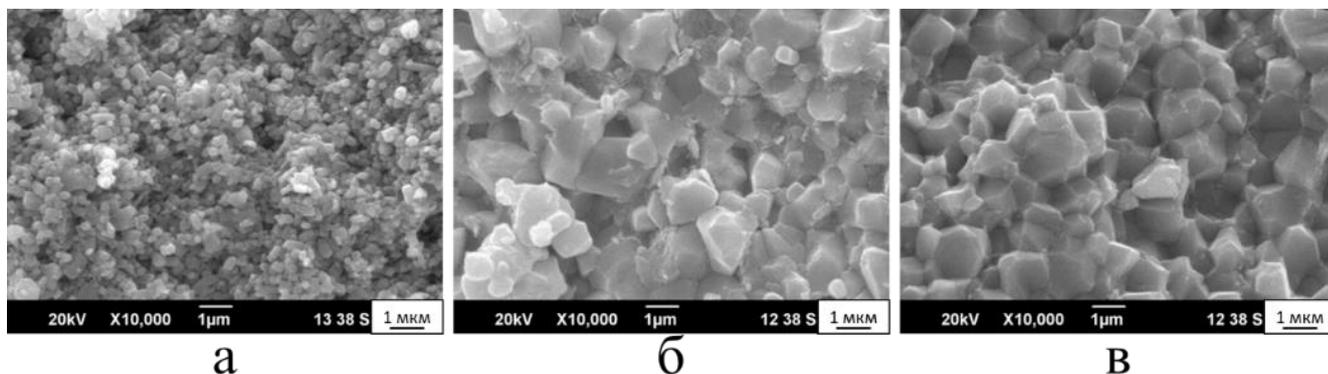


Рисунок 48 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС порошка, активированного пропиткой с добавкой $Zn(CH_3COO)_2$ при сборке пресс-формы способом 1М: а – 0,18 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; б – 0,92 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; в – 1,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$

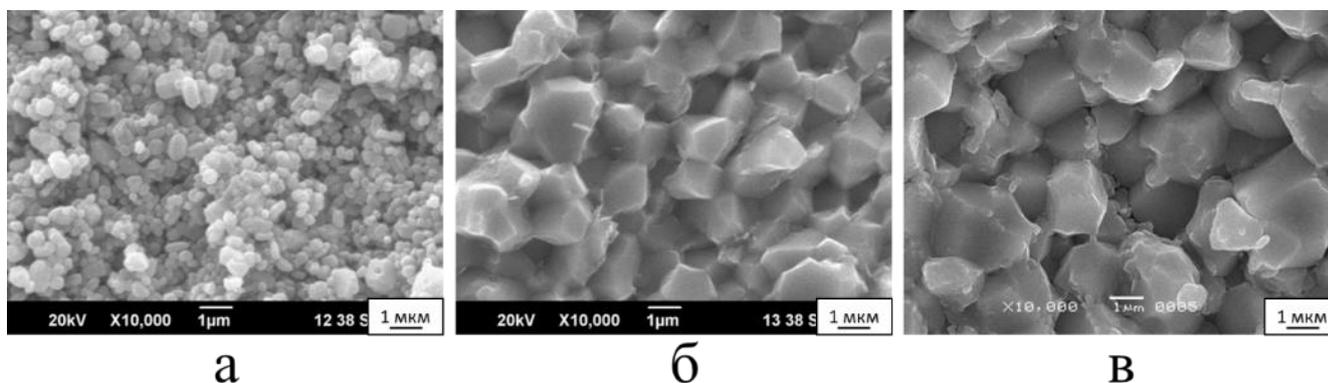


Рисунок 49 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС порошка, активированного пропиткой с добавкой $Zn(CH_3COO)_2$ при сборке пресс-формы способом 2М: а – 0,18 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; б – 0,92 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; в – 1,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$

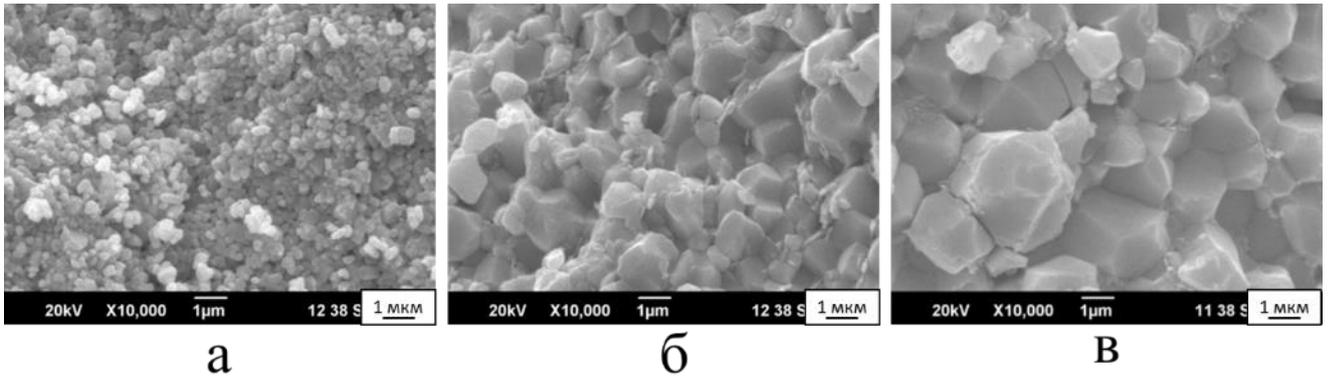


Рисунок 50 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС порошка, активированного пропиткой с добавкой $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при сборке пресс-формы способом 2Т: а – 0,18 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; б – 0,92 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; в – 1,85 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

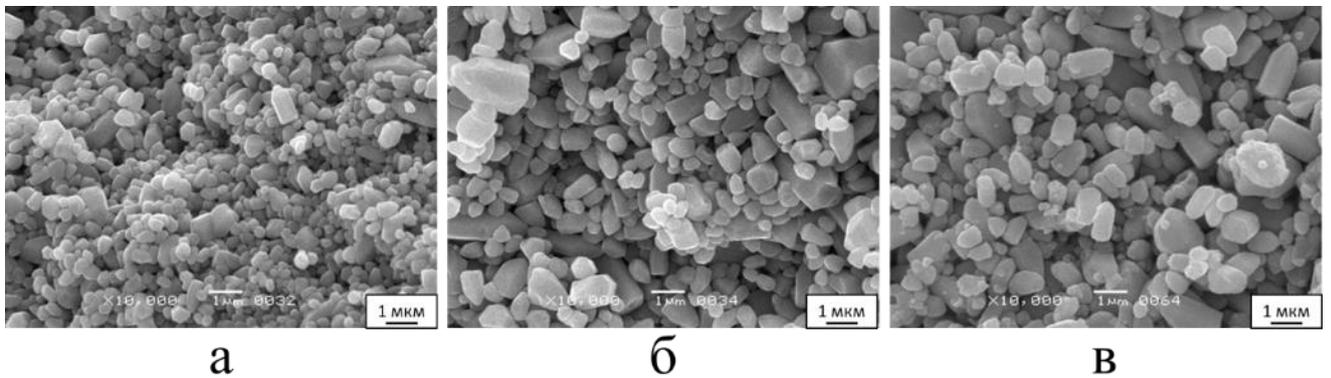


Рисунок 51 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС порошка, активированного АО с добавкой $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при сборке пресс-формы способом 1М: а – 0,18 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; б – 0,92 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; в – 1,85 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

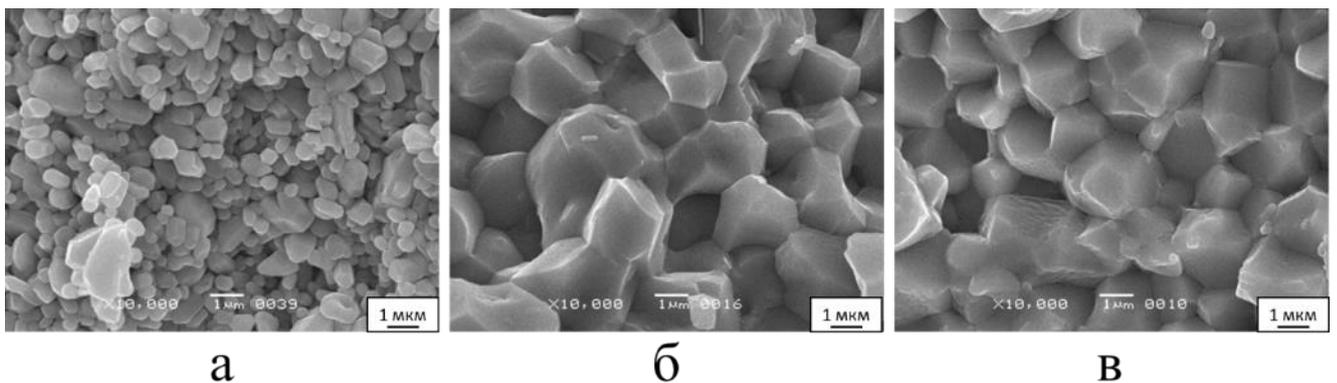


Рисунок 52 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС порошка, активированного АО с добавкой $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при сборке пресс-формы способом 2М: а – 0,18 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; б – 0,92 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; в – 1,85 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

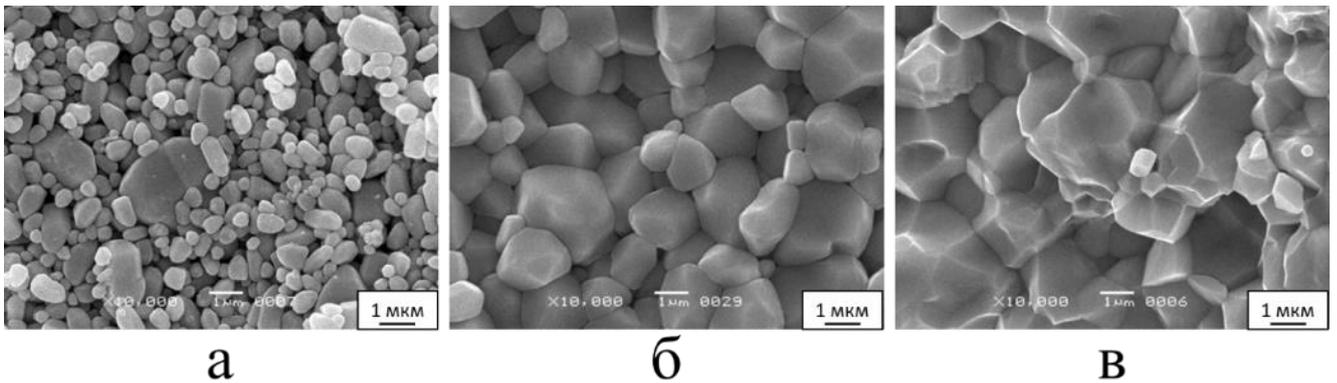


Рисунок 53 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС порошка, активированного АО с добавкой $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при сборке пресс-формы способом 2Т: а – 0,18 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; б – 0,92 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; в – 1,85 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Рентгенограммы исходного порошка ZnO и порошков после активации $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ методом простой пропитки и методом пропитки с АО представлены на рисунке 54.

Характерные рентгенограммы керамики после ХС представлены на рисунке 55. В процессе обработки порошков и проведения ХС образование новых фаз не наблюдалось.

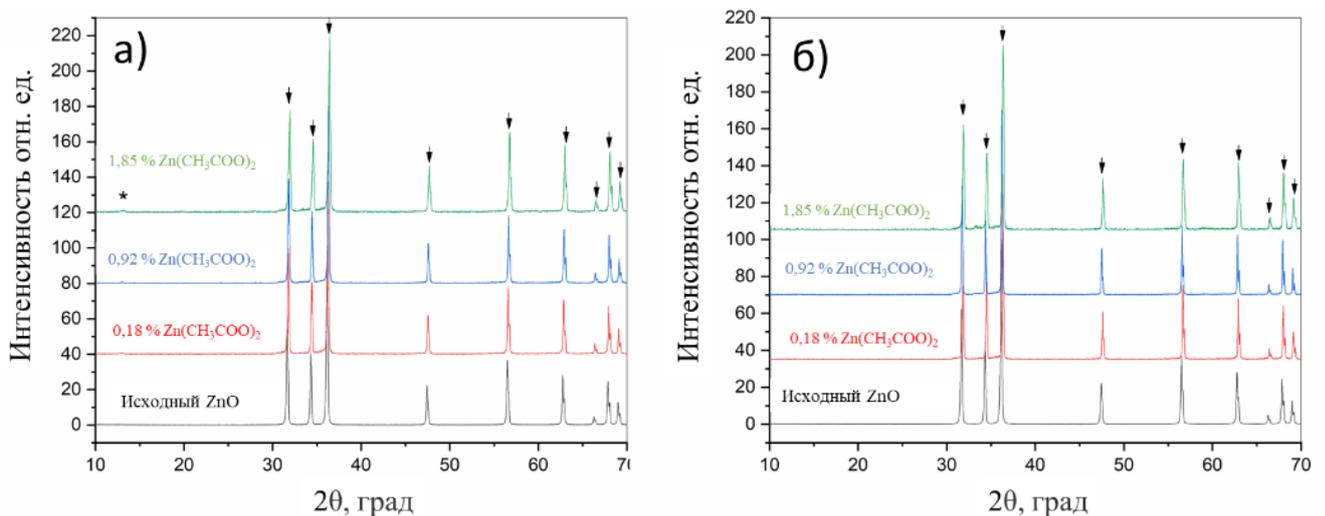


Рисунок 54 – Рентгенограммы порошков ZnO с добавкой ацетата цинка: а) – ZnO после пропитки $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; б) – ZnO после пропитки $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и АО

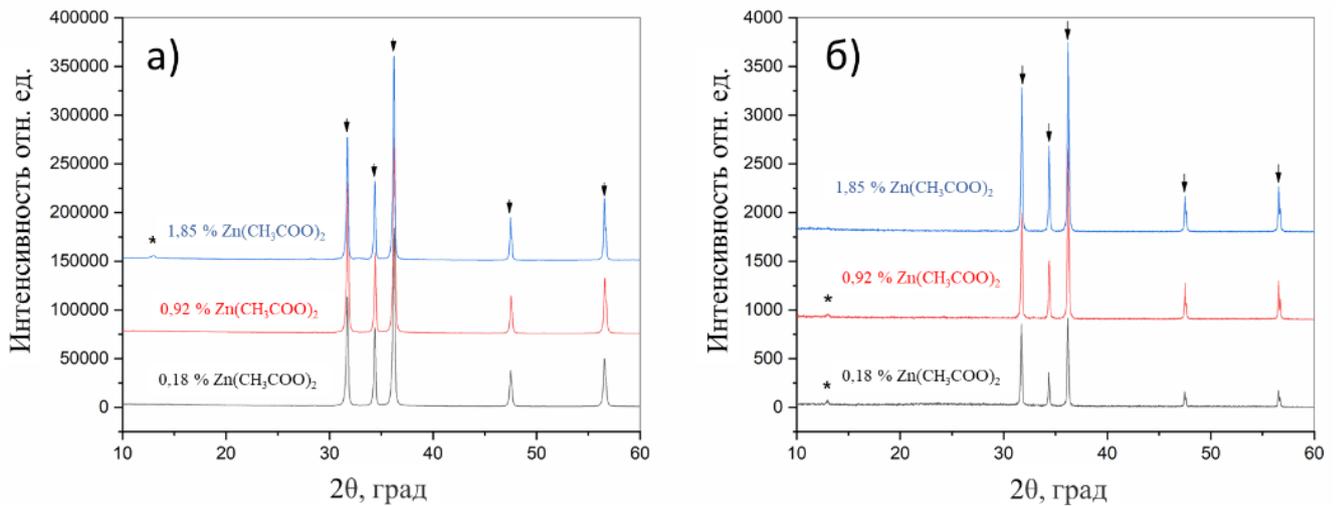


Рисунок 55 – Рентгенограммы керамики ZnO, изготовленной методом ХС:
 а) – введение активатора $Zn(CH_3COO)_2$ методом пропитки; б) – введение активатора $Zn(CH_3COO)_2$ методом пропитки с АО

Далее представлены результаты ХС ZnO с использованием в качестве активатора NH_4Cl .

Гистограммы распределения по размерам зёрен образцов керамики, изготовленных ХС с добавкой NH_4Cl , показаны на рисунке 56 для порошка ZnO, активированного простой пропиткой, и на рисунке 57 для порошка с активацией пропиткой с АО.

При сравнении гистограмм видно, что во всех случаях порошков с добавкой NH_4Cl в распределениях зёрен керамических образцов по размерам присутствует мелкодисперсный компонент, как и в образцах керамики из порошков с добавкой $Zn(CH_3COO)_2$. Этот компонент обнаруживается как при ХС порошка, активированного простой пропиткой, так и при активации способом пропитки с АО. Одинаковый эффект формирования мелкодисперсного компонента свидетельствует о близости условий преобразования частиц при АО и ХС. Причём дистанция между максимумами мелкодисперсного компонента и основной массы кристаллов увеличивается, когда размер частиц основной массы растёт и при спекании порошка, активированного способом пропитки с АО. На долю частиц мелкодисперсного компонента влияет не только содержание активатора, но и в значительной степени способ сборки пресс-формы.

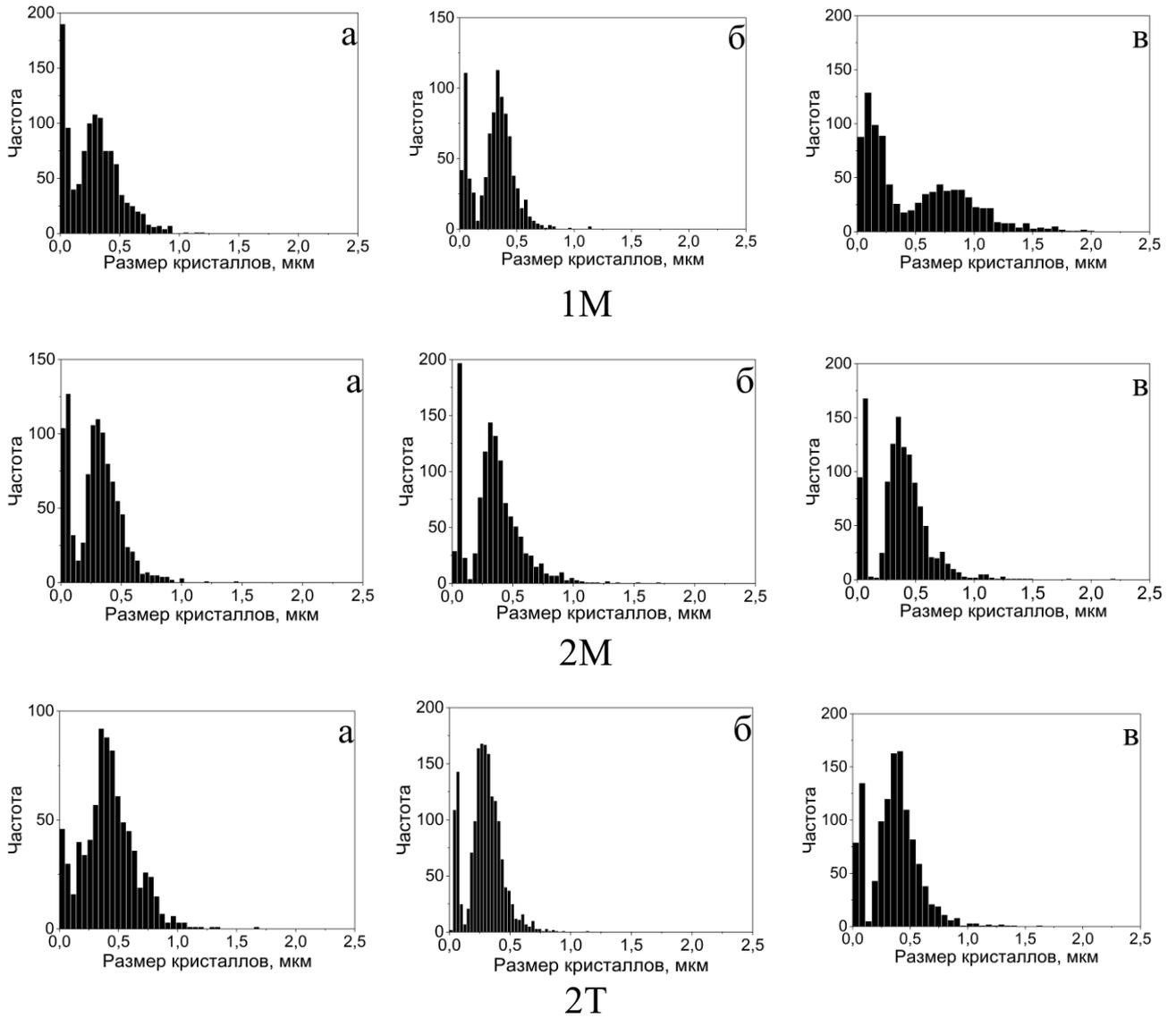


Рисунок 56 – Распределение по размерам частиц в образцах ХС порошка, активированного простой пропиткой добавкой NH_4Cl : а – 0,46 мол. % NH_4Cl ; б – 1,52 мол. % NH_4Cl ; в – 4,56 мол. % NH_4Cl

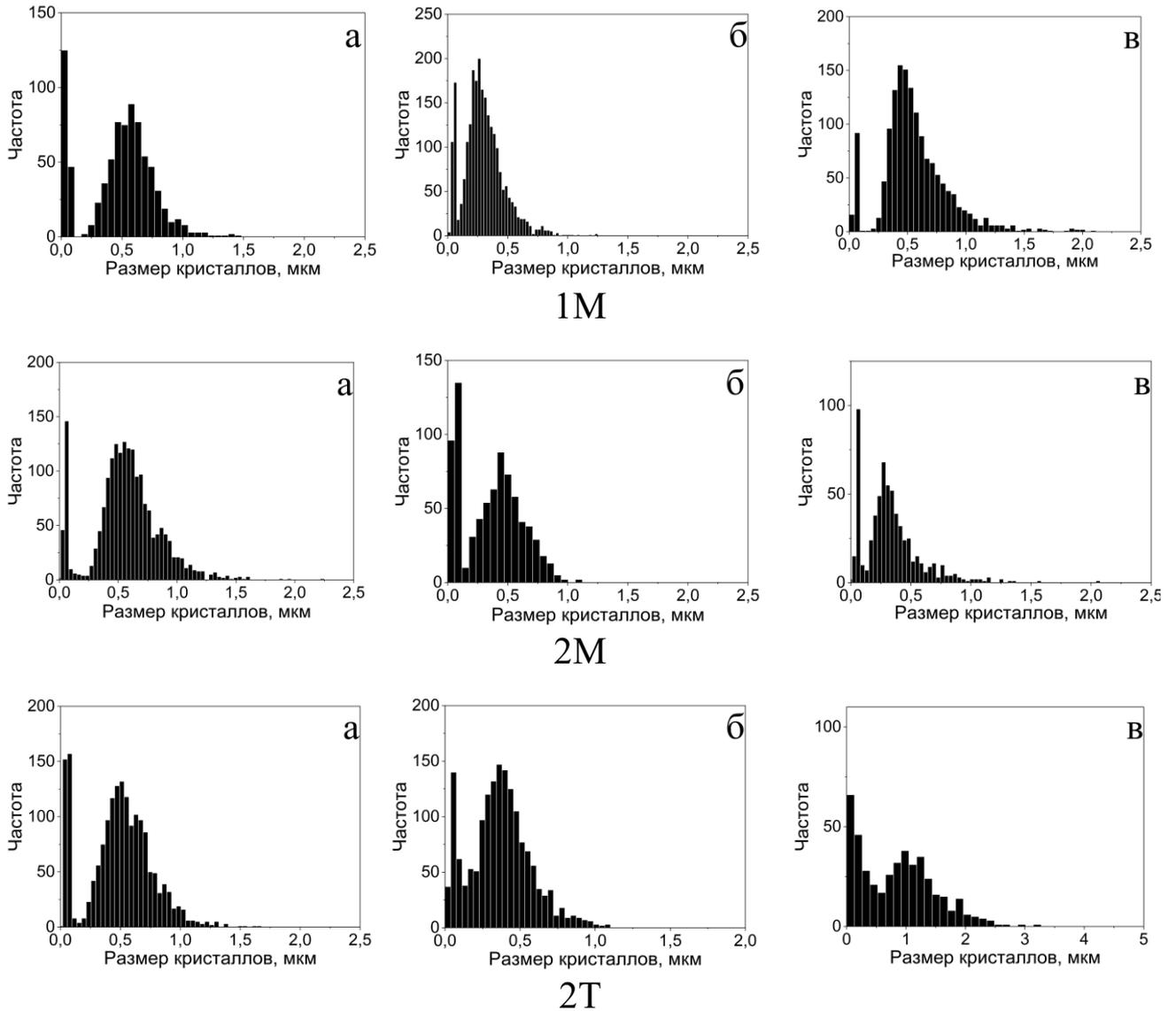


Рисунок 57 – Распределение по размерам частиц в образцах ХС порошка, активированного пропиткой с АО с добавкой NH_4Cl : а – 0,46 мол. % NH_4Cl ; б – 1,52 мол. % NH_4Cl ; в – 4,56 мол. % NH_4Cl

Микроструктуры образцов керамики в результате ХС с добавкой хлорида аммония при разных способах сборки пресс-формы показаны на рисунках 58–60 для активации простой пропиткой и на рисунках 61–63 для активации пропиткой с АО.

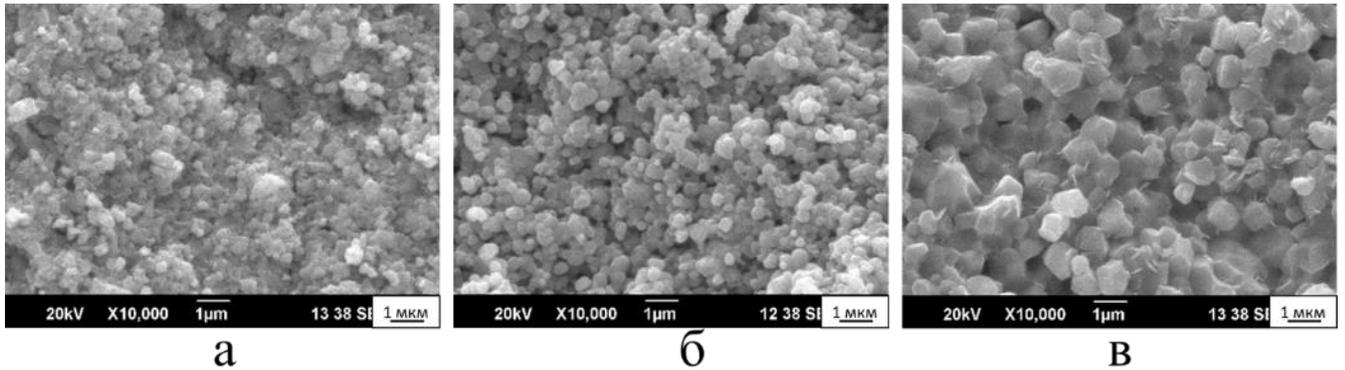


Рисунок 58 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС керамики из порошка, активированного простой пропиткой добавкой NH_4Cl при сборке пресс-формы способом 1М: а – 0,46 мол. % NH_4Cl ; б – 1,52 мол. % NH_4Cl ; в – 4,56 мол. % NH_4Cl

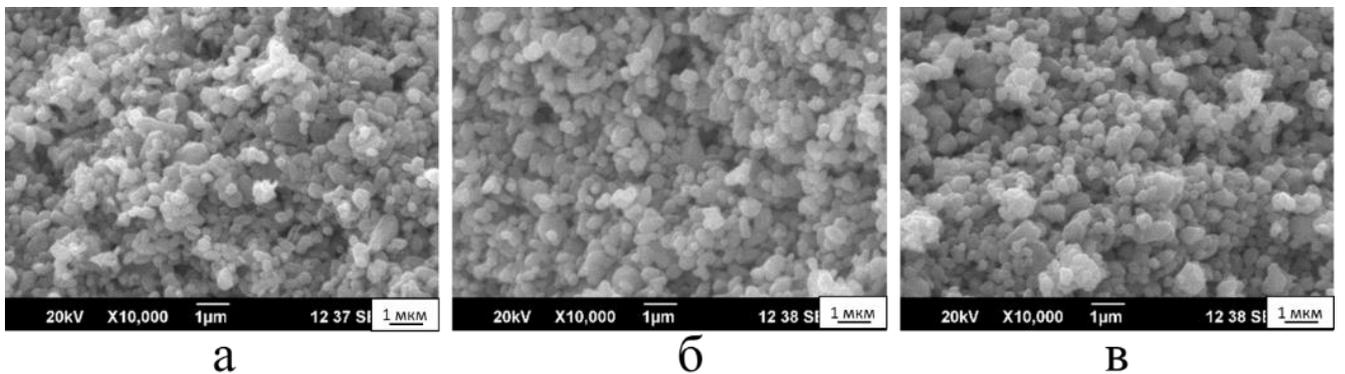


Рисунок 59 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС керамики из порошка, активированного простой пропиткой добавкой NH_4Cl при сборке пресс-формы способом 2М: а – 0,46 мол. % NH_4Cl ; б – 1,52 мол. % NH_4Cl ; в – 4,56 мол. % NH_4Cl

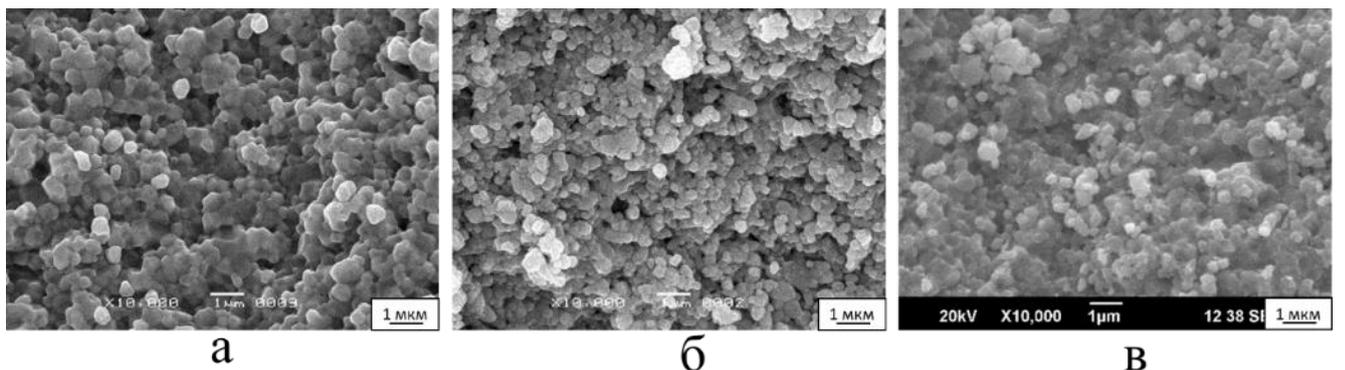


Рисунок 60 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС керамики из порошка, активированного простой пропиткой добавкой NH_4Cl при сборке пресс-формы способом 2Т: а – 0,46 мол. % NH_4Cl ; б – 1,52 мол. % NH_4Cl ; в – 4,56 мол. % NH_4Cl

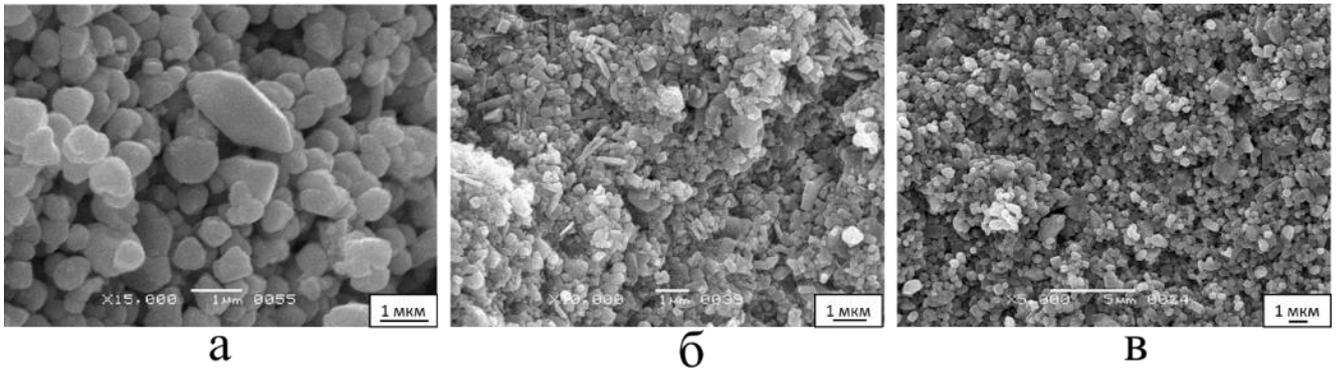


Рисунок 61 – СЭМ-изображение микроструктуры в образцах ХС керамики из порошка, активированного пропиткой с АО с добавкой NH_4Cl при сборке пресс-формы способом 1М: а – 0,46 мол. % NH_4Cl ; б – 1,52 мол. % NH_4Cl ; в – 4,56 мол. % NH_4Cl

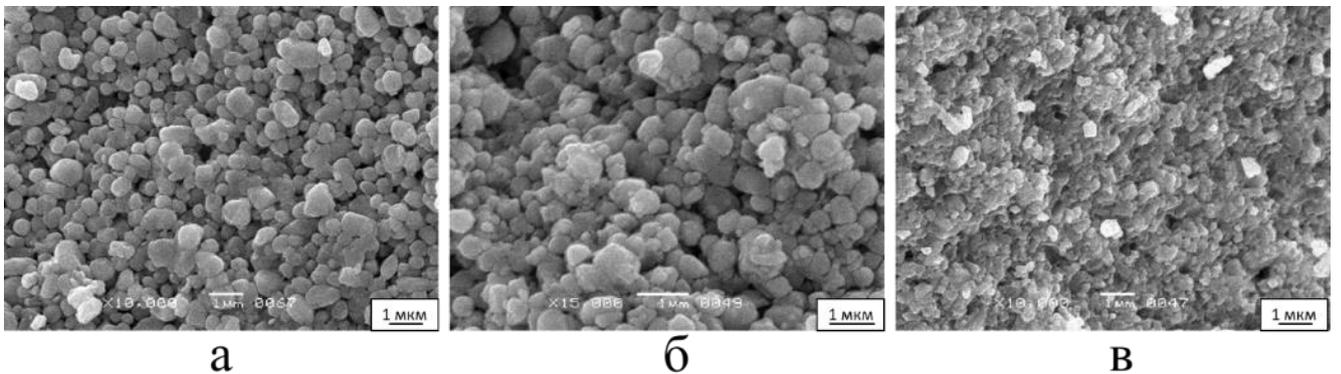


Рисунок 62 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС порошка, активированного пропиткой с АО с добавкой NH_4Cl при сборке пресс-формы способом 2М: а – 0,46 мол. % NH_4Cl ; б – 1,52 мол. % NH_4Cl ; в – 4,56 мол. % NH_4Cl

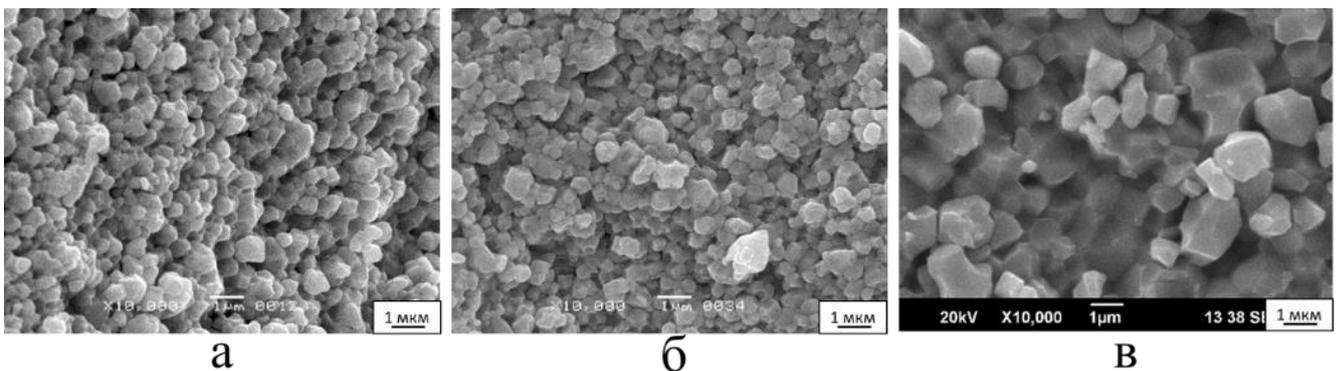


Рисунок 63 – СЭМ-изображения микроструктуры в образцах ХС керамики из порошка, активированного пропиткой с АО с добавкой NH_4Cl при сборке пресс-формы способом 2Т: а – 0,46 мол. % NH_4Cl ; б – 1,52 мол. % NH_4Cl ; в – 4,56 мол. % NH_4Cl

На рисунке 65 приведена зависимость относительной плотности керамических образцов от условий ХС. Наибольшая плотность 99,0 % достигнута в результате ХС порошка, активированного простой пропиткой. В целом, рост плотности керамики сопровождается увеличением среднего размера зёрен (Рисунок 64). При уплотнении пресс-формы тефлоновыми кольцами (способ 2Т) получены наиболее плотные образцы керамики из порошков, активированных обоими способами во всём диапазоне концентраций добавки NH_4Cl . На рисунках 60 и 63 показана микроструктура этих образцов керамики. Средний размер зерен керамики варьируется от 0,29 до 0,86 мкм, при этом минимальный размер зерен был получен в результате активации порошка методом простой пропитки, а самые крупные зерна и большая часть поддиапазона размеров от 0,37 до 0,86 мкм относятся к методу активации пропиткой с АО. Керамика с относительной плотностью не менее 95,0 % и с характерной для ZnO гексагональной формой зерен формируется в большинстве случаев при максимальной концентрации активатора для обоих способов введения активирующей добавки (Рисунок 58 (в), 60 (в), 62 (в), 63 (в)).

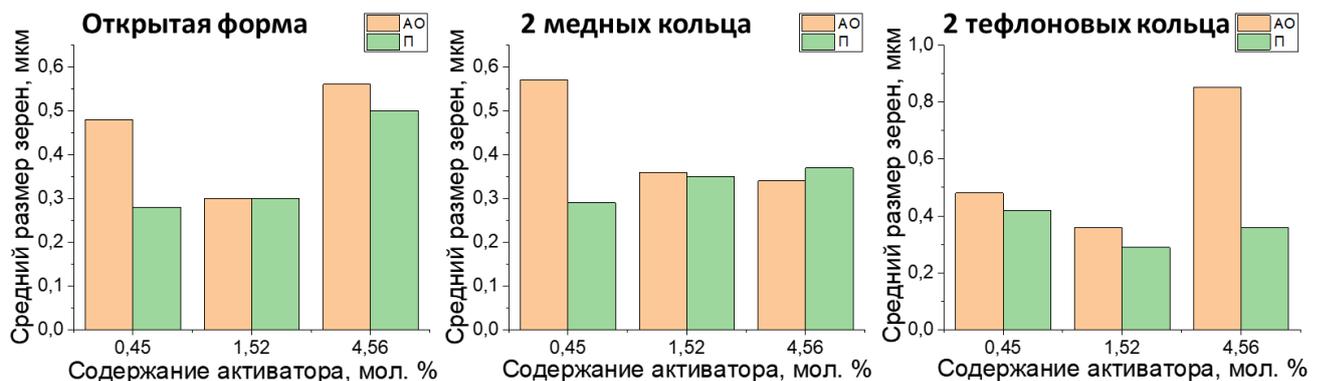


Рисунок 64 – Зависимость влияния содержания добавки NH_4Cl , способа введения активатора и способа сборки пресс-формы на средний размер зерен керамики

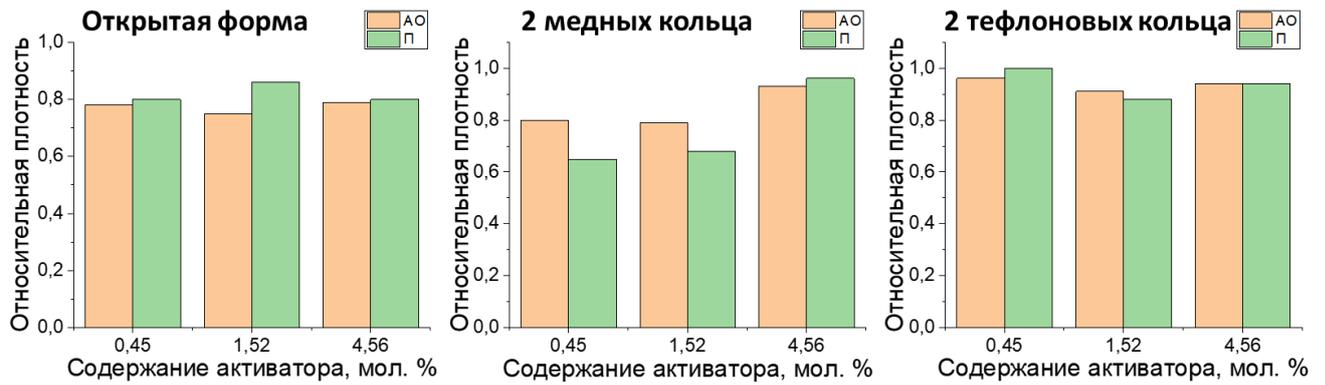


Рисунок 65 – Зависимость влияния содержания добавки NH_4Cl , способа введения активатора и способа сборки пресс-формы на относительную плотность керамики

На рисунке 66 (а) показаны дифрактограммы исходного порошка, порошка, активированного 4,56 мол. % NH_4Cl , и образцов керамики в результате ХС из них. На фоне интенсивных отражений ZnO на дифрактограммах активированных порошков обоими способами наблюдаются небольшие отражения примесных фаз. Эти примесные фазы везде исчезают после ХС (ХС просто пропитанного ZnO и ХС ZnO с пропиткой и АО). На рисунке 66 (б) рентгенограммы порошков с примесными фазами показаны в увеличенном масштабе. Следует отметить, что после пропитки порошка раствором NH_4Cl и сушки при 70°C в течение 12 ч в порошке появляются следы примесных фаз, а после АО их присутствие заметно возрастает. Однако в условиях ХС примесные фазы исчезают.

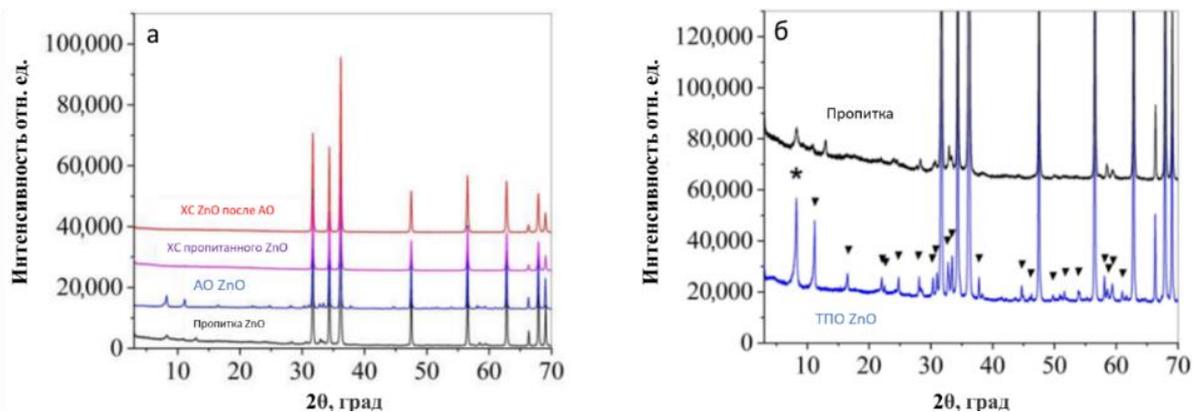


Рисунок 66 – Дифрактограммы порошков и керамики ZnO с добавкой NH_4Cl :
 а – дифрактограммы порошков и образцов керамики ZnO , изготовленных методом ХС; б – увеличенные участки дифрактограмм активированных порошков с примесными фазами; \blacktriangledown – рефлексы, соответствующие моногидрату гидроксихлорида цинка $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 7–155); * - неопознанная фаза

Фотография образцов керамики ZnO, изготовленных методом ХС при температуре 244 °С, представлена на рисунке 67.



Рисунок 67 – Образцы керамики из ZnO, изготовленные методом ХС

Анализ проведенных экспериментов позволил сформулировать ряд положений. При активации исходного порошка простой пропиткой структурная подвижность в кристаллах ZnO слабо проявляется, суммарный диапазон размеров частиц заметно не меняется, т.е. массоперенос между ними незначителен. В процессе АО при близком к ХС состоянии водной среды уже происходит перераспределение массы частиц, вероятно, по механизму поверхностной диффузии, как это объясняется в работе [184]. Продолжение роста частиц в процессе ХС активированных порошков показывает, что охлаждение порошка и хранение его на воздухе после активации не снижает образовавшейся подвижности структуры ZnO. Это особенно заметно в случае порошков с пропиткой и активацией АО, т.к. спекание проводили в водной среде без дополнительного введения активатора, который при предварительной АО, вероятно, разрушается. Перераспределению массы способствует механическое давление, которое увеличивает число и площадь контактов между частицами. При этом степень

полноты процесса спекания керамики зависит от содержания добавки $Zn(CH_3COO)_2$ или NH_4Cl в активированных порошках.

Влияние способов уплотнения пресс-формы на формирование керамики обусловлено различным состоянием водной среды в процессе ХС. Использование двух медных колец создаёт максимальное уплотнение пресс-формы и несколько затрудняет скольжение пуансонов по стенкам матрицы пресс-формы. Удаление избыточной воды на завершающей стадии спекания из-за уплотнения зазора затруднено. Если жидкая вода заполняет все промежутки между частицами спекающегося материала в пространстве между кольцами пуансонов, то из-за её несжимаемости прекратится усадка и уплотнение материала. Частицы ZnO окажутся разделёнными несжимаемой водой. Это не мешает их росту за счёт перераспределения вещества между частицами из-за массопереноса через жидкость. Повышение давления водной среды увеличивает интенсивность обмена молекулами воды между кристаллами и средой и вызывает повышение структурной подвижности. Благодаря этому наблюдается рост кристаллов, показанный на рисунках 46 и 64 (2М).

При сборке пресс-формы способом 1М порошок находится под действием механического сжимающего усилия, но давление водной среды понижено из-за возможности выхода жидкой воды и пара из рабочего объёма через зазор между верхним пуансоном и матрицей пресс-формы. Проницаемость этого зазора может неконтролируемо снижаться при заполнении порошком, выдавливаемым из рабочего объёма. По этой причине условия ХС в разных экспериментах могут не воспроизводиться. Пониженное давление водной среды тормозит массоперенос и рост кристаллов (Рисунок 46 и 64 (1М)).

При использовании для уплотнения зазора формы двух тефлоновых колец возможности создания надёжной изоляции рабочего объёма ограничены в связи с размягчением и деформацией тефлона при температуре $244\text{ }^\circ\text{C}$ в ходе ХС. Тефлоновые кольца оказывают незначительное сопротивление движению пуансонов. На порошок действует высокое механическое давление, а удерживаемое давление водной среды определяется упругими свойствами тефлона.

Часть воды при высоких температурах стравливается, но в рабочем объеме пресс-формы сохраняется давление водяного пара. Условия массопереноса оказываются более воспроизводимыми по сравнению со случаем отсутствия уплотнения и близкими в некоторой степени к условиям обработки в автоклаве. Особенности уплотнения кольцами из тефлона определяют преимущество способа 2Т и позволяют достигнуть наибольших значений относительной плотности керамических образцов 99,0 % с явно выраженной монотонной зависимостью от содержания добавки (Рисунок 47, 65 (2Т)) и дают возможность регулировать в широком интервале средний размер зёрен керамики (Рисунок 46, 64 (2Т)).

На рисунке 68 (а, в, г) представлены СЭМ-изображения образцов керамики ZnO, изготовленных методом ХС с 0,92 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$ при уплотнении пресс-формы способом 2Т и 0,46 и 4,56 мол. % NH_4Cl при уплотнении пресс-формы способом 2Т. Красным цветом отмечены поры, преобразованные по механизму эпитаксиального роста зерен в объем пор, описанному в главе 1 (Рисунок 7 (а)). На рисунке 68 (б) представлено СЭМ-изображение образца керамики ZnO, изготовленного методом ХС с добавкой 1,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$ при уплотнении способом 2Т. Зеленым цветом на рисунке 68 (б) отмечены зоны, где наблюдается процесс поглощения мелкого зерна более крупным, причем межзеренная граница в большинстве случаев имеет форму дуги с центром кривизны у более мелкой частицы. На участке, отмеченном желтым цветом, наблюдается стадия слияния двух зерен, где часть межзеренной границы успела исчезнуть. Таким образом, рост зерен проходит по двум ранее описанным механизмам: эпитаксиальный рост зерен с заполнением объема поры растворенным веществом (Рисунок 7 (а)) и коалесценция зерен (Рисунок 7 (б)).

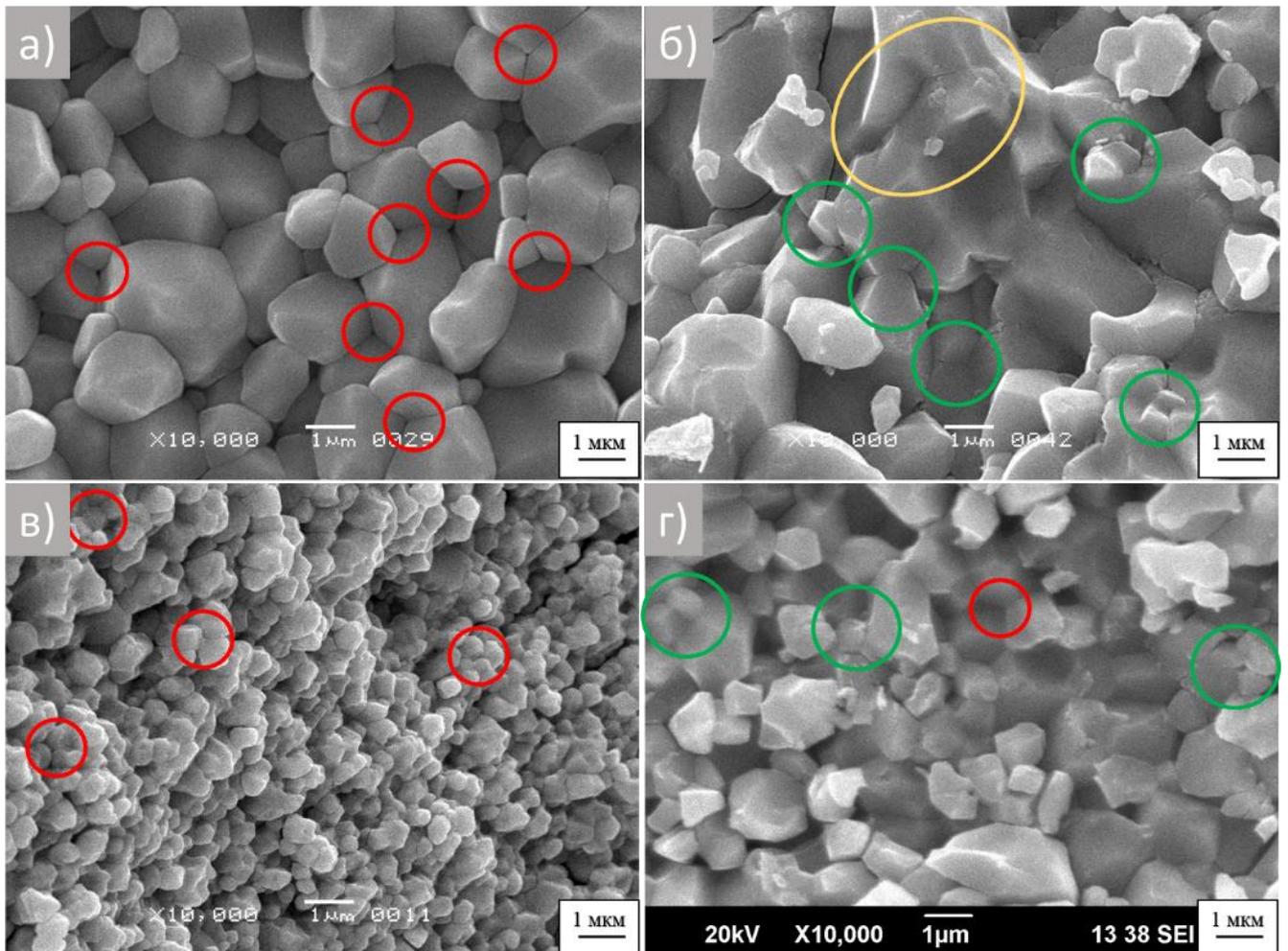


Рисунок 68 – Увеличенные СЭМ-изображения образцов керамики из ZnO, изготовленных методом ХС: а) – 0,92 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$ при уплотнении пресс-формы способом 2Т; б) – 1,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$ при уплотнении пресс-формы способом 2Т; в) – 0,46 мол. % NH_4Cl при уплотнении пресс-формы способом 2Т; г) – 4,56 мол. % NH_4Cl при уплотнении пресс-формы способом 2Т

3.3 Выводы по главе 3

Введение добавок $Zn(CH_3COO)_2$ и NH_4Cl приводит к понижению рН раствора до значений 4–5 при стандартных условиях. Это обеспечивает растворимость ZnO в их присутствии, в отличие от условий с нейтральным рН. Образование мелкодисперсного компонента может объясняться гомогенным зародышеобразованием фазы оксида цинка из подкисленного водного раствора при изотермической выдержке, а также при охлаждении.

Изучено влияние впервые применяемой для холодного спекания керамики из ZnO добавки NH_4Cl в сравнении с ранее известной добавкой $Zn(CH_3COO)_2$, NH_4Cl

обеспечивает изготовление керамики с относительной плотностью до 96,0 % со средним размером зерен 0,8 мкм, в то время как добавка $Zn(CH_3COO)_2$ позволяет изготовить керамику с относительной плотностью 99,0 %, но с размером зерен в 1,5–2 раза больше. Установлено, что предварительная обработка в среде паров воды в автоклаве порошка ZnO , пропитанного водным раствором любой из этих добавок, приводит к росту частиц порошка в 2–2,5 раза по сравнению с исходным. Герметизация пресс-формы при холодном спекании ведет как к увеличению относительной плотности, так и к росту среднего размера зерен керамики из ZnO .

Способ введения активирующих добавок в исходный порошок со средним размером частиц 0,2 мкм оказывает влияние на микроструктуру керамики. Введение добавки $Zn(CH_3COO)_2$ или NH_4Cl методом пропитки не приводит к росту среднего размера частиц порошка. Обработка порошка с нанесенным активатором в автоклаве приводит к частичному растворению вещества в присутствии активатора и увеличению среднего размера частиц порошка до 0,5 мкм за счет эпитаксиального роста и образованию мелкодисперсного компонента в распределении частиц за счет гомогенного зародышеобразования в растворе. Последующее холодное спекание приводит к формированию керамики со средним размером зерен от 0,5 до 1,5 мкм при введении активатора $Zn(CH_3COO)_2$ методом пропитки и от 0,5 до 2,5 мкм при введении $Zn(CH_3COO)_2$ пропиткой с последующей обработкой в автоклаве. Разница средних размеров зерен керамики связана с разницей среднего размера частиц порошков перед проведением холодного спекания: 0,2 мкм при пропитке и 0,5 мкм при пропитке с АО. При использовании NH_4Cl средний размер зерен керамики и при пропитке, и пропитке с последующей обработкой в автоклаве составляет $(0,40 \pm 0,14)$ мкм. Порошок, активированный любой из названных добавок методом пропитки, позволил изготовить керамику с относительной плотностью до 99,0 %. Плотность керамики из предварительно обработанных в автоклаве порошков с этими добавками не превышала 95,0 %.

Применение мер уплотнения зазора пресс-формы приводит к тому, что в случае использования двух медных колец водосодержащая фаза незначительно уходит из рабочего объема, из-за чего плотность керамики из ZnO более 95,5 %

удается достигнуть только при максимальном содержании любого из названных выше активаторов. Уплотнение зазора двумя тефлоновыми кольцами обеспечило постепенное удаление водосодержащей фазы, что позволило изготовить керамику с относительной плотностью от 90,0 % до 99,0 %. Отсутствие уплотнения (одно нижнее медное кольцо) привело к быстрому удалению водосодержащей фазы, относительная плотность керамики не превышает 85,0 %, за исключением случаев, когда добавку $Zn(CH_3COO)_2$ вводили методом пропитки в количестве 0,92 и 1,85 мол. % и плотность керамики составила до 96,0 % и 99,0 %. При обоих способах уплотнения зазора пресс-формы средний размер зерен керамики от 0,5 до 2,5 мкм. Без уплотнения не более 1,5 мкм.

Процессы, происходящие при гидротермальной обработке ZnO и при ХС, приводят к появлению мелкодисперсного компонента, описанного как в литературе по ХС, так и по гидротермальному синтезу. Возникновение этого компонента можно объяснить гомогенным зародышеобразованием кристаллов и осаждением их на поверхности зерен из водосодержащей фазы. Показана возможность выбора активирующей добавки для ХС ZnO на основе данных по изучению влияния активаторов на рост частиц порошка при АО.

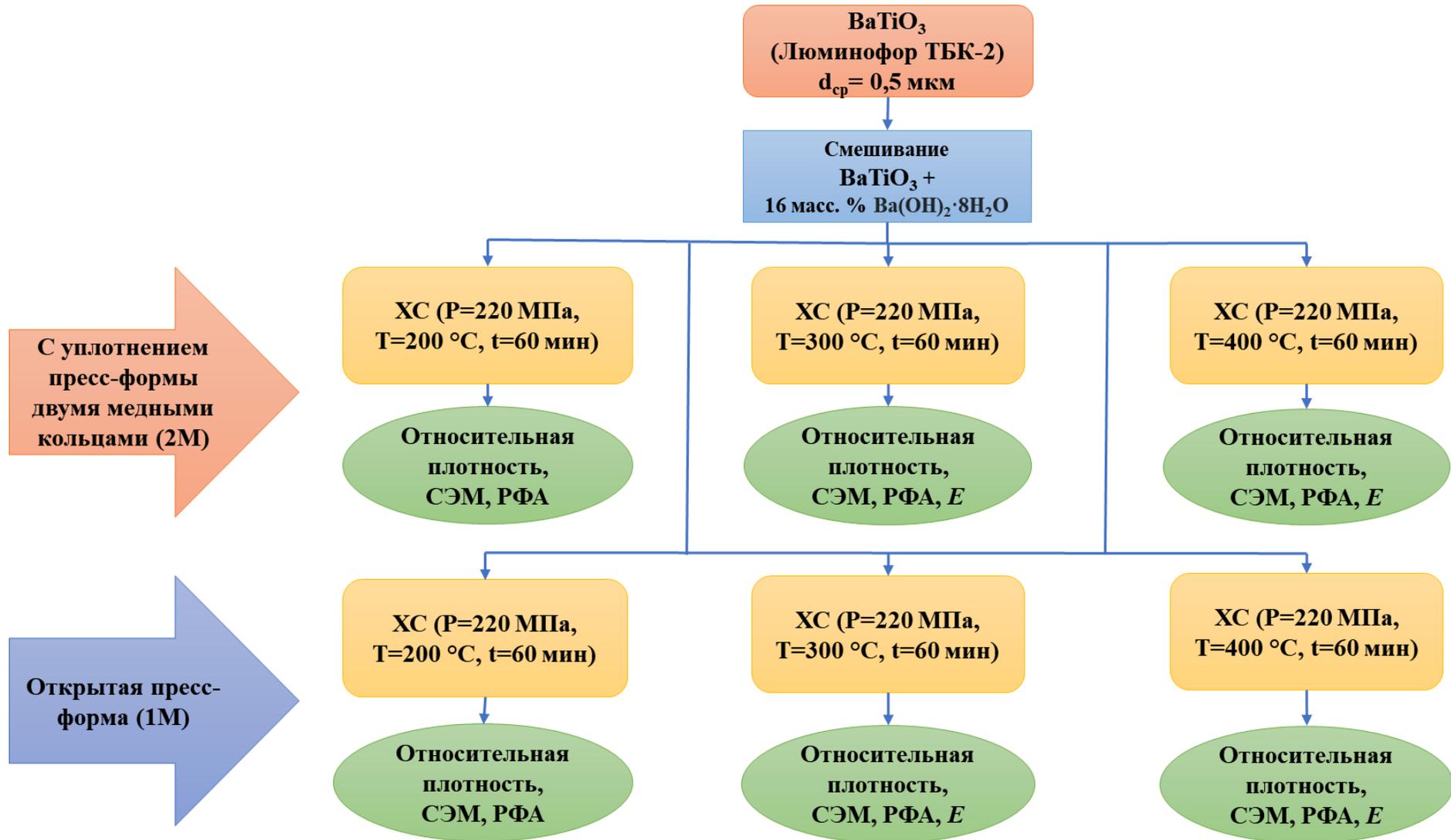
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХОЛОДНОГО СПЕКАНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

4.1 Влияние условий и режимов на процесс холодного спекания керамики на основе ВаТiО₃

При изучении литературы было установлено, что для изготовления керамики ВаТiО₃ методом ХС широкое распространение получило использование добавки Ва(ОН)₂·8Н₂О [102], [104], [105], [107]. В этих публикациях представлены результаты по изготовлению керамики из ВаТiО₃ с относительной плотностью не менее 95 % и максимальной относительной диэлектрической проницаемостью до 1140 (20 °С, 1 МГц) [102], [104]. Давление, прикладываемое к образцу в процессе ХС, в данных работах оставалось довольно высоким и составляло не менее 350 МПа. Кроме того, во всех публикациях используются дорогостоящие порошки со средним размером частиц 100 нм.

Результаты ХС ZnO в данной работе продемонстрировали важное значение мер уплотнения пресс-формы на процесс формирования керамики, была установлена взаимосвязь с процессами, происходящими при обработке оксидных порошков методом АО. Основываясь на имеющихся данных, было сделано предположение, что применение мер уплотнения пресс-формы, как это было реализовано с ZnO, позволит в результате ХС при 220 МПа изготовить керамику из ВаТiО₃ с относительной плотностью не менее 90,0 % и с высокими диэлектрическими свойствами при более низком давлении, чем это известно из литературы. Уровень давления в 220 МПа был выбран, исходя из условия возможности многократного использования пресс-форм без выхода из строя из-за заклинивания пуансонов при высоком давлении и температуре.

Для исследования влияния уплотнения пресс-формы на структуру и свойства керамики ХС проводили с уплотнением рабочего объема двумя медными кольцами (2М) и с открытой пресс-формой (1М). Схема эксперимента по ХС ВаТiО₃ представлен на рисунке 69.

Рисунок 69 – Схема эксперимента по холодному спеканию BaTiO₃

В качестве исходного материала для ХС был использован порошок ВаТiО₃ марки ТБК-2 производства ЗАО «НПФ «Люминофор». Добавку Ва(ОН)₂·8Н₂О, как и в работах [102], [104], [105], [107], использовали как активирующий флюс при проведении ХС. Активирующая добавка Ва(ОН)₂·8Н₂О при 78 °С разлагается с выделением кристаллизационной воды и образованием сильнощелочного раствора. В такой среде возможно растворение ВаТiО₃ с образованием ионов Ва²⁺ и [Тi(ОН)_{4+x}]^{x-}. Т.е. имеются обоснования того, что ХС ВаТiО₃ происходит по механизму растворения-осаждения [49], [50].

ХС проводили следующим образом. В зависимости от массы навески ВаТiО₃ рассчитывали массу навески добавки Ва(ОН)₂·8Н₂О, чтобы содержание добавки в составляло 0,16 масс. %. Порошок ВаТiО₃ смешивали с навеской сухого Ва(ОН)₂·8Н₂О в агатовой ступке до однородного состояния, затем трижды просеивали через капроновое сито с размером ячеек 0,2 мм. Шихту помещали в пресс-форму с рабочим диаметром 17 мм. Все опыты по спеканию проводили при давлении 220 МПа. Поскольку Ва(ОН)₂·8Н₂О разлагается с выделением воды при 78 °С, перед повышением температуры до требуемого максимального значения проводили предварительную выдержку при температуре от 80 °С до 90 °С в течение 30 мин для однородного распределения раствора – расплава по поверхности частиц порошка, как в работе [102]. Температуры выдержки при ХС составили 200 °С, 300 °С и 400 °С, как и в работе по гидротермальной обработке порошка ВаТiО₃ [60]. Продолжительность изотермической выдержки 1 ч.

Для увеличения относительной плотности и удаления примесных фаз, которые легко разлагаются при повышенных температурах, часть образцов повторно изготовили методом ХС и дополнительно обожгли при температуре 900 °С с изотермической выдержкой 3 ч.

СЭМ-изображение и распределение по размерам частиц исходного порошка ВаТiО₃ представлены на рисунке 70. Частицы имеют форму, близкую к сферической. Средний размер частиц порошка ТБК-2 составил (0,58 ± 0,36) мкм. В порошке присутствуют крупные частицы размером от 1,00 до 2,50 мкм.

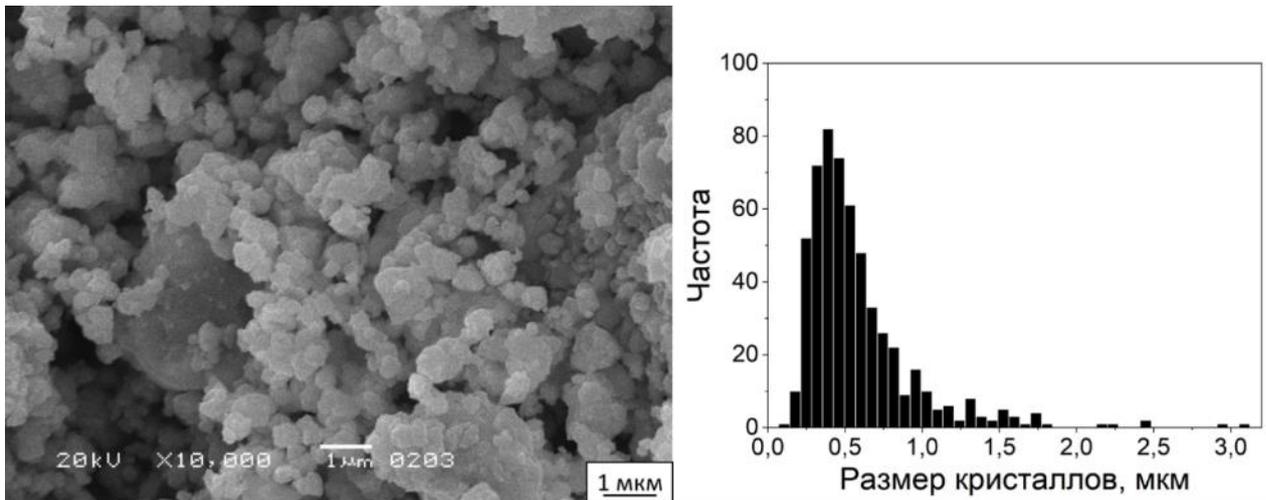


Рисунок 70 – СЭМ-изображение и распределение частиц по размерам порошка BaTiO_3 марки ТБК-2

Дифрактограмма исходного порошка BaTiO_3 представлена на рисунке 93. Порошок имеет однофазный состав с тетрагональной кристаллической решеткой.

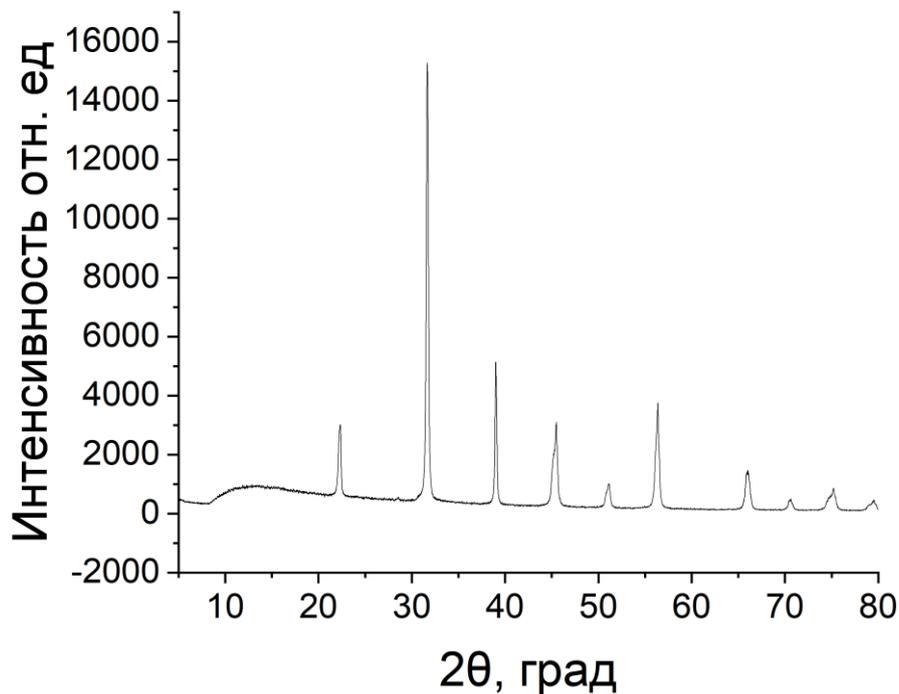


Рисунок 71 – Дифрактограмма исходного порошка BaTiO_3

Дифрактограммы образцов керамики в результате ХС BaTiO_3 , изготовленных при уплотнении пресс-формы (способ 2М) и без уплотнения (способ 1М) представлены на рисунках 72 и 73 соответственно. В процессе спекания в образцах

керамики появилась примесная фаза карбоната бария BaCO_3 , доля которого составляла от 2 до 2,5 масс. %. Образование BaCO_3 наблюдалось также в работах [102], [104], [105], [107], присутствие этой фазы обусловлено взаимодействием флюса $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с углекислым газом воздуха. Наличие примеси элементарного углерода в образце, изготовленном без уплотнения пресс-формы при 200°C , связано с остатками графитовой фольги на поверхности образца.

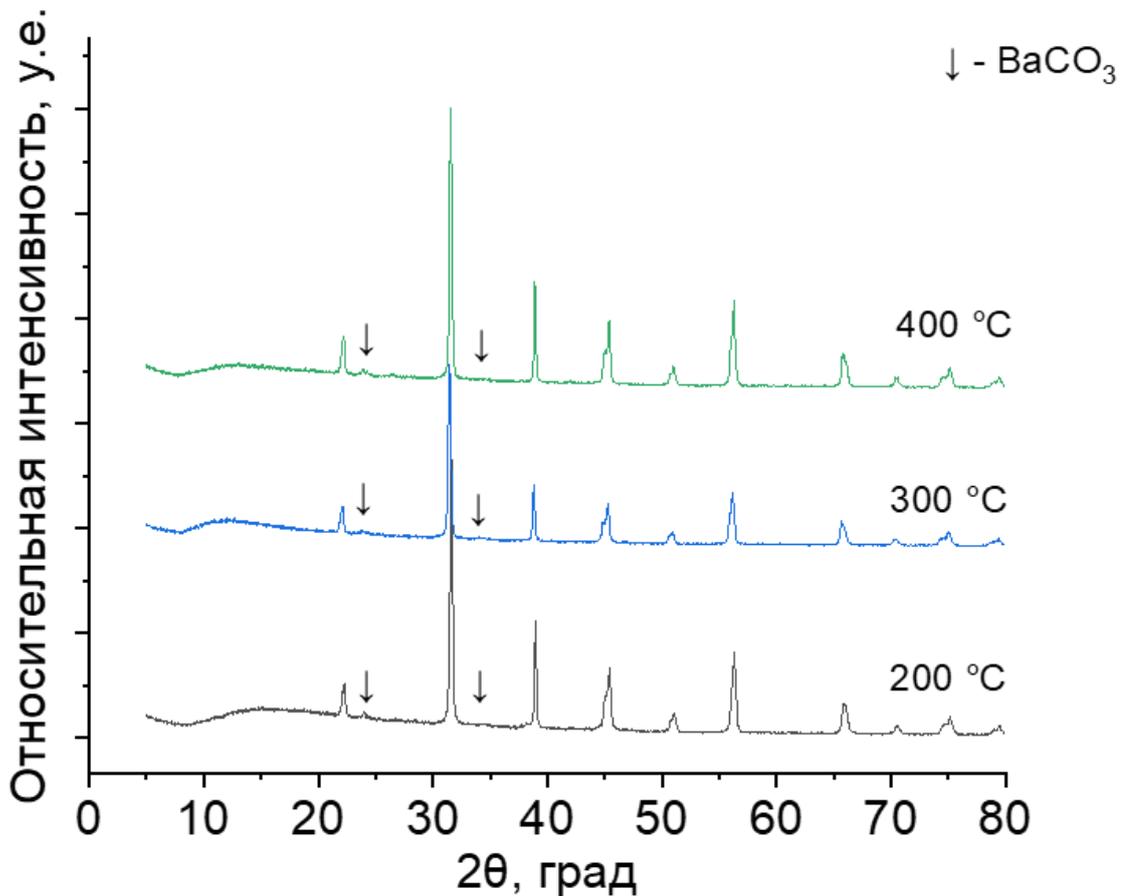


Рисунок 72 – Дифрактограммы образцов керамики ХС BaTiO_3 , изготовленных при уплотнении пресс-формы способом 2М

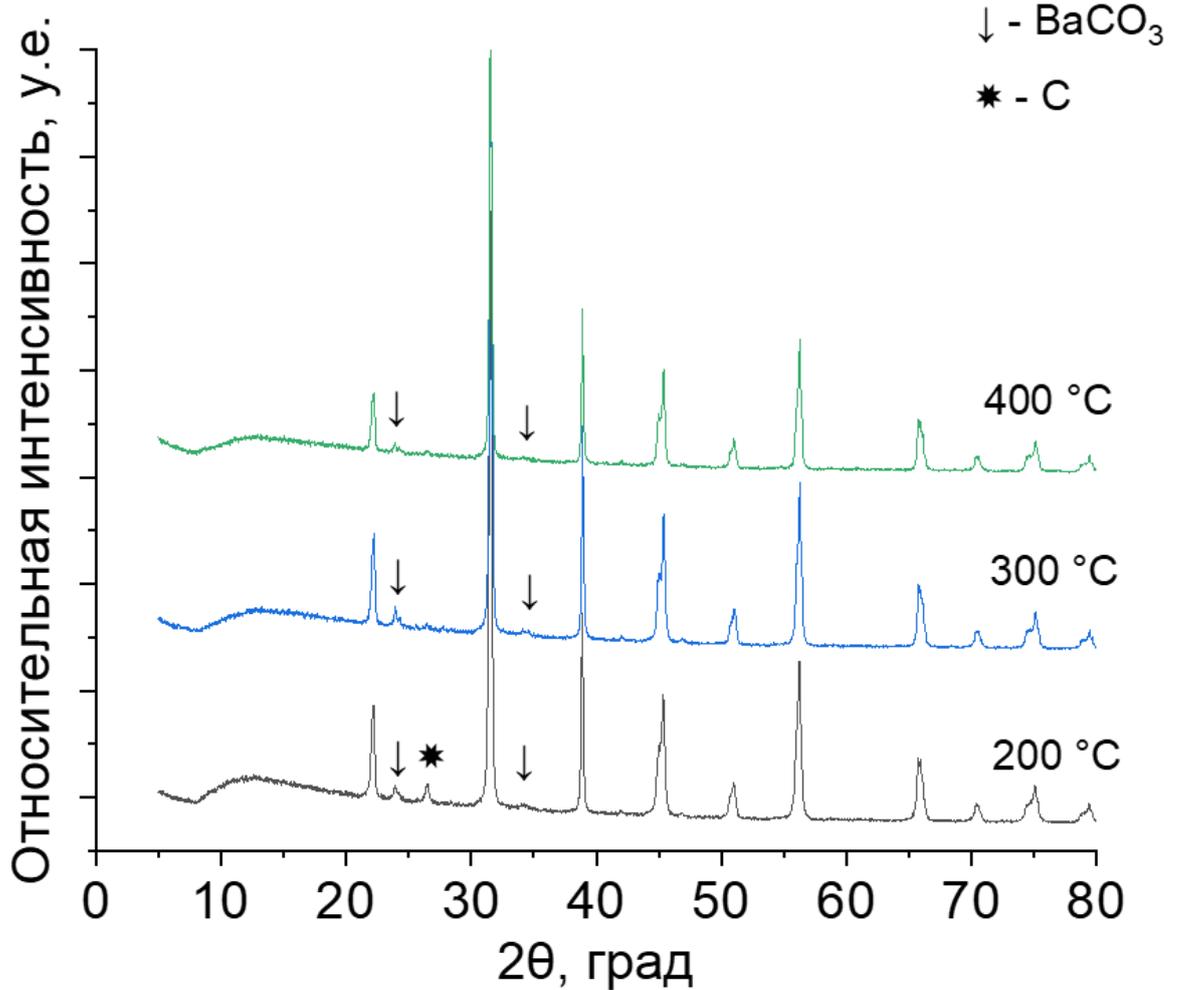


Рисунок 73 – Дифрактограммы образцов керамики ХС BaTiO₃, изготовленных без уплотнения пресс-формы способом 1М

СЭМ-изображения и распределение по размерам зерен образцов керамики, изготовленной методом ХС при двух способах сборки пресс-формы представлены на рисунке 74 и 75.

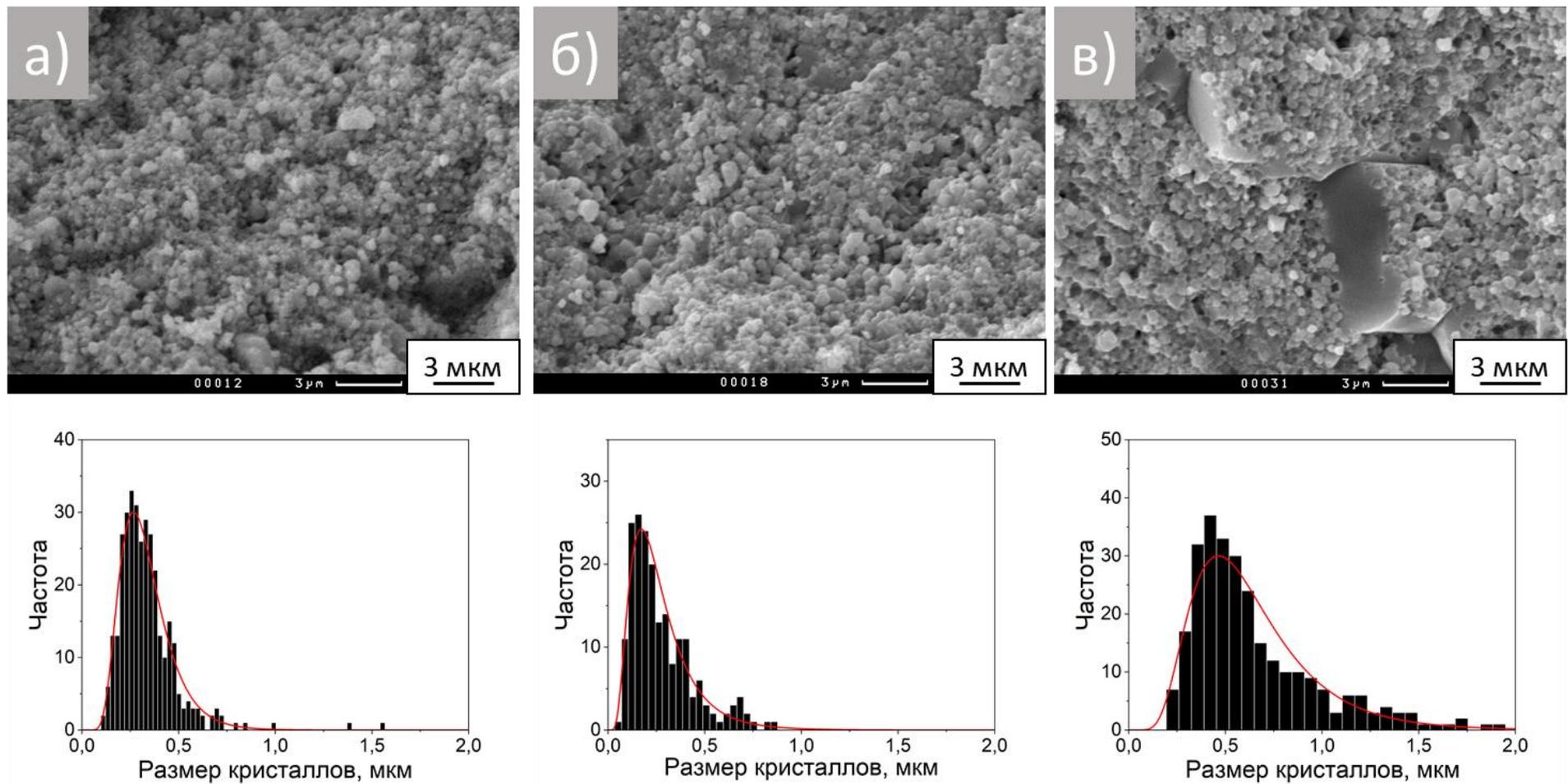


Рисунок 74 – СЭМ-изображения и распределение кристаллов по размерам образцов керамики BaTiO_3 , изготовленных методом ХС с уплотнением пресс-формы способом 2М при температурах от 200 °С до 400 °С: а) – 200 °С; б) – 300 °С; в) – 400 °С.

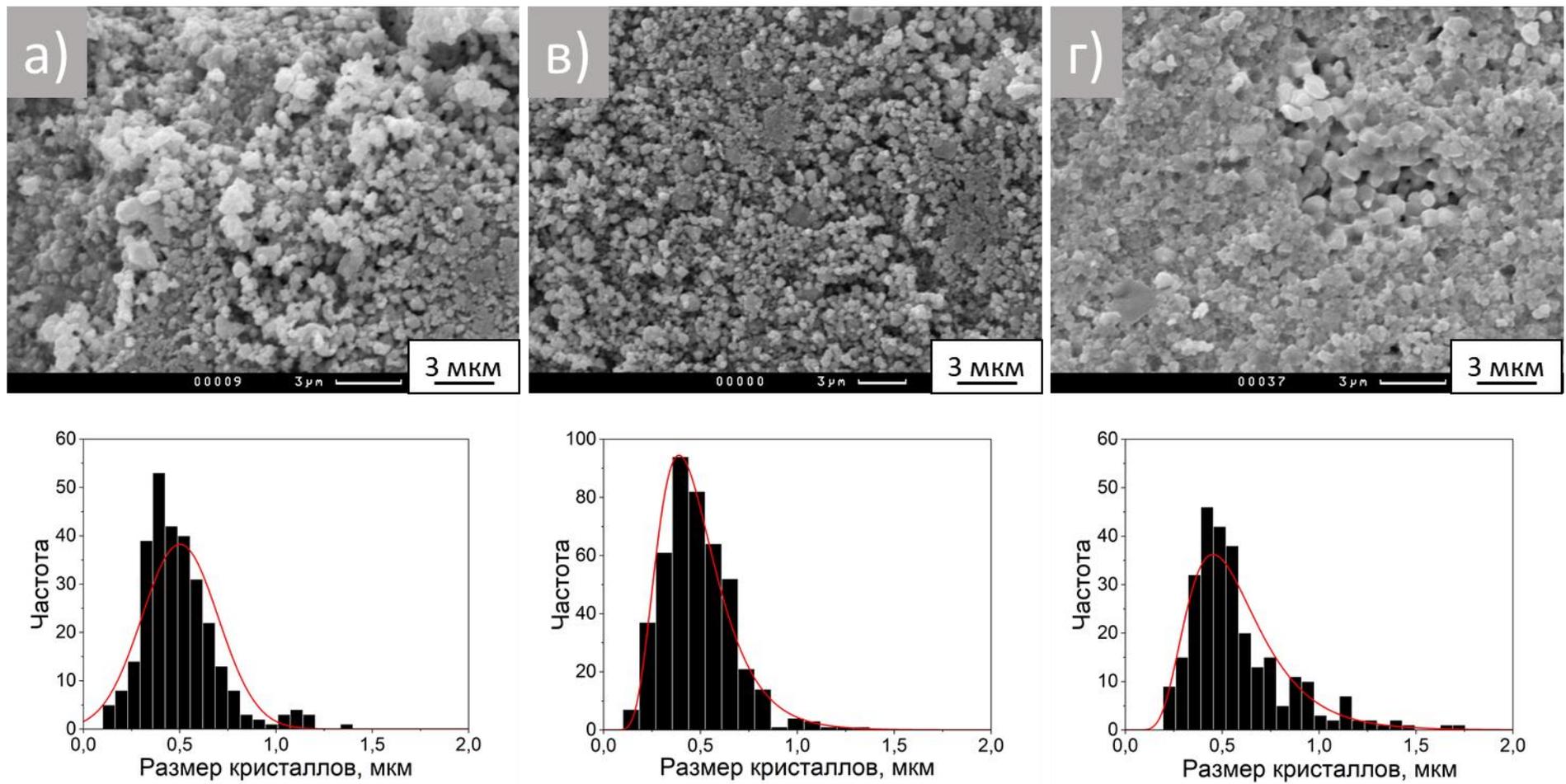


Рисунок 75 – СЭМ-изображения и распределение кристаллов по размерам образцов керамики BaTiO₃, изготовленных методом ХС без уплотнения пресс-формы при температурах от 200 °С до 400 °С: а) – 200 °С; б) – 300 °С; в) – 400 °С

Результаты определения относительной плотности, относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) и среднего размера зерен керамики представлены в таблице 10, где ОП – относительная плотность, f – частота, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость, $\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

При сборке пресс-формы способом 2М с увеличением температуры ХС происходит образование мелкодисперсного компонента зерен размером не более 0,18 мкм, из-за чего величина среднего размера зерен оказалась значительно ниже, чем при ХС в открытой пресс-форме. Подобный факт описан в публикациях по гидротермальной обработке порошка BaTiO_3 . Увеличение доли субмикронных зерен наблюдается при 300 °С для обоих способов сборки пресс-формы при ХС (таблица 10). При температуре 400 °С происходит значительное увеличение среднего размера зерен до 5,00 мкм, особенно в уплотненной пресс-форме (Рисунок 76 (б)), и до 1,00 мкм в открытой, за счет поглощения субмикронных зерен. Следует учитывать, что при температуре 400 °С вода представляет собой СКВФ, что может ускорять процессы зародышеобразования и роста кристаллов. Подобное явление описано в литературе по обработке BaTiO_3 в среде паров воды и СКВФ. С BaTiO_3 прослеживаются те же механизмы спекания материала и роста зерен, что и в случае ZnO . На рисунке 76 (а) красным цветом отмечены участки с заполнением порового пространства за счет эпитаксиального роста по схеме на рисунке 7 (а). На рисунке 76 (б) зеленым цветом отмечены участки с аномальным ростом зерен, характерным для BaTiO_3 , происходящим по механизму коалесценции зерен.

Разница результатов ХС при применении описанных способов сборки пресс-формы проявляется в величинах относительной плотности керамики при температурах ХС 200 °С: 2М – 86,6 %, открытая – 82,0 % и 300 °С: 2М – 93,0 %, открытая – 91,6 %. Образцы керамики, спеченные в открытой пресс-форме при 200 °С и 300 °С раскалывались при выпрессовке, поэтому диэлектрические характеристики не были измерены.

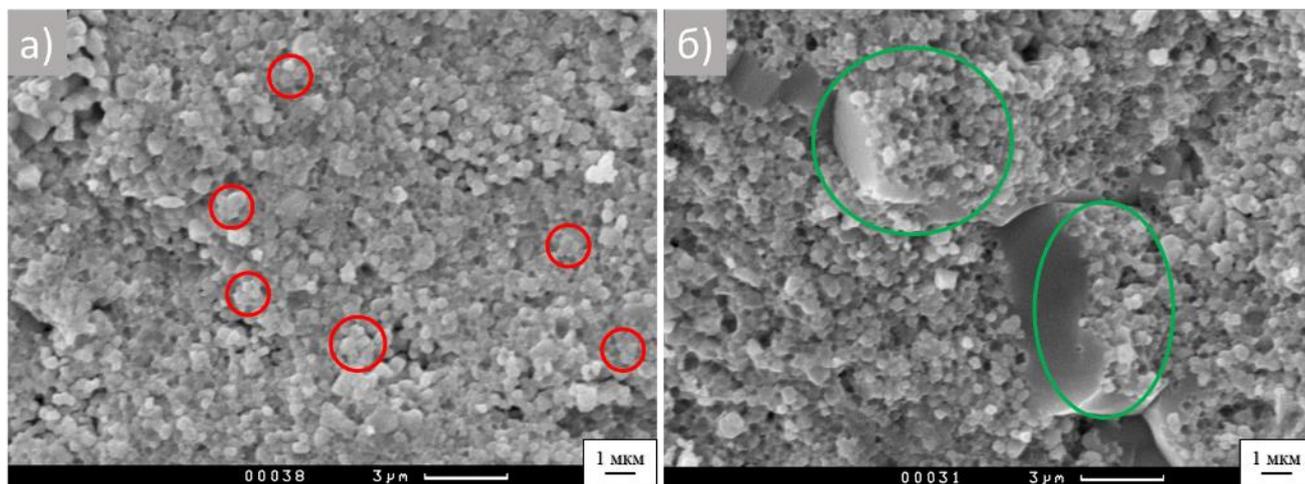


Рисунок 76 – СЭМ-изображения образцов керамики из BaTiO_3 , изготовленных методом ХС: а) – образец, изготовленный при температуре 400 °С способом 1М; б) – образец, изготовленный при температуре 400 °С способом 2М

Таблица 10 – Диэлектрические свойства керамики из BaTiO_3 в результате ХС

Температура ХС, °С	ОП, %	f, кГц	ϵ	tg δ	Средний размер зерен, мкм
С уплотнением пресс-формы (2М)					
200	86,4	-	-	-	0,33 ± 0,15
300	93,0	1	2607	0,420	0,27 ± 0,16
400	96,6	1	2311	0,236	0,64 ± 0,33
Открытая пресс-форма (1М)					
200	82,0	-	-	-	0,50 ± 0,19
300	91,6	-	-	-	0,48 ± 0,18
400	96,6	1	2820	0,180	0,58 ± 0,26

Определение ϵ керамики, изготовленной ХС при 300 °С и 400 °С, при обоих способах сборки пресс-формы показывает сопоставимые значения, характерные для данного материала. Для способа 2М значение ϵ 2607 достигается после ХС при 300 °С. Повышение температуры ХС до 400 °С приводит к снижению ϵ до 2311, вероятно, из-за резкого увеличения среднего размера зерен керамики. Для открытой пресс-формы определить значение ϵ , равное 2820, удалось только для образцов после ХС при 400 °С. Разница ϵ образцов, изготовленных при разных способах сборки пресс-формы при температуре 400 °С, связана с появлением при способе 2М anomalously крупных зерен размером до 5,00 мкм. В случае ХС в открытой пресс-форме максимальный размер зерен керамики не превышает 1,00 мкм. Значения ϵ приведены для 25 °С и частоты поля 1 кГц.

Экспериментально доказано, что керамика из BaTiO_3 может быть изготовлена методом ХС при более мягких условиях, т.е. при 220 МПа, и без использования нанодисперсного сырья, как это было описано в литературе, где давление при ХС такого порошка составляло не менее 350 МПа. Обусловлено это тем, что уплотнение пресс-формы обеспечивает постоянство давления водной среды при ХС и затрудняет удаление H_2O , что усиливает перераспределение вещества кристаллов.

Фотография образца керамики BaTiO_3 , изготовленного методом ХС при температуре 300 °С, давлении 220 МПа и продолжительности изотермической выдержки 1 ч, представлена на рисунке 77.



Рисунок 77 – Образец BaTiO_3 , изготовленный при 300 °С

4.2 Подбор условий и режимов процесса холодного спекания высокоэнтропийной керамики

Подходы, отработанные в рамках данной работы, были применены для изготовления высокоэнтропийной керамики, перспективной для применения в области электроники. Объектами исследования являются порошки составов $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ (состав А) и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$ (состав Б).

Фотографии и СЭМ-изображения порошков представлены на рисунке 78.

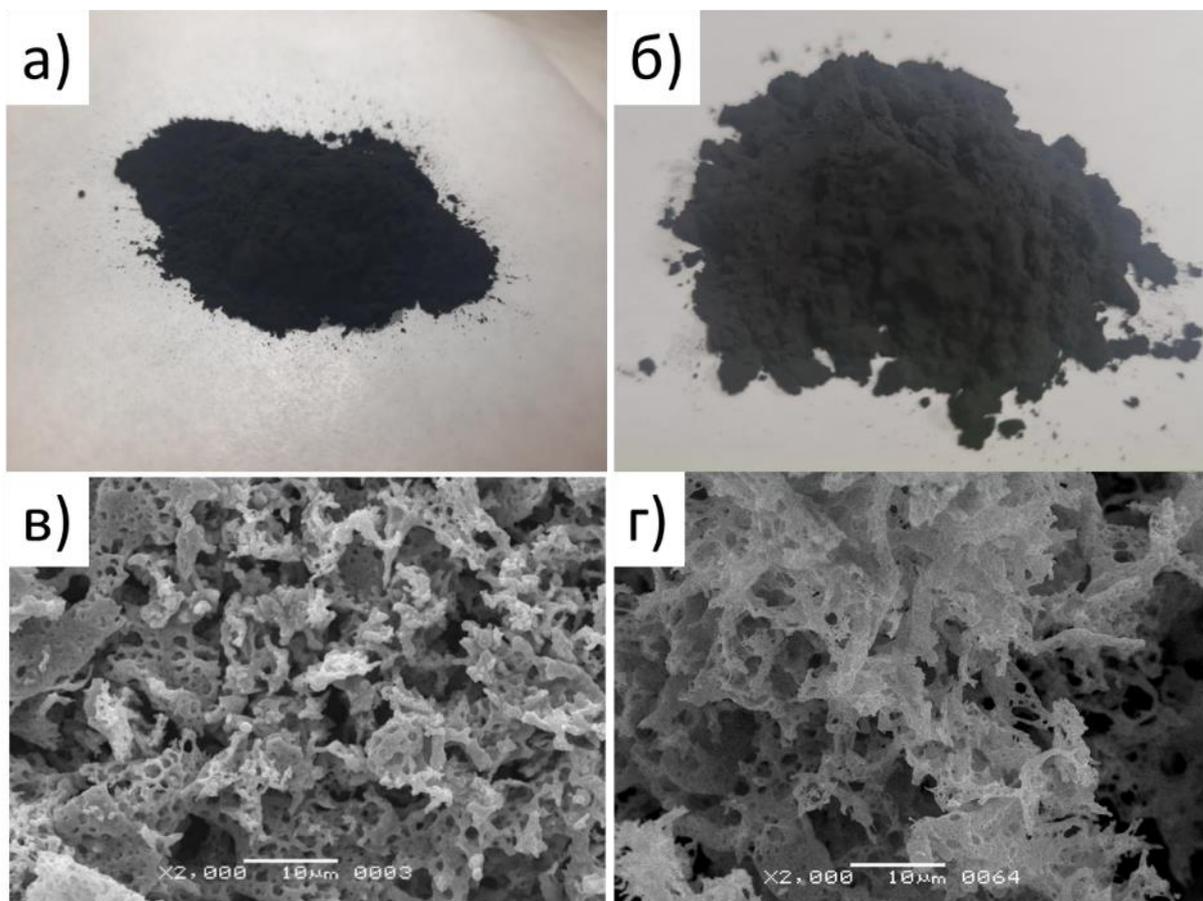


Рисунок 78 – Фотографии и СЭМ-изображения порошков состава А и Б: а) – фотография порошка состава А; б) – фотография порошка состава Б; в) – СЭМ-изображение порошка состава А; г) – СЭМ-изображение порошка состава Б

Результаты определения распределения частиц исходных порошков по размерам представлены на рисунке 79. Видно, что порошки имеют сходные распределения по размерам частиц. Средний размер частиц обоих порошков 37 мкм. Из сравнения этой величины с изображениями на рисунке 78 следует, что порошки состоят из прочных агрегатов рыхлой структуры.

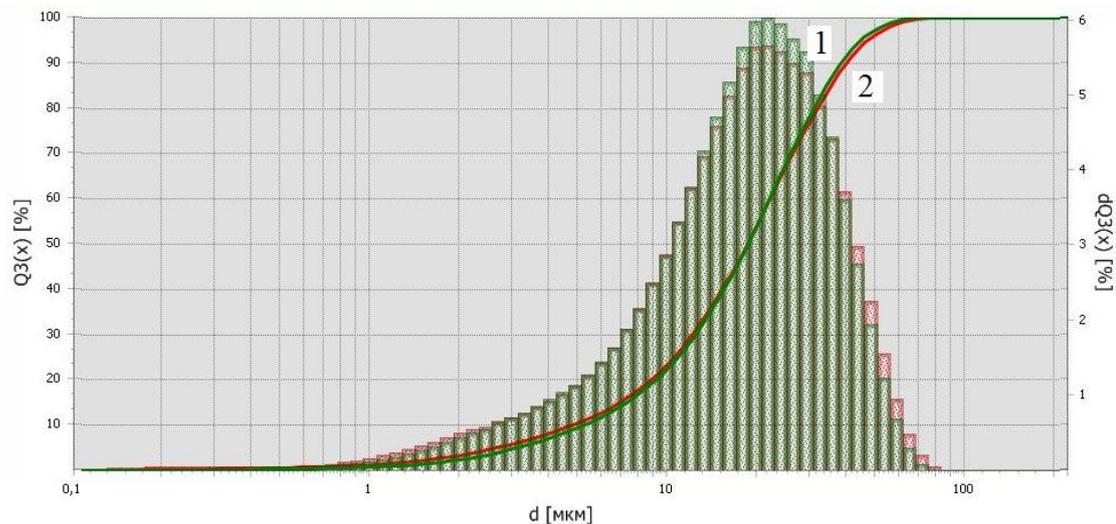


Рисунок 79 – Распределения частиц по размерам для порошков высокоэнтропийных оксидов состава А и состава Б: 1 – состав А, 2 – состав Б

Измеренная по методике в разделе 2.5.3 истинная плотность составила 5,14 и 5,12 г/см³ для порошков состава А и Б соответственно.

Для уплотнения зазора пресс-формы использовали медные уплотнительные кольца, которые располагали между составными частями обоих пуансонов по способу 2М.

На данный момент в литературе не описаны эксперименты по изучению влияния активирующих добавок на процесс ХС высокоэнтропийной керамики вообще и данных составов в частности. Использовали активаторы, применяемые при гидротермальной обработке входящих в их состав простых оксидов (ZnO, CuO, FeO, Fe₂O₃). Было исследовано влияние следующих активирующих добавок: дистиллированная вода, водные растворы 0,1 масс. % и 2,5 масс. % гидроксида натрия (NaOH), а также водные растворы 0,1 масс. % и 2,5 масс. % ацетата аммония (CH₃COONH₄). Добавка NaOH повышает уровень pH водного раствора, создавая сильнощелочную среду. Ацетат аммония, добавленный в воду, создают кислую среду за счёт гидролиза.

Для изучения влияния продолжительности выдержки при максимальной температуре и максимальном давлении прессования на свойства керамики были выбраны продолжительности 3, 30 и 60 минут.

На основе названных выше технологических параметров был сформирован план экспериментов. Маркировка образцов, условия спекания и результаты определения относительной плотности керамики из порошка состава А представлены в таблице 11, где Р – давление прессования, Т – температура спекания, t – продолжительность изотермической выдержки.

Таблица 11 – Маркировка образцов, условия и режимы холодного спекания, и величины относительной плотности керамики из порошка состава А

Маркировка образцов	Состав активатора		Режимы ХС	Относительная плотность, %
АВ1	H ₂ O		Р = 315 МПа; Т = 250 °С; t = 30 мин	70,0
АВ2			Р = 315 МПа; Т = 250 °С; t = 60 мин	68,0
АВ3			Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t = 3 мин	71,0
АВ4			Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t = 30 мин	71,0
АВ5			Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t = 60 мин	71,0
АН1.1	Водный раствор NaOH	0,1 %	Р = 315 МПа; Т = 250 °С; t = 3 мин	67,0
АН1.2			Р = 315 МПа; Т = 250 °С; t = 30 мин	69,0
АН1.3			Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t = 3 мин	71,0
АН1.4			Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t = 30 мин	70,0
АН1.5			Р = 315 МПа; Т = 250 °С; t = 60 мин	72,0
АН2.1		2,5 %	Р = 315 МПа; Т = 250 °С; t = 30 мин	68,0
АН2.2			Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t=30 мин	72,0
АН2.3			Р = 315 МПа; Т = 250 °С; t = 60 мин	74,0
АН2.4			Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t = 60 мин	72,0
АА1.1		Водный раствор ацетата аммония	0,1 %	Р = 315 МПа; Т = 250 °С; t = 30 мин
АА1.2	Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t = 30 мин			71,0
АА1.3	Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t = 60 мин			67,0
АА2.1	2,5 %		Р = 315 МПа; Т = 250 °С; t = 30 мин	68,0
АА2.2			Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t = 30 мин	72,0
АА2.3			Р = 315 МПа; Т = 300 °С; t = 60 мин	66,0

Для керамики из состава А наибольшая величина относительной плотности составила 74,0 % в результате ХС при давлении прессования 315 МПа, температуре 250 °С, выдержке 60 минут и добавке 20 масс. % водного раствора 2,5 масс. % NaOH.

В целях поиска подходов к увеличению относительной плотности были выполнены исследования влияния последующей термической обработки на величину относительной плотности. Для этого часть образцов после ХС была дополнительно термообработана в воздушной атмосфере при температуре 525 °С в течение одного часа при скорости нагрева 250 °С/ч. Маркировка образцов, условия холодного спекания и результаты определения относительной плотности керамики после прокаливании представлены в таблице 12, обозначения как в таблице 11.

Таблица 12 – Маркировка образцов, условия и режимы холодного спекания, относительная плотность керамики после дополнительной термической обработки (обжиг в воздушной атмосфере, 525 °С, 1 час)

Маркировка образцов	Состав активатора	Режимы ХС	Относительная плотность, %
АВ3	H ₂ O	Р = 315 МПа Т = 300 °С t = 30 мин	75,0
АН2.2	Водный раствор 2,5 % NaOH		76,0
АА2.2	Водный раствор 2,5 % CH ₃ COONH ₄		75,0

Наибольшая величина относительной плотности 76 % была достигнута для образца АН2.2 в результате ХС при давлении 315 МПа, температуре 300 °С, выдержке 30 минут с добавкой водного раствора с 2,5 масс. % NaOH в количестве 20 масс. % по отношению к массе порошка.

На основе тех же технологических параметров был сформирован план эксперимента для порошка состава Б. Маркировка образцов, условия и режимы холодного спекания, и результаты определения относительной плотности керамики из порошка состава Б представлены в таблице 13, обозначения те же, что в таблицах 11 и 12.

Таблица 13 – Маркировка образцов, условия и режимы холодного спекания, и величины относительной плотности керамики из порошка состава Б

Маркировка образцов	Состав жидкой фазы	Режимы ХС	Относительная плотность, %
БВ1	H ₂ O	Р = 315 МПа Т = 300 °С t = 30 мин	Разрушился
БВ3			66,0

Продолжение таблицы 13.

Маркировка образцов	Состав жидкой фазы		Режимы ХС	Относительная плотность, %
БН1.1	Водный раствор NaOH	0,1 %	Р = 315 МПа Т = 300 °С t = 30 мин	Разрушился
БН1.2				63,0
БН2.1		2,5 %		Разрушился
БН2.2				56,0
БА1.1	Водный раствор CH ₃ COONH ₄	0,1 %		62,0
БА1.2				63,0
БА2.1		2,5 %		Разрушился
БА2.3				58,0

Для увеличения относительной плотности часть образцов состава Б после холодного спекания была дополнительно термообработана в воздушной атмосфере при температуре 525 °С в течение одного часа при скорости нагрева 250 °С/ч. Маркировка образцов, условия и режимы холодного спекания и величины относительной плотности керамики из состава Б после дополнительной термообработки представлены в таблице 14, обозначения как в таблицах 11–13.

Для порошка состава Б наибольшая величина относительной плотности 75 % была достигнута для образца БН2.2 при давлении ХС 315 МПа, температуре 250 °С, выдержке 30 минут и добавке водного раствора 2,5 масс. % NaOH в количестве 20 масс. % и с дополнительной термической обработкой при температуре 525 °С с выдержкой 1 ч.

Таблица 14 – Маркировка образцов, условия холодного спекания и величины относительной плотности керамики после дополнительной термической обработки в воздушной атмосфере при 525 °С, выдержка 1 час

Маркировка образцов	Состав активатора	Условия ХС	Относительная плотность, %
БВ3	H ₂ O	Р = 315 МПа Т = 250 °С t = 30 мин	71,0
БН2.2	Водный раствор 2,5 % NaOH		75,0
БА2.3	Водный раствор 2,5% CH ₃ COONH ₄		71,0

Таким образом, были экспериментально подобраны режимы холодного спекания для изготовления образцов из высокоэнтропийных порошковых материалов состава А и состава Б с относительной плотностью не менее 75 %.

Фотографии образцов, изготовленных методом холодного спекания из порошков состава А и Б, представлены на рисунке 80.

Для сравнения было исследовано влияние высокотемпературной обработки по традиционной технологии: из порошков составов А и Б при комнатной температуре при давлении 100 МПа отпрессовали заготовки и после высушивания обожгли в воздушной атмосфере при 1300 °С с выдержкой 1 ч.

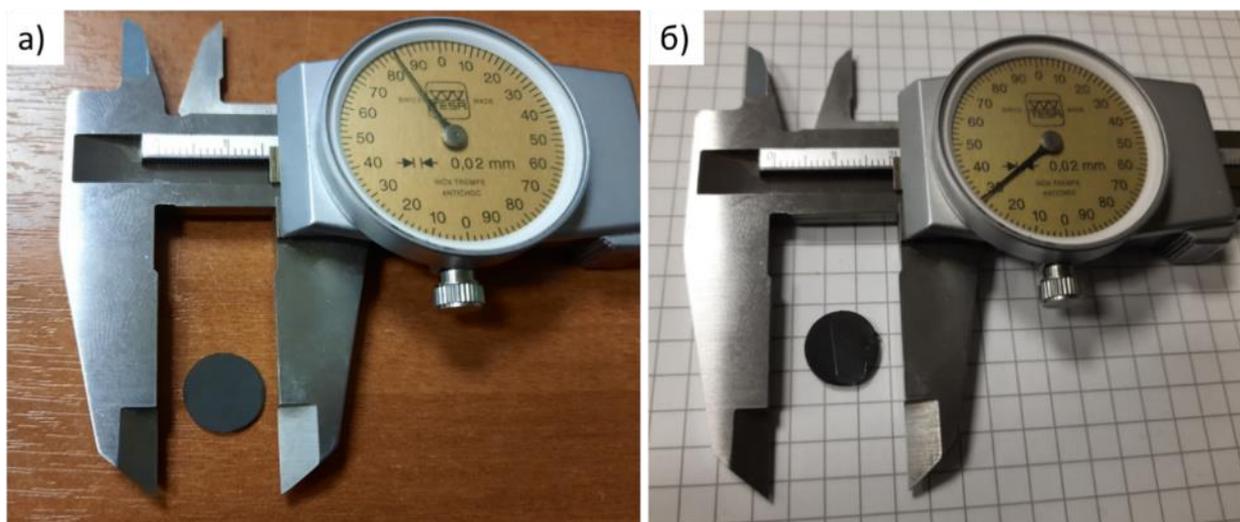


Рисунок 80 – Фотографии образцов, изготовленных методом ХС из порошков состава А и Б: а) – фотография образца состава А; б) – фотография образца состава Б

Результаты исследования микроструктуры керамики состава А представлены на рисунке 81, керамики состава Б – на рисунке 82. Средний размер зерен керамики в результате ХС состава А составляет 0,15 мкм, состава Б – 0,072 мкм.

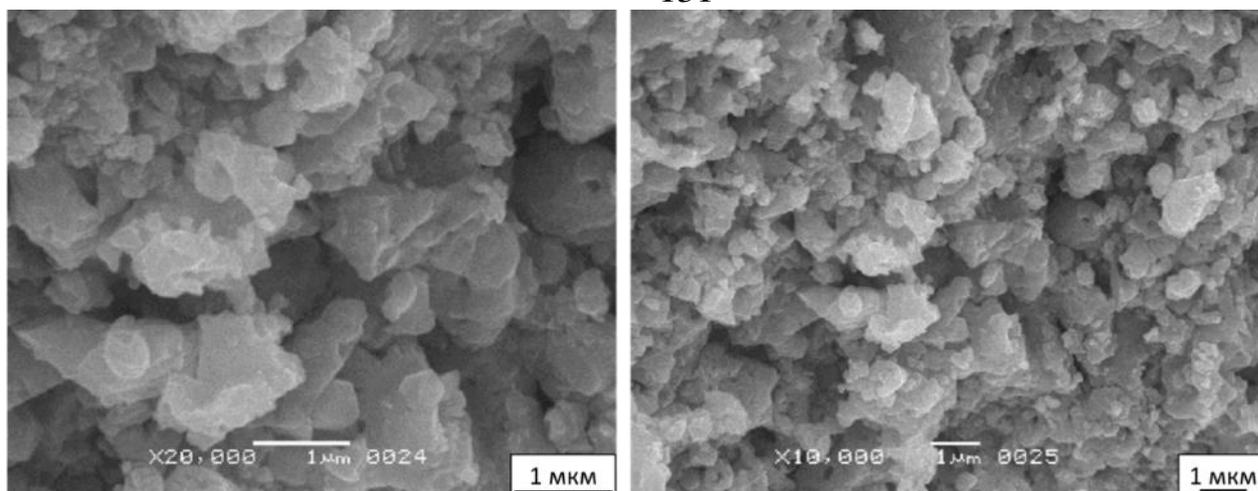


Рисунок 81 – Микроструктуры образцов состава А, изготовленных методом ХС при давлении 315 МПа, температуре 300 °С, выдержке 30 мин с добавлением 2,5 % раствора NaOH

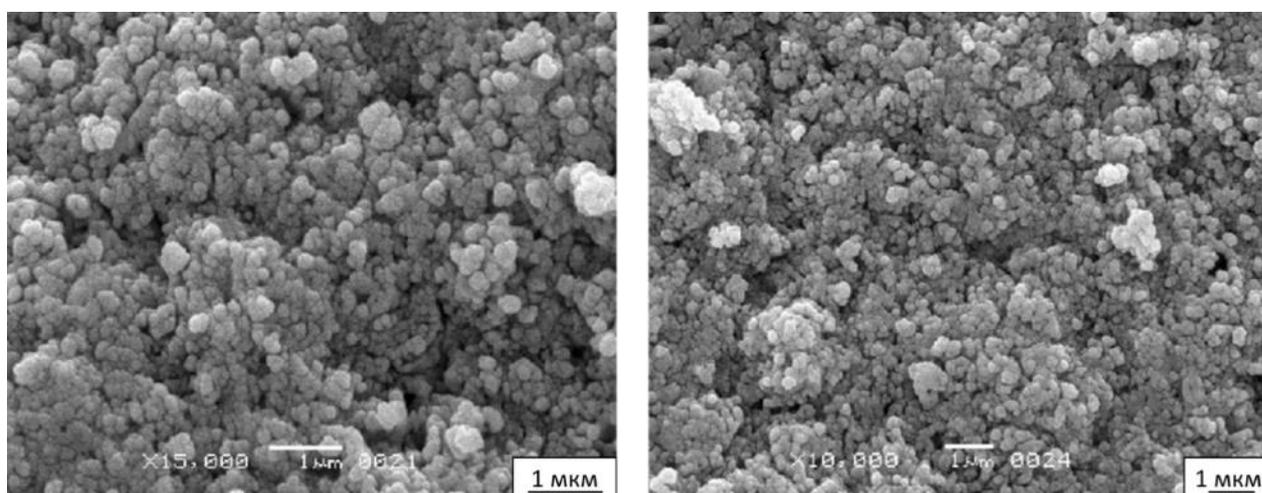


Рисунок 82 – Микроструктуры образцов состава Б, изготовленных методом ХС при давлении 315 МПа, температуре 300 °С, выдержке 30 мин с добавлением 2,5 % раствора NaOH

Проанализировано влияние продолжительности выдержки при ХС на микроструктуру и фазовый состав керамики из высокоэнтропийных оксидов. Установлено, что с увеличением продолжительности от 3 до 60 минут наблюдается увеличение размеров зерен с одновременным увеличением плотности и уменьшением пористости. Пример эволюции микроструктур показан на рисунке 83.

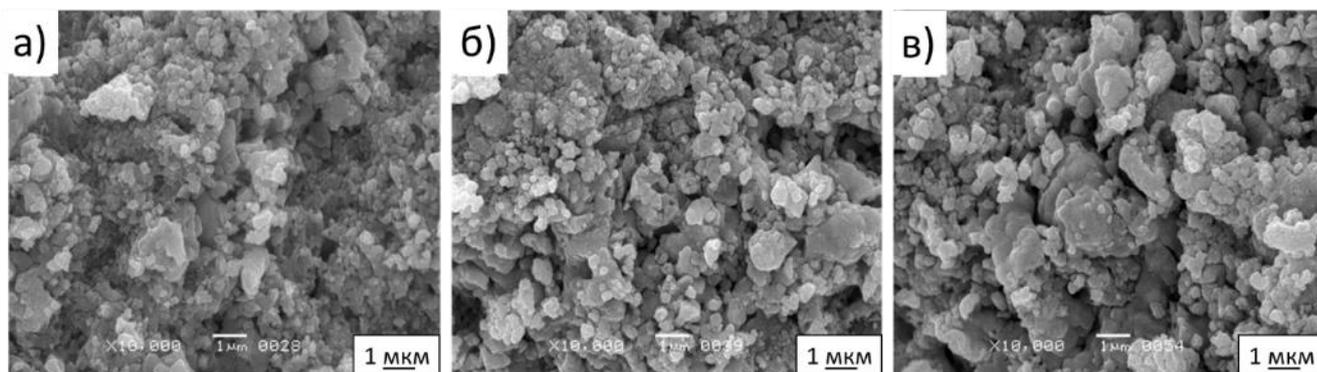


Рисунок 83 – Микроструктура образцов в результате ХС при температуре 300 °С, механическом давлении 315 МПа, содержании воды 20 масс. % и изотермической выдержки от 3 до 60 мин: а) – 3 мин; б) – 30 мин; в) – 60 мин

Структура керамики, изготовленной традиционным способом с обжигом на воздухе при температуре 1300 °С с выдержкой 1 ч из порошков составов А и Б, представлена на рисунке 84. Керамика имеет структуру с развитым межзеренным поровым пространством, что соотносится с результатами определения относительной плотности (Таблица 15).

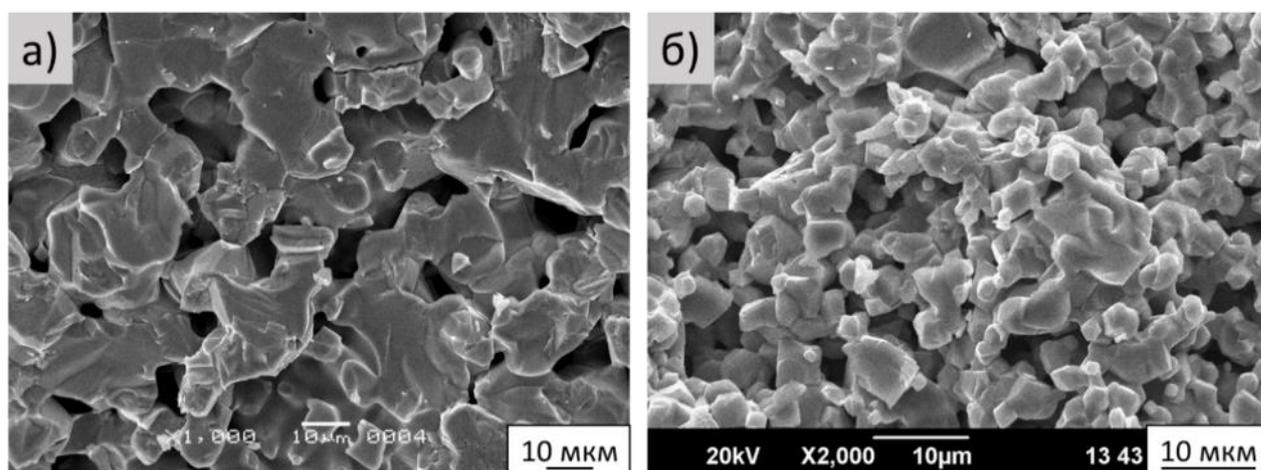


Рисунок 84 – Структура керамики, изготовленной традиционным способом при температуре 1300 °С, выдержка 1 ч: а) – из порошка состава А; б) – из порошка состава Б

На СЭМ-изображениях образцов высокоэнтропийной керамики в результате ХС также наблюдаются участки эпитаксиального роста зерен с заполнением объема пор (выделены красным цветом), участки контактов отдельных зерен с образованием межзеренной границы в виде дуги с центром кривизны у зерна меньшего размера

(выделено зеленым цветом) и финальная стадия слияния двух зерен с миграцией границы зерен на поверхность скола (выделено желтым) (Рисунок 85).

Величины электропроводности и магнитных свойств образцов керамики в результате ХС, образцов керамики методом ХС после термообработки при 525 °С на воздухе и образцов, изготовленных традиционным способом с обжигом при 1300 °С представлены в таблице 15, где ОП – относительная плотность; σ – удельная электропроводность, мСм/м; M_s – намагниченность насыщения, кА/м; M_r – остаточная намагниченность, кА/м, H_c – коэрцитивная сила, А/м.

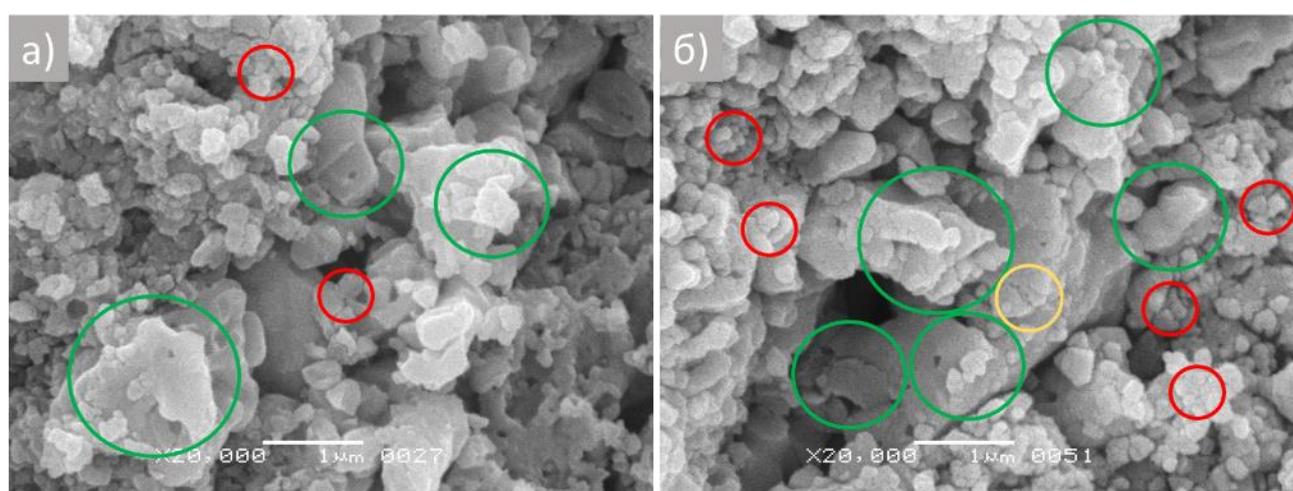


Рисунок 85 – СЭМ-изображения образцов высокоэнтропийной керамики состава А, изготовленных методом ХС при температуре 300 °С, механическом давлении 315 МПа, содержании воды 20 масс. %: а) – изотермическая выдержка 3 мин; б) – изотермическая выдержка 60 мин

Таблица 15 – Электропроводность и магнитные свойства исходных порошков и керамики составов А и Б

Исходный материал	Условия ХС	Добавка	ОП, %	σ , мСм/м	M_s , кА/м	M_r , кА/м	H_c , кА/м
Исходные порошки							
Состав А	-	-	-	-	88,9	38,0	23,3
Состав Б	-	-	-	-	26,6	3,1	3,3
Холодное спекание							
Состав А	P = 315 МПа T = 300 °C t = 30 мин	H ₂ O	71,0	2,309	102,8	48,3	28,3
		2,5 % NaOH	72,0	3,155	101,3	46,8	27,7
Состав Б		H ₂ O	61,0	0,025	30,7	4,1	5,2
		2,5% NaOH	62,0	0,01	-	-	-
Дополнительная термообработка при 525 °C							
Состав А	P = 315 МПа T = 300 °C t = 30 мин	2,5 % NaOH	77,0	-	48,3	10,8	15,7
Состав Б		2,5 % NaOH	76,0	-	1,1	0,4	0,3
Традиционный обжиг при 1300 °C							
Состав А	-	-	58,0	-	85,8	2,6	1,6
Состав Б		-	58,0	-	32,3	0,4	0,3

Электрическая проводимость керамики состава А находится в диапазоне 1,8–3,7 мСм/м, керамики состава Б в диапазоне 0,006–0,04 мСм/м. Обе партии образцов по величине электрической проводимости можно отнести к полупроводникам. Керамика состава А продемонстрировала более высокие величины намагниченности насыщения (102,8 кА/м), остаточной намагниченности (48,3 кА/м) и коэрцитивной силы (28,3 кА/м), в сравнении со свойствами образцов керамики состава Б – $M_s = 30,7$ кА/м, $M_r = 4,1$ кА/м, $H_c = 5,2$ кА/м. Выраженные магнитные свойства образцов, изготовленных методом ХС, свидетельствуют о сохранении высокоэнтропийной структуры. Следует отметить, что в сравнении с исходным порошком магнитные свойства после ХС увеличиваются на 15–20 %. Выраженное различие в размерах зерен образцов состава А и состава Б, по всей видимости, определяет различия в электрической проводимости и магнитных свойствах.

Дополнительная термическая обработка при 525 °C позволяет повысить относительную плотность до 77 % и 76 % для обоих составов, но вместе с тем понижает магнитные свойства керамики в 1,5–2 раза. При изготовлении по

традиционной технологии материал имеет магнитные свойства ниже на порядок по сравнению с керамикой по методу ХС.

Высокие магнитные свойства керамики, изготовленной по методу ХС, свидетельствуют о сохранении фазовой однородности и высокой энтропии материала (Рисунок 86). Ввиду отсутствия рефлексов в базе данных для анализа фазового состава лабораторных образцов и исходных порошковых материалов полученные рентгенограммы сравнивались с опубликованными в работах [157], [187], где были представлены характерные рентгенограммы высокоэнтропийных оксидов.

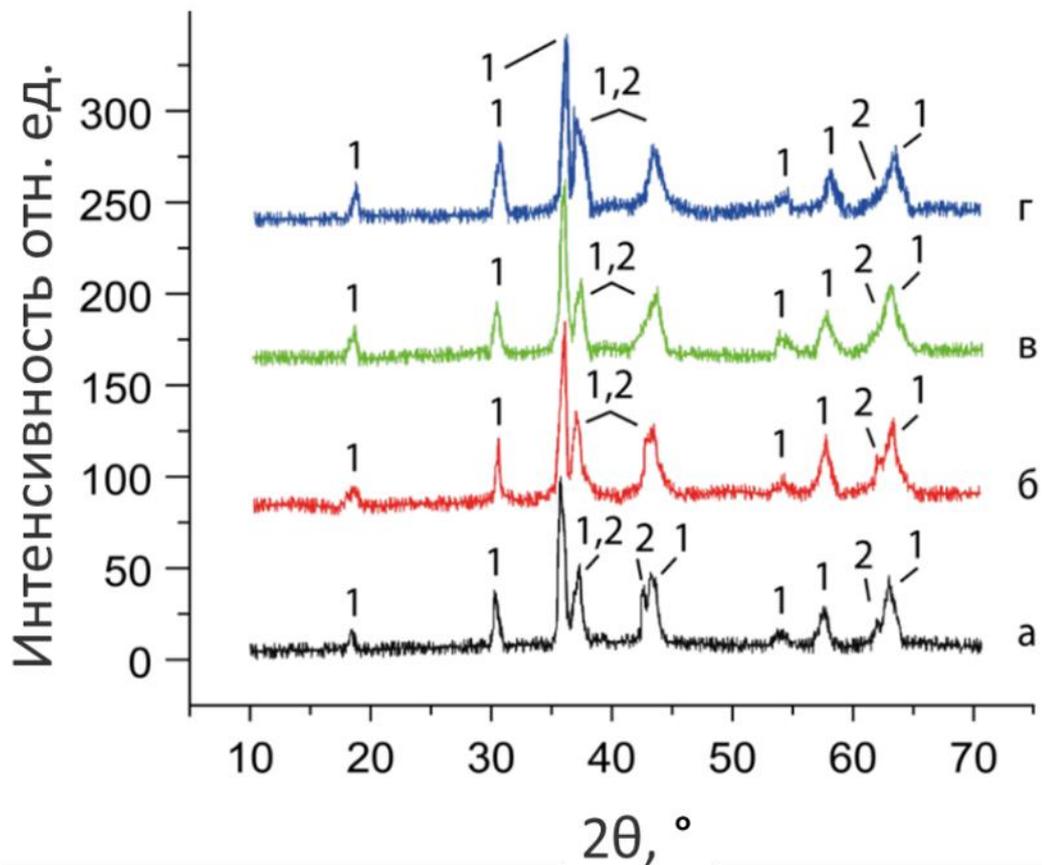


Рисунок 86 – Рентгенограммы керамики из порошков составов А и Б (а, б) и исходных порошков составов А и Б (в, г) соответственно: а – исходный порошок $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$; б – образец ХС, 0,1 масс. % NaOH; в – образец ХС, 0,1 масс. % $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; г – образец холодного спекания, H_2O . Цифрами отмечены фазы типов: 1 – шпинель; 2 – каменная соль. Температура ХС 300 °С, давление 315 МПа, выдержка 30 мин.

Как видно из представленных рентгенограмм, в обоих составах после процесса холодного спекания сохраняются характерные рефлексы высокоэнтропийных неупорядоченных фаз, наблюдающиеся в исходных порошках. Это свидетельствует о

том, что при консолидации керамических образцов методом холодного спекания сохраняются высокоэнтропийные фазы. Это также подтверждают результаты ЭДС. Равномерное распределение элементов по площади измеряемой зоны представлено на рисунке 87 и 88 для исходного порошка составов А, Б и на рисунке 89 и 90 для образцов керамики ХС составов А, Б соответственно. Из рисунков видно, что равномерность распределения химических элементов в результате ХС не нарушается. На рисунках наблюдается равномерное распределение компонентов по измеряемой площади, которое не нарушается после ХС при давлении 315 МПа, температуре 250 °С, выдержке 30 мин с добавлением 2,5 % раствора NaOH.

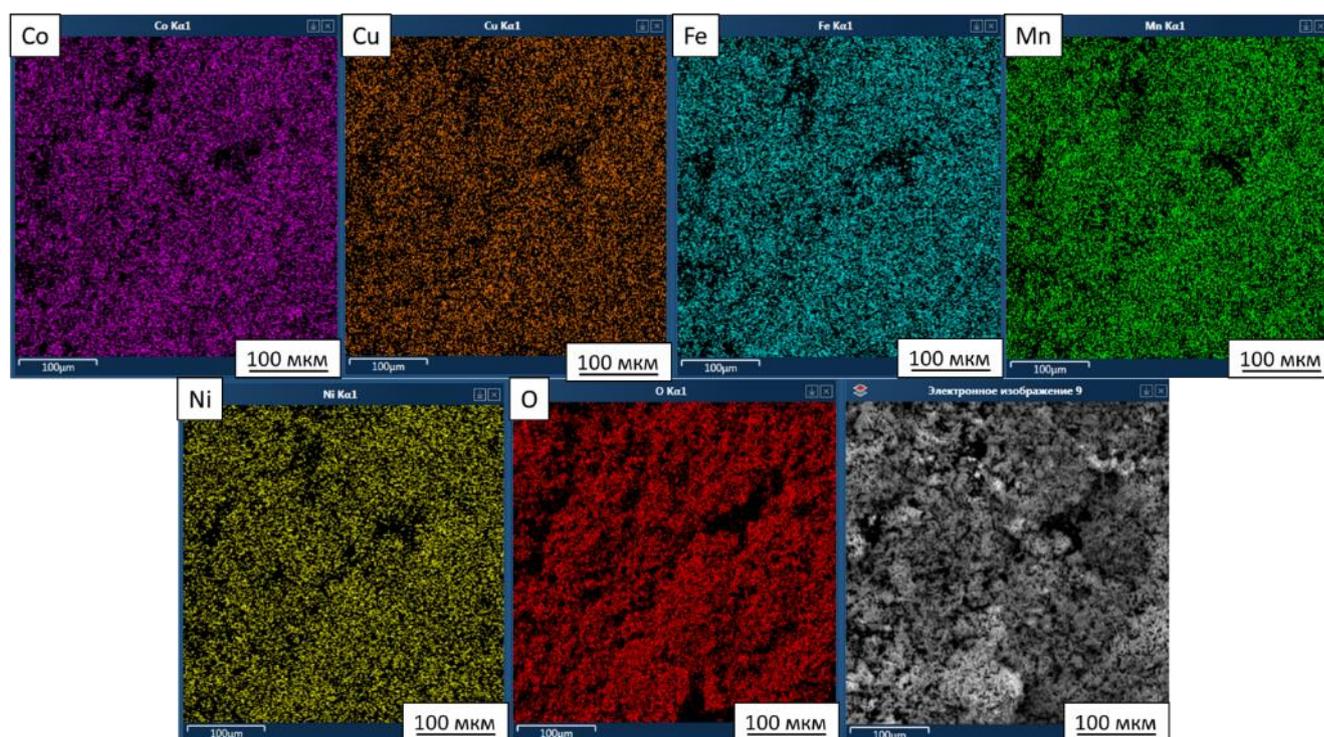


Рисунок 87 – Результаты ЭДС-исследования порошка состава А

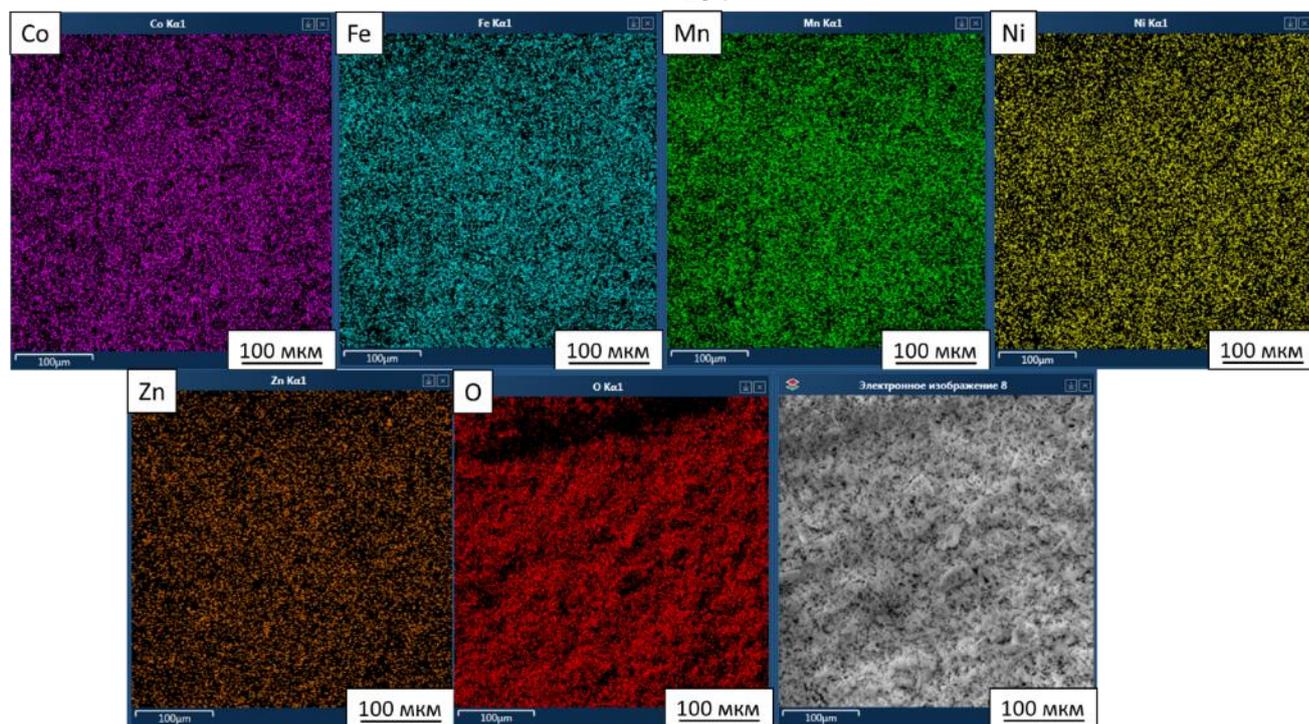


Рисунок 88 – Результаты ЭДС-исследования порошка состава Б

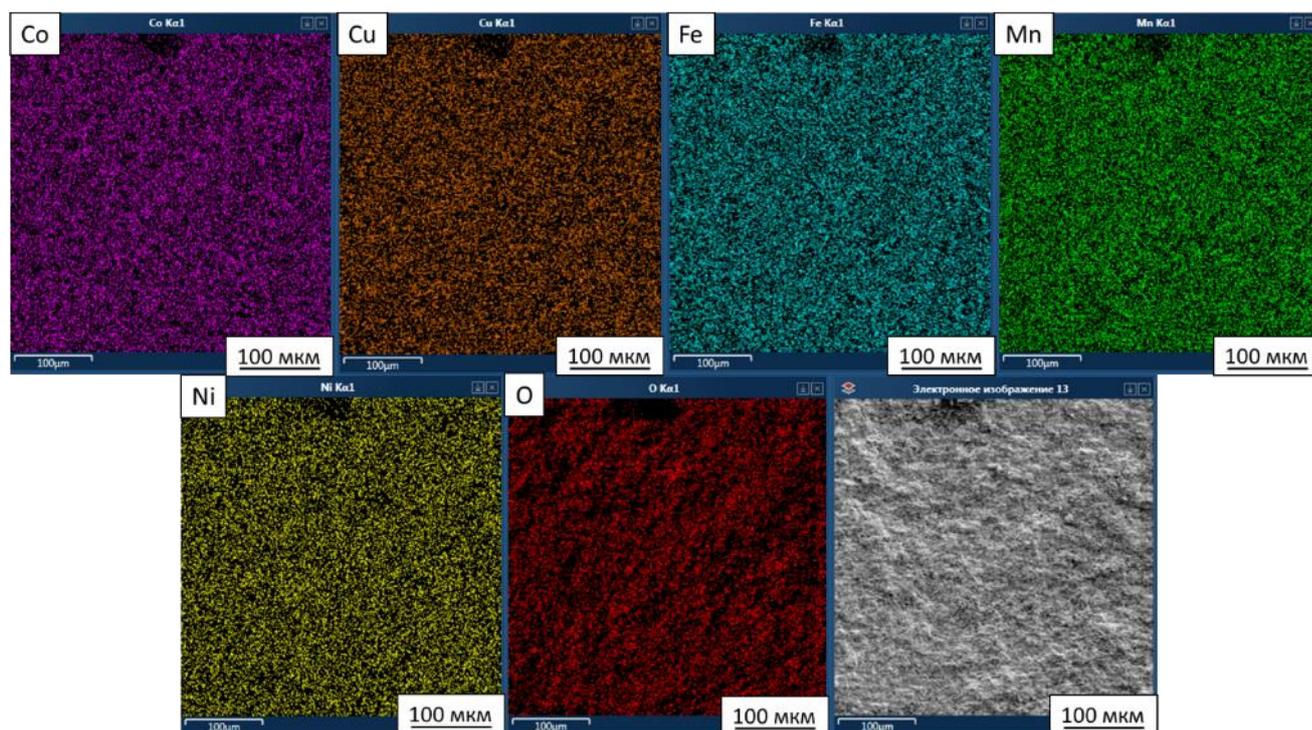


Рисунок 89 – Результат ЭДС-исследования образца ХС состава А, изготовленного при давлении 315 МПа, температуре 250 °С, выдержке 30 мин с добавлением 2,5 % раствора NaOH

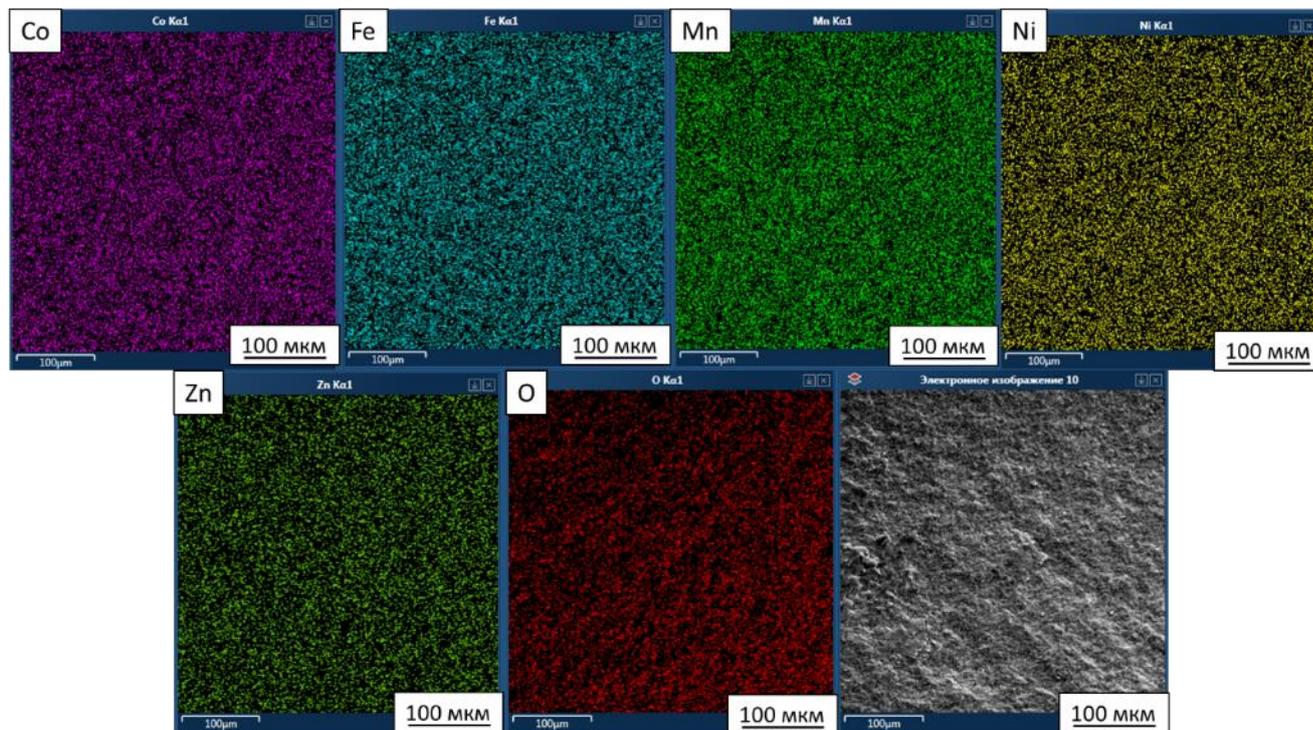


Рисунок 90 – Результат ЭДС-исследования образца ХС состава Б, изготовленного при давлении 315 МПа, температуре 250 °С, выдержке 60 мин с добавлением 2,5 % раствора NaOH

4.3 Выводы по главе 4

Уплотнение зазора пресс-формы в ходе холодного спекания при температурах от 250 °С до 400 °С, давлении 220 МПа в течение 1 ч позволило изготовить керамику из BaTiO_3 с относительной плотностью от 91,0 % до 96,6 %, средним размером зерен от $(0,28 \pm 0,02)$ до $(0,66 \pm 0,05)$ мкм и относительной диэлектрической проницаемостью от 939 до 2607 (20 °С, 1 кГц), максимум диэлектрической проницаемости составил 2607 в результате холодного спекания при 300 °С. При 400 °С наблюдается рост крупных зерен размером до 5 мкм, из-за чего происходит снижение диэлектрических свойств. Керамика, изготовленная методом холодного спекания без уплотнения пресс-формы при 400 °С, имеет относительную плотность 96,6 %, средний размер зерен 0,58 мкм и диэлектрическую проницаемость 2820 (20 °С, 1 кГц). Отсутствие уплотнения пресс-формы при 400 °С позволяет избежать аномального роста зерен. При меньших температурах образцы разрушались при извлечении из пресс-формы.

В рамках работы впервые экспериментально показана возможность изготовления высокоэнтропийной керамики составов $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$ методом ХС с использованием активирующей добавки 20 масс. % жидкой фазы, в качестве которой может быть использована дистиллированная вода, водный раствор NaOH, водный раствор ацетата аммония. Образцы керамики с относительной плотностью до 72,0 % были изготовлены методом ХС при температурах 250 °С и 300 °С с выдержкой 3, 30 и 60 минут и при механическом давлении 315 МПа. Установлено, что с увеличением продолжительности выдержки от 3 до 60 минут наблюдается увеличение размеров зерен с одновременным увеличением плотности и уменьшением пористости керамики (пример эволюции микроструктур показан на рисунке 83).

Последующая термическая обработка при температуре 525 °С на воздухе не вызывает критического изменения фазового состава образцов высокоэнтропийной керамики. Характерные рефлексы на дифрактограммах сохраняются. При этом происходит увеличение относительной плотности и увеличение размеров зерен.

Выполнена оценка уровня магнитных свойств образцов высокоэнтропийных керамических материалов на основе составов А и Б, изготовленных в процессе ХС, в сравнении со свойствами образцов, изготовленных традиционным способом с обжигом на воздухе при температуре 1300 °С. В результате ХС состав А $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ продемонстрировал большие величины намагниченности насыщения ($M_s = 102,8$ кА/м), остаточной намагниченности ($M_r = 48,3$ кА/м) и коэрцитивной силы ($H_c = 28,3$ кА/м) в сравнении с составом Б $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$ – $M_s = 30,7$ кА/м, $M_r = 4,1$ кА/м, $H_c = 5,2$ кА/м. Высокие магнитные свойства керамики, изготовленной по методу ХС, свидетельствуют о сохранении высокой энтропии материала при его консолидации при температурах 250 °С и 300 °С. При изготовлении по традиционной технологии керамика имеет магнитные свойства ниже на порядок по сравнению с керамикой по методу ХС, относительная плотность керамики, изготовленной традиционным способом с обжигом на воздухе при температуре 1300 °С не превышает 58,0 %. ХС исследованных порошков позволяет изготовить керамику с уровнем магнитных свойств, достаточным для применения

данной высокоэнтропийной керамики в качестве магнитомягких материалов различных электронных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе была решена актуальная задача по разработке научно обоснованного подхода к подбору режимов и условий изготовления оксидных керамических материалов методом холодного спекания, что соответствует п.2 и п.4 паспорта специальности 2.6.17. Материаловедение.

Основные выводы и результаты заключаются в следующем:

1. При холодном спекании керамики из порошков ZnO и BaTiO₃ и обработке этих порошков в гидротермальных условиях в автоклаве массоперенос осуществляется по схожим механизмам. Они заключаются в растворении вещества на участках поверхности частиц с повышенным химическим потенциалом и его переосаждении на участках с пониженным химическим потенциалом в водной среде. В гидротермальных условиях это приводит к увеличению среднего размера частиц порошка. Природа добавок влияет на уровень pH их водных растворов и таким образом на растворимость вещества частиц порошков. Таким образом, подбор температуры холодного спекания керамики и активирующей добавки возможен путем анализа результатов обработки порошков соответствующего состава в гидротермальных условиях.

2. Метод пропитки показывает эффективность при введении активаторов холодного спекания Zn(CH₃COO)₂ и NH₄Cl в порошок ZnO и позволяет изготовить керамику с относительной плотностью до 99,0 %. При этом происходит умеренный рост зерен: у керамики из порошка со средним размером частиц 0,18 мкм средний размер зерен не превышает 1,50 мкм в случае добавки Zn(CH₃COO)₂ и 0,40 мкм в случае NH₄Cl. Введение активаторов методом пропитки с последующей обработкой в гидротермальных условиях в автоклаве до процедуры холодного спекания приводит к росту частиц порошка за счет растворения-осаждения, снижению его активности к спеканию за счет этого и формированию в ходе холодного спекания керамики с плотностью не более 95,0 %.

3. Изготовление керамики ZnO с плотностью до 99,0 % возможно при затрудненном удалении водосодержащей фазы из рабочего объема в ходе ХС, что

обеспечивается использованием двух уплотняющих зазор пресс-формы колец из тефлона. В случае использования двух медных колец водосодержащая фаза сохраняется внутри рабочего объема в большей степени, из-за чего высокая плотность керамики из ZnO достигается только при высоком содержании активаторов. Отсутствие уплотнения зазора пресс-формы приводит к чрезмерно быстрому удалению водосодержащей фазы и образованию керамики с невысокой плотностью около 85,0 %. При уплотнении зазора пресс-формы средний размер зерен керамики составил от 0,50 до 2,50 мкм. Без уплотнения не более 1,50 мкм.

4. Давление для изготовления керамики из BaTiO₃ методом холодного спекания при 300 °С может быть понижено до 220 МПа благодаря использованию уплотнения зазора пресс-формы. При этом становится возможно применение исходного порошка с субмикронным размером частиц 0,50 мкм, что повышает доступность технологии ХС. Плотность изготовленной керамики достигает 93,0 %, относительная диэлектрическая проницаемость составляет 2607 (1 кГц, 20 °С). С ростом температуры от 200 °С до 400 °С средний размер зерен керамики растет от 0,33 до 0,64 мкм, при 400 °С обнаруживаются зерна размером от 1,00 до 5,00 мкм.

5. Метод холодного спекания позволяет изготовить керамику из оксидов составов (MnFeCoNiCu)₃O₄ и (MnFeCoNiZn)₃O₄ с сохранением их высокоэнтропийной структуры и с магнитными свойствами, близкими к известным для ферритов. Такая керамика перспективна для применения в различных областях электроники.

6. Разработан проект лабораторного технологического регламента на процесс изготовления керамики из BaTiO₃ с относительной диэлектрической проницаемостью до 2600, который успешно прошел производственные испытания в АО «НПП «Исток» им. Шокина» и был признан пригодным для изготовления конденсаторной керамики.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**Список сокращений**

- АО – автоклавная обработка
- ГП – горячее прессование
- ИПС – искровое плазменное спекание
- КХ – катехол, поверхностно-активное вещество
- МКК – многослойные керамические конденсаторы
- ОП – относительная плотность
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПВС – поливиниловый спирт
- ПИД – пропорционально-интегрально-дифференциальный закон регулирования
- ПТФЭ – политетрафторэтилен
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РФА – рентгенофазовый анализ
- СКВФ – сверхкритический водный флюид
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ХС – Cold Sintering Process – процесс холодного спекания
- ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- CS – Cold Sintering – холодное «спекание» металлических порошков
- ННР – Hydrothermal Hot Pressing – гидротермальное горячее прессование
- НРС – Hydrothermal Reaction Sintering – гидротермальное реакционное спекание
- LPS – Liquid Phase Sintering – жидкофазное спекание
- LTCC – Low Temperature Co-Fired Ceramic – низкотемпературная совместно обжигаемая керамика
- rHLPS – reactive Hydrothermal Liquid-Phase Densification – реакционное гидротермальное жидкофазное уплотнение

Список обозначений

- H_c – коэрцитивная сила
- M_r – остаточная намагниченность
- M_s – намагниченность насыщения
- P – давление прессования
- t – продолжительность изотермической выдержки
- ε – относительная диэлектрическая проницаемость
- σ – удельная электропроводность
- T – температура спекания
- T_f – температура плавления по термодинамической шкале

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galotta, A. The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives / A. Galotta, V.M. Sglavo // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – N 16. – P. 1–17.
2. Grasso, S. A review of cold sintering processes / S. Grasso, M. Biesuz, L. Zoli, G. Taveri, A. I. Duff, D. Ke, M.J. Reece // *Advances in Applied Ceramics*. – 2020. – Vol. 119. – N 3. – P. 115–143.
3. Vakifahmetoglu, C. Cold sintering of ceramics and glasses: A review / C. Vakifahmetoglu, L. Karacasulu // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2020. – Vol. 24. – N 1. – P. 100807.
4. Biesuz, M. What's new in ceramics sintering? A short report on the latest trends and future prospects / M. Biesuz, S. Grasso, V.M. Sglavo // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2020. – Vol. 24. – N 5. – P. 100868.
5. Гузман, И. Я. Практикум по технологии керамик: Учебное пособие / И. Я. Гузман. – Москва: Стройматериалы, 2004. – 195 с.
6. Guo, J. Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics / J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, C.A. Randall // *Angewandte Chemie*. – 2016. – Vol. 128. – N 38. – P. 11629–11633.
7. Gonzalez-Julian, J. Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy / J. Gonzalez-Julian, K. Neuhaus, M. Bernemann, J.P. Da Silva, A. Laptev, M. Bram, O. Guillon // *Acta materialia*. – 2018. – Vol. 144. – P. 116–128.
8. Kuang, X. A review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures / X. Kuang, G. Carotenuto, L. Nicolais // *Advanced Performance Materials*. – 1997. – Vol. 4. – P. 257–274.
9. German, R. M. Liquid phase sintering / R.M. German, P. Suri, S.J. Park // *Journal of materials science*. – 2009. – Vol. 44. – P. 1–39.
10. Hirano S., Somiya S. Hydrothermal reaction sintering of pure Cr₂O₃. – 1976.

11. Gutmanas, E. Y. Cold sintering under high pressure / E.Y. Gutmanas, A. Rabinkin, M. Roitberg // *Scripta Metallurgica*. – 1979. – Vol. 13. – N. 1. – P. 11–15.
12. Yamasaki, N. A hydrothermal hot-pressing method: apparatus and application / N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, S. Kanahara, // *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering: An Overview of Research in Japan*. – 1989. – P. 423–424.
13. Riman IRE, Mead B, Examiner P, et al. Phase sintering of Ceramic Ee 7386 E. US Pat. 8,313,802 2012.
14. Randall, C.A. et al. Cold sintering ceramics and composites: пат. – 2017.
15. Toraya, H. Hydrothermal Reaction-Sintering of Monoclinic HfO_2 / H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1982. – Vol. 65. – N 9. – P. c159–c160.
16. Ndayishimiye, A. Comparing hydrothermal sintering and cold sintering process: Mechanisms, microstructure, kinetics and chemistry / A. Ndayishimiye, M.Y. Sengul, S.H. Bang, K. Tsuji, K. Takashima, T. H. de Beauvoir, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – N 4. – P. 1312–1324.
17. Guo, J. Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities / J. Guo, R. Floyd, S. Lowum, J.P. Maria // *Annual Review of Materials Research*. – 2019. – Vol. 49. – P. 275–295.
18. Смирнов, А.В. Холодное спекание в присутствии водной среды: механизм и прикладные аспекты. Обзор часть 1 / А.В. Смирнов, Ю.Д. Ивакин, В.П. Тарасовский, В.В. Рыбальченко, А.А. Васин, А.А. Холодкова, В.В. Столяров // *Станкоинструмент*. – 2020. – N 3. – С. 46-55.
19. Vakifahmetoglu, C. Reactive hydrothermal liquid-phase densification (rHLPD) of ceramics—A study of the BaTiO_3 [TiO_2] composite system / C. Vakifahmetoglu, J.F. Anger, V. Atakan, S. Quinn, S. Gupta, Q. Li, R.E. Riman // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 99. – N 12. – P. 3893–3901.
20. Maria, J.P. Cold sintering: Current status and prospects / J.P. Maria, X. Kang, R.D. Floyd, E.C. Dickey, H. Guo, J. Guo, C.A. Randall // *Journal of Materials Research*. – 2017. – Vol. 32. – N 17. – P. 3205–3218.

21. Ahmetoğlu, Ç.V. Cold sintering of ceramics and glasses: A review / Ç.V. Ahmetoğlu, L. Karacasulu // *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. – 2020.
22. Heidary, D.S.B. Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes / D.S.B. Heidary, M. Lanagan, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. – N 4. P. 1018–1029.
23. Funahashi, S. Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics / S. Funahashi, J. Guo, H. Guo, K.E. Wang, A.L. Baker, K. Shiratsuyu, C.A. Randall // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100. – N 2. – P. 546–553.
24. Induja, I.J. Microwave dielectric properties of mineral sillimanite obtained by conventional and cold sintering process / I.J. Induja, M.T. Sebastian // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37. – N 5. – P. 2143–2147.
25. Madhuri, R. Cold-sintered $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ microwave dielectrics for the design and fabrication of high-bandwidth antennas / R. Madhuri, A. Rajan, S. Ganesanpotti // *Materials Research Bulletin*. – 2023. – Vol. 158. – P. 112069.
26. Hong, W.B. Plastic deformation and effects of water in room-temperature cold sintering of NaCl microwave dielectric ceramics / W.B. Hong, L. Li, M. Cao, X.M. Chen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101. – N 9. – P. 4038–4043.
27. Guo, J. Cold sintered ceramic nanocomposites of 2D MXene and zinc oxide / J. Guo, B. Legum, B. Anasori, K. Wang, P. Lelyukh, Y. Gogotsi, C.A. Randall // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – N. 32. – P. 1801846.
28. Wang, D. Cold sintering and electrical characterization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics / D. Wang, H. Guo, C.S. Morandi, C.A. Randall, S. Trolier-McKinstry // *APL Materials*. – 2018. – Vol. 6. – N 1.
29. Liu, J.A. Preparation of high-density InGaZnO_4 target by the assistance of cold sintering / J.A. Liu, C.H. Li, J.J. Shan, J.M. Wu, R.F. Gui, Y.S. Shi // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2018. – Vol. 84. – P. 17–23.

30. Jiang, X. Preparation of high density ZnO ceramics by the Cold Sintering Process / X. Jiang, G. Zhu, H. Xu, L. Dong, J. Song, X. Zhang, A. Yu // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – N 14. – P. 17382–17386.
31. Guo, J. Semiconducting properties of cold sintered V₂O₅ ceramics and Co-sintered V₂O₅-PEDOT: PSS composites / J. Guo, H. Guo, D.S.B. Heidary, S. Funahashi, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37. – N 4. – P. 1529–1534.
32. Zhao, X. Cold sintering ZnO based varistor ceramics with controlled grain growth to realize superior breakdown electric field / X. Zhao, J. Liang, J. Sun, J. Guo, S. Dursun, K. Wang, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – N 1. – P. 430–435.
33. Kang S. Influence of surface coating on the microstructures and dielectric properties of BaTiO₃ ceramic via a cold sintering process / S. Kang, H. Guo, J. Wang, X. Zhong, B. Li // *RSC advances*. – 2020. – Vol. 10. – N 51. – P. 30870–30879.
34. Tsuji, K. Single step densification of high permittivity BaTiO₃ ceramics at 300 °C / K. Tsuji, A. Ndayishimiye, S. Lowum, R. Floyd, K. Wang, M. Wetherington, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – N 4. – P. 1280–1284.
35. Fele, G. Flash sintering of yttria-stabilized zirconia/graphene nano-platelets composite / G. Fele, M. Biesuz, P. Bettotti, R. Moreno, V.M. Sglavo // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – N 14. – P. 23266–23270.
36. Guo, J. Semiconducting properties of cold sintered V₂O₅ ceramics and Co-sintered V₂O₅-PEDOT: PSS composites / J. Guo, H. Guo, D.S.B. Heidary, S. Funahashi, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37. – N 4. – P. 1529–1534.
37. Berbano, S. S. Cold sintering process of Li_{1.5}Al₁₀Ge_{1.5}(PO₄)₃ solid electrolyte // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100. – N 5. – P. 2123–2135.

38. Guo, H. Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO₂-based ceramics / H. Guo, T.J. Bayer, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall // *Scripta Materialia*. – 2017. – Vol. 136. – P. 141–148.
39. Jabr A. et al. Scaling up the cold sintering process of ceramics / A. Jabr, H.N. Jones, A.P. Argüelles, S. Trolrier-McKinstry, C. Randall, R. Bermejo // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – Vol. 43. – № 12. – P. 5319–5329.
40. Dursun, S. A route towards fabrication of functional ceramic/polymer nanocomposite devices using the cold sintering process / S. Dursun, K. Tsuji, S.H. Bang, A. Ndayishimiye, C.A. Randall // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2020. – Vol. 2. – № 7. – P. 1917–1924.
41. Bang, S.H. Toward a size scale-up cold sintering process at reduced uniaxial pressure / S.H. Bang, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, S. Dursun, J.H. Seo, S. Otieno, C.A. Randall // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 103. – № 4. – P. 2322–2327.
42. Ndayishimiye, A. Reassessing cold sintering in the framework of pressure solution theory / A. Ndayishimiye, S.H. Bang, C.J. Spiers, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – Vol. 43. – № 1. – P. 1–13.
43. Wang, D. Cold sintering of microwave dielectric ceramics and devices / D. Wang, L. Li, J. Jiang, Z. Lu, G. Wang, K. Song, I.M. Reaney // *Journal of Materials Research*. – 2021. – Vol. 36. – P. 333–349.
44. Ndayishimiye, A. Roadmap for densification in cold sintering: Chemical pathways / A. Ndayishimiye, M.Y. Sengul, T. Sada, S. Dursun, S.H. Bang, Z.A. Grady, C.A. Randall // *Open Ceramics*. – 2020. – Vol. 2. – P. 100019.
45. Мелихов, И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И.В. Мелихов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 309 с.
46. Петропавловская, В.Б. Формирование структуры и свойств в конденсационных системах безобжиговых строительных гипсовых композиций: автореф. дис. ...докт. техн. наук: 05.16.09 / Петропавловская Виктория Борисовна. – Тверь., 2021. – 33 с.

47. Richardson, J.J. Controlling low temperature aqueous synthesis of ZnO. 1. Thermodynamic analysis / J.J. Richardson, F.F. Lange // *Crystal Growth and Design*. – 2009. – Vol. 9. – № 6. – P. 2570–2575.
48. Bénézech, P. The solubility of zinc oxide in 0.03 m NaTr as a function of temperature, with in situ pH measurement/ P. Bénézech, D.A. Palmer, D.J. Wesolowski // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 1999. – Vol. 63. – № 10. – P. 1571–1586.
49. Wang, Q. Experimental investigation of barium hydroxide octahydrate as latent heat storage materials / Q. Wang, J. Wang, Y. Chen, C.Y. Zhao // *Solar Energy*. – 2019. – Vol. 177. – P. 99–107.
50. Ropp, R.C. *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*. – Newnes, 2012.
51. Cheng, S. L. Growth kinetics and wettability conversion of vertically-aligned ZnO nanowires synthesized by a hydrothermal method / S.L. Cheng, J.H. Syu, S.Y. Liao, C.F. Lin, P.Y. Yeh // *RSC advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 83. – P. 67752–67758.
52. Liu, S. Morphology control by pulsed laser in chemical deposition illustrated in ZnO crystal growth / S. Liu, C.R. Liu // *Crystal Growth & Design*. – 2019. – Vol. 19. – № 5. – P. 2912–2918.
53. Viswanatha, R. Growth mechanism of nanocrystals in solution: ZnO, a case study / R. Viswanatha, P.K. Santra, C. Dasgupta, D.D. Sarma // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 98. – № 25. – P. 255501.
54. Bouhssira, N. Isothermal crystallization kinetic of ZnO thin films / N. Bouhssira, M.S. Aida, A. Mosbah, J. Cellier // *Journal of crystal growth*. – 2010. – Vol. 312. – № 22. – P. 3282–3286.
55. Ingham, B. Grain growth kinetics of ZnO: Al nanocrystalline powders during calcination from sol–gels / B. Ingham, R. Linklater, T. Kemmitt // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – № 43. – P. 21034–21040.
56. Funahashi, S. Cold sintering and co-firing of a multilayer device with thermoelectric materials / S. Funahashi, H. Guo, J. Guo, A.L. Baker, K. Wang, K. Shiratsuyu, C.A. Randall // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100. – № 8. – P. 3488–3496.

57. Floyd, Jr R.D. Cold sintering zinc oxide with a crystalline zinc acetate dihydrate mass transport phase / Jr R.D. Floyd, S. Lowum, J.P. Maria // *Journal of Materials Science*. – 2020. – Vol. 55. – N 31. – P. 15117–15129.
58. Sengul, M.Y. Water-mediated surface diffusion mechanism enables the cold sintering process: a combined computational and experimental study / M.Y. Sengul, J. Guo, C.A. Randall, A.C. van Duin // *Angewandte Chemie*. – 2019. – Vol. 131. – N 36. – P. 12550–12554.
59. Kozerzhets, I.V. Recrystallization of nanosized boehmite in an aqueous medium / I.V. Kozerzhets, G.P. Panasyuk, E. A. Semenov, V.V. Avdeeva, M.N. Danchevskaya, N.P. Simonenko, Y.D. Ivakin // *Powder Technology*. – 2023. – Vol. 413. – P. 118030.
60. Ivakin, Y.D. Recrystallization of fine-crystalline barium titanate in low-density water medium / Y.D. Ivakin, M.N. Danchevskaya, A.A. Kholodkova, G.P. Muravieva, V.V. Rybalchenko // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2020. – Vol. 159. – P. 104771.
61. Ivakin, Y.D. Recrystallization of Zinc Oxide in a Sub-and Supercritical Water Medium / Y.D. Ivakin, M.N. Danchevskaya, G. P. Muravieva // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2019. – Vol. 13. – P. 1189–1200.
62. Bangm, S.H. Anisothermal densification kinetics of the cold sintering process below 150 °C / S.H. Bang, A. Ndayishimiye, C.A. Randall // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – Vol. 8. – N 17. – P. 5668–5672.
63. Yu, T. Current understanding and applications of the cold sintering process / T. Yu, J. Cheng, L. Li, B. Sun, X. Bao, H. Zhang // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 13. – P. 654–664.
64. Kang, X. Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature / X. Kang, R. Floyd, S. Lowum, M. Cabral, E. Dickey, J.P. Maria // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 102. – N 8. – P. 4459–4469.
65. Bordia, R.K. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology / R.K. Bordia, S.J. L. Kang, E. A. Olevsky // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100. – N 6. – P. 2314–2352.

66. Ndayishimiye, A. Hydrothermal sintering for densification of silica. Evidence for the role of water / A. Ndayishimiye, A. Largeteau, S. Mornet, M. Duttine, M.A. Dourges, D. Denux, G. Goglio // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. – N 4. – P. 1860–1870.
67. Ndayishimiye, A. Low temperature hydrothermal sintering process for the quasi-complete densification of nanometric α -quartz / A. Ndayishimiye, A. Largeteau, M. Prakasam, S. Pechev, M.A. Dourges, G. Goglio // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 145. – P. 118–121.
68. Guo, H. Cold sintering process: a novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics / H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 99. – N. 11. – P. 3489–3507.
69. Roy, T.K. Sintering studies of nano-crystalline zinc oxide / T.K. Roy, D. Bhowmick, D. Sanyal, A. Chakrabarti // *Ceramics International*. – 2008. – Vol. 34. – N. 1. – P. 81–87.
70. Gupta, T.K. Application of zinc oxide varistors / T.K. Gupta // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 73. – N 7. – P. 1817–1840.
71. Andrews, J. Advances in cold sintering: improving energy consumption and unlocking new potential in component manufacturing / J. Andrews, D. Button, I.M. Reaney // *Johnson Matthey Technology Review*. – 2020. – Vol. 64. – N 2. – P. 219–232.
72. Dargatz, B. FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide—Part I: Enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water / B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, P. Jakes, A. Besmehn, L. Schade, O. Guillon // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36. – N 5. – P. 1207–1220.
73. Смирнов, А.В. Холодное спекание в присутствии водной среды: механизм и прикладные аспекты. Обзор часть 2 / А.В. Смирнов, Ю.Д. Ивакин, В.П. Тарасовский, В.В. Рыбальченко, А.А. Васин, А.А. Холодкова, В.В. Столяров // *Станкоинструмент*. – 2021. – N 2. – С. 58–71.

74. Dargatz, B. Anomalous coarsening of nanocrystalline zinc oxide particles in humid air / B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, O. Guillon // *Journal of crystal growth*. – 2015. – Vol. 419. – P. 69–78.
75. Serrano, A. Cold sintering process of ZnO ceramics: effect of the nanoparticle/microparticle ratio / A. Serrano, O. Caballero-Calero, M.Á. García, S. Lazić, N. Carmona, G.R. Castro, J.F. Fernández // *Journal of the european ceramic society*. – 2020. – Vol. 40. – N 15. – P. 5535-5542.
76. Nur, K. Influence of powder characteristics on cold sintering of nano-sized ZnO with density above 99 % / K. Nur, T.P. Mishra, J.G.P. da Silva, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, O. Guillon // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – T. 41. – N 4. – C. 2648–2662.
77. Nur, K. Influence of powder characteristics on cold sintering of nano-sized ZnO with density above 99% / K. Nur, T.P. Mishra, J. G. P. da Silva, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, O. Guillon // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – N 4. – P. 2648–2662.
78. Guo, H. Cold sintering process for 8 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics / H. Guo, T.J. Bayer, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37. – N 5. – P. 2303–2308.
79. Leng, H. Cold sintering and ionic conductivities of Na_{3.256}Mg_{0.128}Zr_{1.872}Si₂PO₁₂ solid electrolytes / H. Leng, J. Huang, J. Nie, J. Luo // *Journal of power sources*. – 2018. – Vol. 391. – P. 170–179.
80. Jing, Y. Remarkably improved electrical conductivity of ZnO ceramics by cold sintering and post-heat-treatment / Y. Jing, N. Luo, S. Wu, K. Han, X. Wang, L. Miao, Y. Wei // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – N 16. – P. 20570–20574.
81. Zheng, J. A novel two-step cold sintering process to fabricate dense ZnO nanocrystalline ceramics / J. Zheng, M. Deng, Y. Shi, Z. Huang, H. Wang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2024. – Vol. 44. – N 4. – P. 2182–2188.
82. Maier, R.A. In situ observation of the multistep process of cold sintering / R.A. Maier // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2024.

83. Lowum, S. Mechanical strength of cold-sintered zinc oxide under biaxial bending / S. Lowum, R. Floyd, R. Bermejo, J.P. Maria // *Journal of materials science*. – 2019. – Vol. 54. – № 6. – P. 4518–4522.
84. Börger, A. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc / A. Börger, P. Supancic, R. Danzer // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 22. – № 9–10. – P. 1425–1436.
85. Gao, J. Direct cold sintering of translucent gamma- Al_2O_3 ceramics / J. Gao, Q. Ding, P. Yan, Y. Liu, Y. Hu, Y. Ren, W. Jiang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2024. – Vol. 44. – N 6. – P. 4225–4231.
86. Yamaguchi, K. Effect of phase transformation in cold sintering of aluminum hydroxide / K. Yamaguchi, S. Hashimoto // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2024. – Vol. 44. – N 5. – P. 2754–2761.
87. Liu J. Enhanced microwave dielectric properties of Al_2O_3 ceramics via a cold sintering assisted two-step sintering route / J. Liu, B. Liu, K.X. Song // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2024. – Vol. 35. – N 11. – P. 1–8.
88. Tsuji, K. Single step densification of high permittivity BaTiO_3 ceramics at 300 °C / K. Tsuji, A. Ndayishimiye, S. Lowum, R. Floyd, K. Wang, M. Wetherington, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – N 4. – P. 1280–1284.
89. Yoon, D.H. Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications—part II: comparison of the properties / D.H. Yoon, B.I. Lee // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 24. – N 5. – P. 753–761.
90. Trzepiecinski, T. Characterization of mechanical properties of barium titanate ceramics with different grain sizes / T. Trzepiecinski, M. Gromada // *Materials Science-Poland*. – 2018. – Vol. 36. – N. 1. – P. 151–156.
91. Zhang, Y. High performance BaTiO_3 -based BME-MLCC nanopowder prepared by aqueous chemical coating method / Y. Zhang, X. Wang, J.Y. Kim, Z. Tian, J. Fang, K.H. Hur, L. Li // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95. – N 5. – P. 1628–1633.

92. Boonlakhorn, J. Very high-performance dielectric properties of $\text{Ca}_{1-3x/2}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics / J. Boonlakhorn, P. Thongbai, B. Putasaeng, T. Yamwong, S. Maensiri // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – Vol. 612. – P. 103–109.
93. Jiao, T.J. High tunability and low loss via establishing an internal electric field in $\text{LiFe}_5\text{O}_8/\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ composite films using chemical solution deposition method / T. Jiao, C. You, N. Tian, L. Ma, Z. Duan, F. Yan, G. Zhao // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 590. – P. 153112.
94. Lin, H. Origin of high dielectric performance in fine grain-sized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ materials / H. Lin, W. Xu, H. Zhang, C. Chen, Y. Zhou, Z. Yi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – N 5. – P. 1957–1966.
95. George, C.N. Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate synthesized through a modified combustion process / C.N. George, J.K. Thomas, H.P. Kumar, M.K. Suresh, V.R. Kumar, P.R.S. Warier, J. Koshy // *Materials characterization*. – 2009. – Vol. 60. – N 4. – P. 322–326.
96. Kim, H.T. Sintering of nanocrystalline BaTiO_3 / H.T. Kim, Y.H. Han // *Ceramics International*. – 2004. – Vol. 30. – N 7. – P. 1719–1723.
97. Takeuchi, T. Preparation of dense BaTiO_3 ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering / T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Suyama // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82. – N 4. – P. 939–943.
98. Takahashi, H. Lead-free barium titanate ceramics with large piezoelectric constant fabricated by microwave sintering / H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, K. Matsuta, J. Qiu, S. Tsurekawa // *Japanese journal of applied physics*. – 2005. – Vol. 45. – N. 1L. – P. L30.
99. Radhakrishnan, J. Cold sintering behaviors of barium titanates: Recent progress and impact on microstructure, densification and dielectric-ferroelectric response / J. Radhakrishnan, S. Subramani, J.L. Ocaña // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2024. – Vol. 502. – P. 215621.
100. Guo, N. One-step synthesis and densification of BaTiO_3 by reactive cold sintering / N. Guo, H.Z. Shen, P. Shen // *Scripta Materialia*. – 2022. – Vol. 213. – P. 114628.

101. Ma, J.P. Microstructure, dielectric, and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics prepared via cold sintering / J. P. Ma, X.M. Chen, W.Q. Ouyang, J. Wang, H. Li, J.L. Fang // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – N 4. – P. 4436–4441.
102. Sada, T. High permittivity BaTiO₃ and BaTiO₃-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)₂·8H₂O / T. Sada, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, Z. Fan, Y. Fujioka, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – N. 1. – P. 409-417.
103. Smirnov, A.V. The Cold Sintering Process of ZnO and BaTiO₃ ceramics under the electric current influence / A.V. Smirnov, Y.D. Ivakin, M.V. Kornushin, V.V. Stolyarov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 1967. – N 1. – P. 012020.
104. Sada, T. Surface modification of BaTiO₃ with catechol surfactant and effects on cold sintering / T. Sada, A. Ndayishimiye, Z. Fan, Y. Fujioka, C.A. Randall // *Journal of Applied Physics*. – 2021. – Vol. 129. – N 18.
105. Sada, T. Highly Reliable BaTiO₃-Polyphenylene Oxide Nanocomposite Dielectrics via Cold Sintering / T. Sada, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, Z. Fan, Y. Fujioka, C.A. Randall // *Advanced Materials Interfaces*. – 2021. – Vol. 8. – N 18. – P. 2100963.
106. Coutinho, L. Cold sintering and electric characterization of ZnO-BaTiO₃ composites / L. Coutinho, R.G. Aredes, E. Antonelli // *Cerâmica*. – 2021. – Vol. 67. – P. 105–110.
107. Sada, T. Enhanced high permittivity BaTiO₃-polymer nanocomposites from the cold sintering process / T. Sada, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, Z. Fan, Y. Fujioka, C.A. Randall // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – Vol. 128. – N 8.
108. Okazaki, T. BaTiO₃-based composites provide new opportunities enabled by the cold sintering process / T. Okazaki, T. Sada, K. Tsuji, Y. Fujioka, C.A. Randall // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2023. – Vol. 62. – N SM. – P. SM1030.
109. Guo, H. Hydrothermal-assisted cold sintering process: a new guidance for low-temperature ceramic sintering / H. Guo, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall // *ACS applied materials & interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – N 32. – P. 20909–20915.

110. Boston, R. Reactive intermediate phase cold sintering in strontium titanate / R. Boston, J. Guo, S. Funahashi, A.L. Baker, I.M. Reaney, C.A. Randall // *RSC advances*. – 2018. – Vol. 8. – N 36. – P. 20372–20378.
111. Sada, T. In situ doping of BaTiO₃ and visualization of pressure solution in flux-assisted cold sintering / T. Sada, Z. Fan, A. Ndayishimiye, K. Tsuji, S.H. Bang, Y. Fujioka, C.A. Randall // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 104. – N 1. – P. 96–104.
112. Berbecaru, C. Ceramic materials Ba_(1-x)Sr_xTiO₃ for electronics—Synthesis and characterization / C. Berbecaru, H.V. Alexandru, C. Porosnicu, A. Velea, A. Ioachim, L. Nedelcu, M. Toacsan // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – N 22. – P. 8210–8214.
113. Induja, I.J., Sebastian M. T. Microwave dielectric properties of cold sintered Al₂O₃-NaCl composite / I.J. Induja, M.T. Sebastian // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 211. – P. 55–57.
114. Roeder, R.K. Stoichiometry control and phase selection in hydrothermally derived Ba_xSr_{1-x}TiO₃ powders / R.K. Roeder, E.B. Slamovich // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82. – N 7. – P. 1665–1675.
115. Yeh, J.W. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, S.Y. Chang // *Advanced engineering materials*. – 2004. – Vol. 6. – N 5. – P. 299–303.
116. George, E.P. High-entropy alloys / E.P. George, D. Raabe, R.O. Ritchie // *Nature reviews materials*. – 2019. – Vol. 4. – N. 8. – P. 515–534.
117. Takeuchi, I. Identification of novel compositions of ferromagnetic shape-memory alloys using composition spreads / I. Takeuchi, O.O. Famodu, J.C. Read, M.A. Aronova, K.S. Chang, C. Craciunescu, A. Orozco // *Nature materials*. – 2003. – Vol. 2. – N 3. – P. 180–184.
118. Rost, C.M. Entropy-stabilized oxides. *Nat Commun* 6: 8485. – 2015.
119. Gild, J. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics / J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M.C. Quinn, J. Luo // *Scientific reports*. – 2016. – Vol. 6. – N 1. – P. 1–10.

120. Sarker, P. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors / P. Sarker, T. Harrington, C. Toher, C. Oses, M. Samiee, J.P. Maria, S. Curtarolo // *Nature communications*. – 2018. – Vol. 9. – N 1. – P. 1–10.
121. Castle, E. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides / E. Castle, T. Csanádi, S. Grasso, J. Dusza, M. Reece // *Scientific reports*. – 2018. – Vol. 8. – N 1. – P. 1–12.
122. Yan, X. $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{C}$ high-entropy ceramics with low thermal conductivity / X. Yan, L. Constantin, Y. Lu, J.F. Silvain, M. Nastasi, B. Cui // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101, N 10. P. 4486–4491.
123. Jin, T. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy / T. Jin, X. Sang, R.R. Unocic, R.T. Kinch, X. Liu, J. Hu, S. Dai, // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – N 23. – P. 1707512.
124. Zhang, R.Z. Data-driven design of ecofriendly thermoelectric high-entropy sulfides / R.Z. Zhang, F. Gucci, H. Zhu, K. Chen, M.J. Reece // *Inorganic chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – N 20. – P. 13027–13033.
125. Gild, J.A. High-entropy silicide: $(\text{Mo}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{Si}_2$ / J. Gild, J. Braun, K. Kaufmann, E. Marin, T. Harrington, P. Hopkins, J. Luo // *Journal of Materiomics*. – 2019. – Vol. 5. – N 3. – P. 337–343.
126. Qin, Y. A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering / Y. Qin, J.X. Liu, F. Li, X. Wei, H. Wu, G.J. Zhang // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2019. – Vol. 8. – N 1. P. 13.
127. Oses, C. High-entropy ceramics / C. Oses, C. Toher, S. Curtarolo // *Nature Reviews Materials*. – 2020. – Vol. 5. – N 4. – P. 295–309.
128. Senkov, O.N. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases / O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward // *Nature communications*. – 2015. – Vol. 6. – N. 1. – P. 1–10.
129. Tsai, M.H. High-entropy alloys: a critical review / M.H. Tsai, J.W. Yeh // *Materials Research Letters*. – 2014. – Vol. 2. – N 3. – P. 107–123.

130. Miracle D.B. High-entropy alloys: A current evaluation of founding ideas and core effects and exploring “nonlinear alloys” / D.B. Miracle // *Jom.* – 2017. – Vol. 69. – N 11. – P. 2130–2136.
131. George, E.P. High-entropy alloys / E.P. George, D. Raabe, R.O. Ritchie // *Nature Reviews Materials.* – 2019. – Vol. 4. – N 8. – P. 515–534.
132. Miracle, D.B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D.B. Miracle, O.N. Senkov // *Acta Materialia.* – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511.
133. Sarkar, A. Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides / A. Sarkar, R. Djenadic, D. Wang, C. Hein, R. Kautenburger, O. Clemens, H. Hahn // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2018. – Vol. 38. – N 5. – P. 2318–2327.
134. Dong, Y. High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites / Y. Dong, K. Ren, Y. Lu, Q. Wang, J. Liu, Y. Wang // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2019. – Vol. 39. – N 7. – P. 2574–2579.
135. Ren, X. Equiatomic quaternary $(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})_2SiO_5$ silicate: A perspective multifunctional thermal and environmental barrier coating material / X. Ren, Z. Tian, J. Zhang, J. Wang // *Scripta Materialia.* – 2019. – Vol. 168. – P. 47–50.
136. Chen, J. Stability and compressibility of cation-doped high-entropy oxide $MgCoNiCuZnO_5$ / J. Chen, W. Liu, J. Liu, X. Zhang, M. Yuan, Y. Zhao, Z. Yin // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2019. – Vol. 123. – N 29. – P. 17735–17744.
137. Zhao, Z. $(TiZrHf)P_2O_7$: An equimolar multicomponent or high entropy ceramic with good thermal stability and low thermal conductivity / Z. Zhao, H. Xiang, F.Z. Dai, Z. Peng, Y. Zhou // *Journal of Materials Science & Technology.* – 2019. – Vol. 35. – N 10. – P. 2227–2231.
138. Akrami, S. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications / S. Akrami, P. Edalati, M. Fuji, K. Edalati // *Materials Science and Engineering: R: Reports.* – 2021. – Vol. 146. – P. 100644.
139. Chen, H. High porosity and low thermal conductivity high entropy $(Zr_{0,2}Hf_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})C$ / H. Chen, H. Xiang, F.Z. Dai, J. Liu, Y. Lei, J. Zhang, Y. Zhou // *Journal of Materials Science & Technology.* – 2019. – Vol. 35. – N 8. – P. 1700–1705.

140. Miracle, D.B. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications / D.B. Miracle, J.D. Miller, O.N. Senkov, C. Woodward, M.D. Uchic, J. Tiley // *Entropy*. – 2014. – Vol. 16. – N 1. – P. 494–525.

141. Yeh, J.W. High-entropy alloys—a new era of exploitation / J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen // *Materials science forum*. – Trans Tech Publications Ltd, 2007. – Vol. 560. – P. 1–9.

142. Sarkar, A. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy / A. Sarkar, B. Breitung, H. Hahn // *Scripta Materialia*. – 2020. – Vol. 187. – P. 43–48.

143. Lai, C.H. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings / C.H. Lai, S.J. Lin, J.W. Yeh, S.Y. Chang // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201, N 6. P. 3275–3280.

144. Harrington, T.J. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides / T.J. Harrington, J. Gild, P. Sarker, C. Toher, C.M. Rost, O.F. Dippo, K.S. Vecchio // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 166. – P. 271–280.

145. Dąbrowa, J. Synthesis and microstructure of the (Co, Cr, Fe, Mn, Ni)₃O₄ high entropy oxide characterized by spinel structure / J. Dąbrowa, M. Stygar, A. Mikuła, A. Knapik, K. Mroczka, W. Tejchman, M. Martin // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 216. – P. 32–36.

146. Mao, A. Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)₃O₄ high-entropy oxide nanocrystalline powder / A. Mao, F. Quan, H.Z. Xiang, Z.G. Zhang, K. Kuramoto, A.L. Xia // *Journal of Molecular Structure*. – 2019. – Vol. 1194. – P. 11–18.

147. Mao, A. A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties / A. Mao, H.Z. Xiang, Z.G. Zhang, K. Kuramoto, H. Zhang, Y. Jia // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 497. – P. 165884.

148. Witte, R. High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites / R. Witte, A. Sarkar, R. Kruk, B. Eggert, R.A. Brand, H. Wende, H. Hahn // *Physical Review Materials*. – 2019. – Vol. 3. – N 3. – P. 034406.

149. Jimenez-Segura, M.P. Long-range magnetic ordering in rocksalt-type high-entropy oxides / M.P. Jimenez-Segura, T. Takayama, D. Bérardan, A. Hoser, M. Reehuis, H. Takagi, N. Dragoë // *Applied Physics Letters*. – 2019. – Vol. 114. – N 12.
150. Bérardan, D. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides / D. Bérardan, S. Franger, A.K. Meena, N. Dragoë // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4. – N 24. – P. 9536–9541.
151. Sarkar, A. High entropy oxides for reversible energy storage / A. Sarkar, L. Velasco, D.I. Wang, Q. Wang, G. Talasila, L. de Biasi, B. Breitung // *Nature communications*. – 2018. – Vol. 9. – N 1. – P. 1–9.
152. Zheng, Y. A high-entropy metal oxide as chemical anchor of polysulfide for lithium-sulfur batteries / Y. Zheng, Y. Yi, M. Fan, H. Liu, X. Li, R. Zhang, Z.A. Qiao // *Energy Storage Materials*. – 2019. – Vol. 23. – P. 678–683.
153. Qiu, N. A high entropy oxide ($\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$) with superior lithium storage performance / N. Qiu, H. Chen, Z. Yang, S. Sun, Y. Wang, Y. Cui // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 777. – P. 767–774.
154. Braun, J.L. Charge-induced disorder controls the thermal conductivity of entropy-stabilized oxides / J.L. Braun, C.M. Rost, M. Lim, A. Giri, D.H. Olson, G.N. Kotsonis, P.E. Hopkins // *Advanced materials*. – 2018. – Vol. 30. – N 51. – P. 1805004.
155. Zhang, R.Z. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties / R.Z. Zhang, M.J. Reece // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – МЦД. 7. – N 39. – P. 22148–22162.
156. Djenadic, R. Multicomponent equiatomic rare earth oxides / R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens, C. Loho, M. Botros, V.S. Chakravadhanula, H. Hahn // *Materials Research Letters*. – 2017. – Vol. 5. – N 2. – P. 102–109.
157. Dai, S. Fabrication and magnetic property of novel $(\text{Co,Zn,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$ high-entropy spinel oxide / S. Dai, M. Li, X. Wang, H. Zhu, Y. Zhao, Z. Wu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – Vol. 536. – P. 168123.
158. Xu, H. New evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders / H. Xu, L. Gao // *Materials Letters*. – 2002. – Vol. 57. – № 2. – P. 490–494.

159. Qi, L. Short-range dissolution–precipitation crystallization of hydrothermal barium titanate / L. Qi, B.I. Lee, P. Badheka, D.H. Yoon, W.D. Samuels, G.J. Exarhos // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 24. – № 13. – P. 3553–3557.
160. Ivakin, Y.D. Induced formation of corundum crystals in supercritical water fluid / Y.D. Ivakin, M.N. Danchevskaya, G.P. Muravieva // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. – Vol. 9. – P. 1082–1094.
161. Bagwell, R.B. Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3 / R.B. Bagwell, G.L. Messing // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82. – N 4. – P. 825–832.
162. Kholodkova, A.A. Solid state synthesis of barium titanate in air and in supercritical water: Properties of powder and ceramics / A.A. Kholodkova, M.N. Danchevskaya, Y.D. Ivakin, A.D. Smirnov, S.G. Ponomarev, A.S. Fionov, V.V. Kolesov // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – N 17. – P. 23050–23060.
163. Cunha-Duncan, F.N. Synthesis of magnesium aluminate spinels from bauxites and magnesias / F.N. Cunha-Duncan, R.C. Bradt // *Journal of the American ceramic society*. – 2002. – Vol. 85. – N 12. – P. 2995–3003.
164. Yang, L. Solid-phase synthesis of MgAl_2O_4 powder in reducing atmosphere: Effects of alumina sources and addition of carbon black / L. Yang, G. Xiao, D. Ding, P. Li, L. Lv, S. Yang // *Materials Research Express*. – 2019. – Vol. 6. – N 4. – P. 045007.
165. Kayani, Z.N. Effect of calcination temperature on the properties of ZnO nanoparticles / Z.N. Kayani, F. Saleemi, I. Batool // *Applied Physics A*. – 2015. – Vol. 119. – P. 713–720.
166. Lazarev, V.B. New ecologically pure technologies of fine-crystalline materials / V.B. Lazarev, G.P. Panasyuk, I.L. Voroshilov, G. P. Boudova, M.N. Danchevskaya, S.N. Torbin, Y.D. Ivakin // *Industrial & engineering chemistry research*. – 1996. – Vol. 35. – N 10. – P. 3721–3725.
167. Danchevskaya, M.N. Synthesis and investigation of crystalline modifications of silicon dioxide / M.N. Danchevskaya, S.N. Torbin, G.P. Muravieva, O.G. Ovchinnikova, Y.D. Ivakin // *Reactivity of Solids*. – 1988. – Vol. 5. – N 4. – P. 293–303.

168. Danchevskaya, M.N. Scientific basis of technology of fine-crystalline quartz and corundum / M.N. Danchevskaya, Y.D. Ivakin, S.N. Torbin, G.P. Panasyuk, V.N. Belan, I.L. Voroshilov // *International Journal of High Pressure Research*. – 2001. – Vol. 20. – N 1-6. – P. 229–239.

169. Холодкова, А.А. Особенности формирования кристаллической структуры титаната бария в среде до- и сверхкритического водного флюида и свойства керамики на его основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Холодкова Анастасия Андреевна. – Москва., 2017. – 29 с.

170. Ивакин Ю.Д. Определение распределения по размерам кристаллов мелкокристаллических оксидов методом анализа электронно-микроскопических изображений //URL: http://istina.msu.ru/media/courses/courseteaching/82e/1c8/22276967/Zadacha_. – 2016

171. Danchevskaya, M.N.; Ivakin Yu., D.; Muravieva, G.P. Synthetic Magnesium Spinel—Raw Material for Optical Ceramics. In *Proceedings of the 14th European Meeting on Supercritical Fluids, Marseille, France, 18–21 May 2014*.

172. Соломон, Л.Р., Александров А. А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. – Энергия, 1975.

173. Siegrist, T. Crystallographica—a software toolkit for crystallography / T. Siegrist // *Journal of Applied Crystallography*. – 1997. – Vol. 30. – N. 3. – P. 418–419.

174. Gates-Rector, S. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database / S. Gates-Rector, T. Blanton // *Powder Diffr.* – 2019. – Vol. 34, – N 4. – P. 352–360.

175. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodríguez-Carvajal // *Physica B: Condensed Matter*. – 1993. – Vol. 192. – N 1-2. – P. 55–69.

176. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of applied Crystallography*. – 1969. – Vol. 2. – N 2. – P. 65–71.

177. Suchanek, W.L. Hydrothermal synthesis of alpha alumina (α -Al₂O₃) powders: study of the processing variables and growth mechanisms / W.L. Suchanek // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Т. 93. – N 2. – P. 399–412.

178. Маряшкин, А.В. Корунд, синтезированный и легированный церием в сверхкритическом водном флюиде / А.В. Маряшкин, Ю.Д. Ивакин, М.Н. Данчевская, Г.П. Муравьева, М.Н. Кирикова // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 2011. – Т. 52. – N 5. – С. 352–362.

179. Zhu, J. Modified dip-coating method for preparation of pinhole-free ceramic membranes / J. Zhu, Y. Fan, N. Xu // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 367. – N 1-2. – P. 14–20.

180. Ha, J.H. Preparation processes and characterizations of alumina-coated alumina support layers and alumina-coated natural material-based support layers for microfiltration / J.H. Ha, S.Z.A. Bukhari, J. Lee, I.H. Song, C. Park // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – N 12. – P. 13796–13804.

181. Naseer, D. Preparation of Al₂O₃ multichannel cylindrical-tube-type microfiltration membrane with surface modification / D. Naseer, J.H. Ha, J. Lee, I.H. Song // *Applied Sciences*. – 2022. – Vol. 12. – N 16. – P. 7993.

182. Song, I.H. Effect of hydraulic pressure on alumina coating on pore characteristics of flat-sheet ceramic membrane / I.H. Song, B.S. Bae, J.H. Ha, J. Lee // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – N 13. – P. 10502–10507.

183. Feng, J. Co-sintering synthesis of tubular bilayer α -alumina membrane / J. Feng, Y. Fan, H. Qi, N. Xu // *Journal of membrane science*. – 2007. – Vol. 288. – N 1-2. – P. 20–27.

184. Ивакин, Ю.Д., Данчевская М. Н., Муравьева Г. П. Рекристаллизация оксида цинка в до-и сверхкритической водной среде / Ю.Д. Ивакин, М.Н. Данчевская, Г.П. Муравьева // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. – 2018. – Т. 13. – N 4. – С. 74–93.

185. Ivakin, Y.D. Cold sintering of ZnO ceramic in water medium: test demonstration / Y.D. Ivakin, A.V. Smirnov, V.P. Tarasovskii, V.V. Rybal'chenko,

A.A. Vasin, A. A. Kholodkova, M.N. Kormilitsin // *Glass and Ceramics*. – 2019. – Vol. 76. – P. 210–215.

186. Толкачева А.С. Технология керамики для материалов электронной промышленности: учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1 / А.С. Толкачева, И.А. Павлова. – Екатеринбург: Издательство Урал. ун-та, 2019. – 124 с

187. Wang, D. Low-temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation / D. Wang, Z. Liu, S. Du, Y. Zhang, H. Li, Z. Xiao, S. Wang // *Journal of materials chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – N 42. – P. 24211–24216.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
 «МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
 (МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХ)



ТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

Г.Х. Шарипзянова

2024 г

АКТ

12.09.2024 № 02/26

г. Москва

(место составления)

« (сербовая печать) »

О внедрении в учебный процесс университета результатов диссертационной работы «Структура и свойства оксидной керамики, изготовленной методом холодного спекания», выполненной аспирантом кафедры «Материаловедение» Корнюшиным Максимом Витальевичем.

Мы, нижеподписавшиеся начальник учебно-методического управления/директор департамента по образовательной политике, декан факультета машиностроения, заведующий кафедрой «Материаловедение» составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы по теме «Структура и свойства оксидной керамики, изготовленной методом холодного спекания» имеют теоретическое и практическое значение для учебного процесса и внедрены в учебный процесс Московского политехнического университета при обучении студентов направления подготовки: 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (дисциплина «Керамические материалы») в форме лекции по теме «Обжиг керамического полуфабриката».

Кафедра, внедрившая результаты: «Материаловедение».

Номер протокола и дата заседания кафедры, на котором рассмотрены результаты внедрения: протокол №1/26 от 27.08.2024.

Начало использования объекта внедрения: 11 апреля 2024 года.

Начальник учебно-методического
управления/директор
департамента по
образовательной политике


(личная подпись)

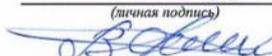
А.Б. Максимов

Декан факультета,
внедривший разработку


(личная подпись)

Е.В. Сафонов

Заведующий кафедрой


(личная подпись)

В.В. Овчинников

Составлен в 2-х экземплярах:

1-й экземпляр – факультет машиностроения

2-й экземпляр – кафедра «Материаловедение»

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Московский политехнический университет»

ЛАБОРАТОРНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на процесс изготовления методом холодного спекания керамики BaTiO_3 с
относительной диэлектрической проницаемостью не менее 2600 при комнатной
температуре и частоте приложенного электрического поля 1 кГц

1. Характеристика готового продукта

1.1. Наименование продукта

Пластина из керамики BaTiO_3 , изготовленная методом холодного спекания, с относительной диэлектрической проницаемостью не менее 2600 при комнатной температуре и частоте приложенного электрического поля 1 кГц.

1.2. Характеристики готового продукта

Химический состав: BaTiO_3 .

Кажущаяся плотность керамики, измеренная в соответствии с ГОСТ 2409–2014, не должна быть ниже $5,49 \text{ г/см}^3$. Средний размер зерен должен составлять $(0,27 \pm 0,16) \text{ мкм}$.

На пластине из керамики не должны присутствовать трещины, сколы, раковины, пятна, посторонние включения.

1.3. Описание продукта, его назначение и потребительские свойства

Пластина из керамики представляет собой диск бледно-желтого цвета диаметром 17 мм, толщиной от 1,8 до 2,0 мм без посторонних включений, видимых визуально или при помощи визуально-измерительных инструментов с кратностью увеличения не менее 8.

Пластина из керамики BaTiO_3 , изготовленная методом холодного спекания, предназначена для последующего изготовления конденсаторов. Керамическая пластина характеризуется кажущейся плотностью ($q_{\text{каж}}$) не менее $5,49 \text{ г/см}^3$, относительной диэлектрической проницаемостью (ϵ) не менее 2600 и тангенсом угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) не более 0,42, измеренными при частоте приложенного поля 1 кГц и температуре $(22 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$.

1.4. Требования к упаковке. Условия безопасности применения, хранения, транспортировки

Пластина из керамики BaTiO_3 , изготовленная методом холодного спекания, должна храниться в сухих, проветриваемых помещениях в плотно запаянном непрозрачном полиэтиленовом пакете без доступа влаги и воздуха. Транспортировать желательно в пластиковом контейнере или упаковке, исключающей возможность потери целостности пакета, разрушения пластины и попадания влаги. Перед применением пластину необходимо высушить до постоянства массы при температуре от 100 до 120 °С в течении 2–3 ч.

При работе с порошками использовать средства индивидуальной защиты: резиновые перчатки, халаты, фартуки.

2. Технологическая схема изготовления образца керамики BaTiO_3 методом холодного спекания

2.1. Общая схема технологического процесса

В технологической схеме производства используются следующие обозначения стадий:

- 1) «ВК» – входной контроль,
- 2) «ВР» – стадии вспомогательных работ,
- 3) «ТП» – стадии основного технологического процесса,
- 4) «ТК» – стадии технологического контроля,
- 5) «УМ» – стадии упаковки и маркировки продукции.

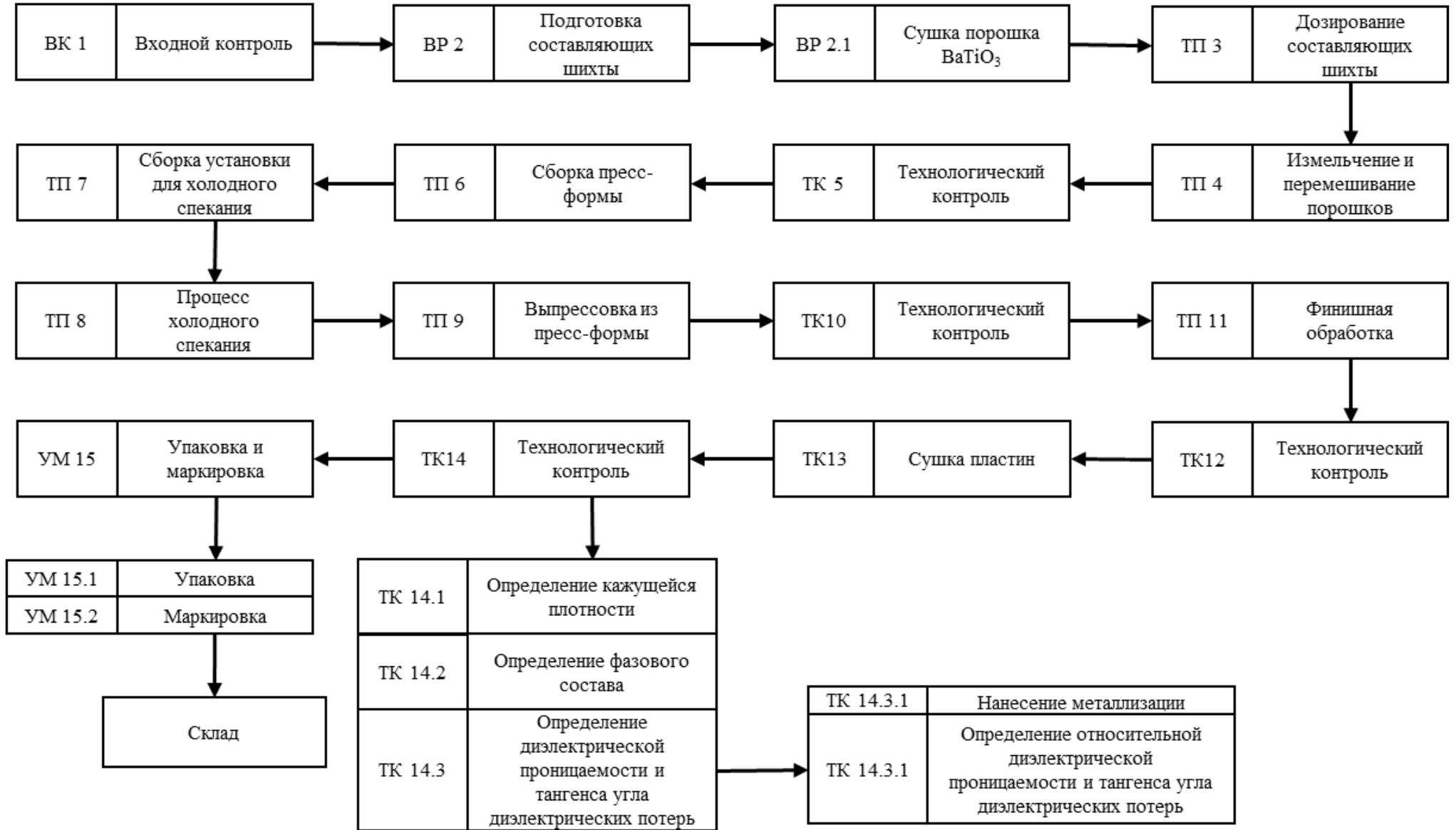


Рисунок Б.1 – Технологическая схема производства

2.2. Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования

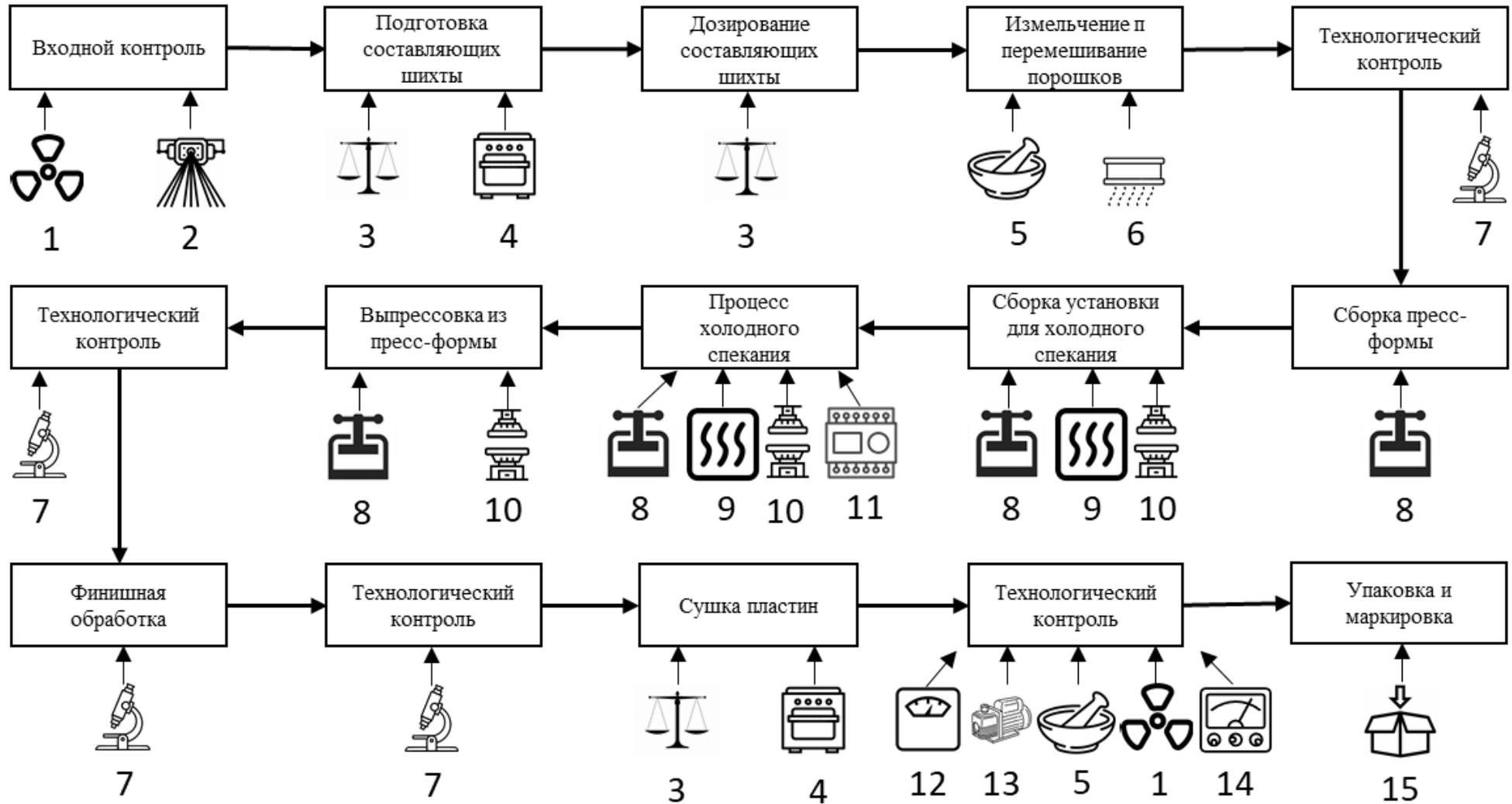


Рисунок Б.2 – Аппаратурная схема производства

Таблица Б.1 – Спецификация оборудования

Обозначение	Наименование	Количество единиц	Материал рабочей зоны, способ защиты	Техническая характеристика
1	Рентгеновский дифрактометр	1	-	Диапазон сканирования от 10° до 80° 2θ
2	Лазерный анализатор частиц	1	-	Диапазон размеров частиц 0,01–2000 мкм
3	Лабораторные весы AND	1	-	Погрешность взвешивания до 0,01 г
4	Шкаф сушильный SNOL 58/350	1	-	Температура нагрева до 300 °С
5	Ступка для измельчения	1	Агат	-
6	Сито протирачное	1	Материал – полиамид	Размер ячеек 150 мкм
7	Комплект визуально – измерительного контроля	1	-	ВИК Эксперт
8	Пресс-форма	1	Материал – штамповая сталь марки 3Х2В8Ф. Форма с двумя составными пуансонами диаметром 17 мм	Максимальное давление не менее 350 МПа
9	Кольцевой резистивный нагреватель	1	-	Максимальная рабочая температура не менее 500 °С
10	Пресс гидравлический	1	-	Максимальное усилие не менее 50 кН
11	ПИД-контролер Термодат-17Е6			Максимальное отклонение температуры не более 1 °С
12	Лабораторные весы AND	1	-	Погрешность взвешивания до 0,0001 г
13	Вакуумная установка	1	-	Обеспечение остаточного давления менее 2 кПа (15 мм рт. ст.)
14	Измеритель параметров RLC		LCR-78110G (GW Instek, Тайвань)	Диапазон частот от 20 Гц до 10 МГц
15	Упаковочная тара	1	Полиэтилен, полиуретан	-

3. Характеристика сырья, вспомогательных материалов и полупродуктов

Таблица Б.2 – Характеристика сырья, вспомогательных материалов и полупродуктов для синтеза

Наименование	Обозначение	Сорт или артикул	Показатели, обязательные для проверки	Примечание
Основное сырьё				
Титанат бария	BaTiO ₃	ЗАО «НПФ «Люминофор», Ставрополь, Россия), Марка ТБК-2, ТУ 20.59.59-057-48591565-2018	Содержание фракций частиц (перцентиль): d10 = 0,22 мкм d50 = 1,46 мкм d90 = 6,49 мкм Удельная поверхность 15800 см ² /г	Основное сырьё для изготовления керамики
Бария гидроксид 8-водная	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	ГОСТ 4107–78	-	Активирующая добавка
Вспомогательное сырьё и инструменты				
Выпарительная чашка	-	-	Материал – фарфор	Для высушивания порошка
Эксикатор	-	-	Материал – стекло	Для поддержания уровня влажности
Шпатель	-	-	Материал – резина	Для протирания порошка через сито
Ложки	-	-	Материал – пластик	Для дозирования порошков
Графитовая фольга	Графлекс	ТУ 23.99.14.130-001-75250588-2017	Материал – графит	Для предотвращения адгезии порошка к форме
Медные кольца	Cu	0	Диаметр 17 мм	Для герметизации пресс-формы
Алюминиевая фольга	Al	ГОСТ 618-2014	-	Для теплоизоляции
Муллитокремнеземистая вата	МКРР-130	ГОСТ 23619-79	Толщина 20–25 мм	Для теплоизоляции

Продолжение таблицы Б.2.

Наименование	Обозначение	Сорт или артикул	Показатели, обязательные для проверки	Примечание
Стальные пластины		40X18H9T	Толщина 5 мм	Подставка
Плоские камни	Габбро-диабаз	-	Максимальное рабочее давление не менее 220 МПа при 400 °С	Для теплоизоляции
Наждачная бумага	F360, F600, F1200	-	-	Для шлифования пластин
Кисточки	-	-	-	Для нанесения металлизации
Токопроводящая паста	MCN-DJ002 (Mechanic, Китай)	-	На основе серебра	Для нанесения металлизации

4. Изложение технологического процесса

ВК1 Входной контроль

Определение фазового состава порошка BaTiO_3 проводится на дифрактометре RowDIX600 или аналогичном. Диапазон съемки образца порошка не должен быть меньше диапазона от 10 до 80 градусов 2θ . Пример дифрактограммы порошка BaTiO_3 марки ТБК-2 представлен на рисунке Б.3. Измерения проводят работники, прошедшие обучение и освоившие навыки работы с приборами, а также допущенные к проведению данного вида работ. В порошке не должны присутствовать посторонние компоненты и примесные фазы.

Определение распределения по размерам частиц и удельной поверхности порошка BaTiO_3 проводят при помощи лазерного анализатора частиц FRITSCHE ANALYZETTE 22 NANOTEC PLUS (Fritsch GmbH, Германия). Исследуемый порошок загрузить в приемник до изменения цветового индикатора шкалы приемника. Перед проведением измерений включить встроенный источник ультразвука при уровне мощности 50 % от максимальной для предотвращения агломерации анализируемой пробы порошка. В качестве дисперсионной среды

использовать дистиллированную воду. Характеристики порошка BaTiO_3 представлены в таблице Б.2.

Непрошедшие технологический контроль партии сырья отправляются на утилизацию.

При выполнении технологического контроля необходимо применять средства индивидуальной защиты (резиновые перчатки, халаты, фартуки, респираторы).

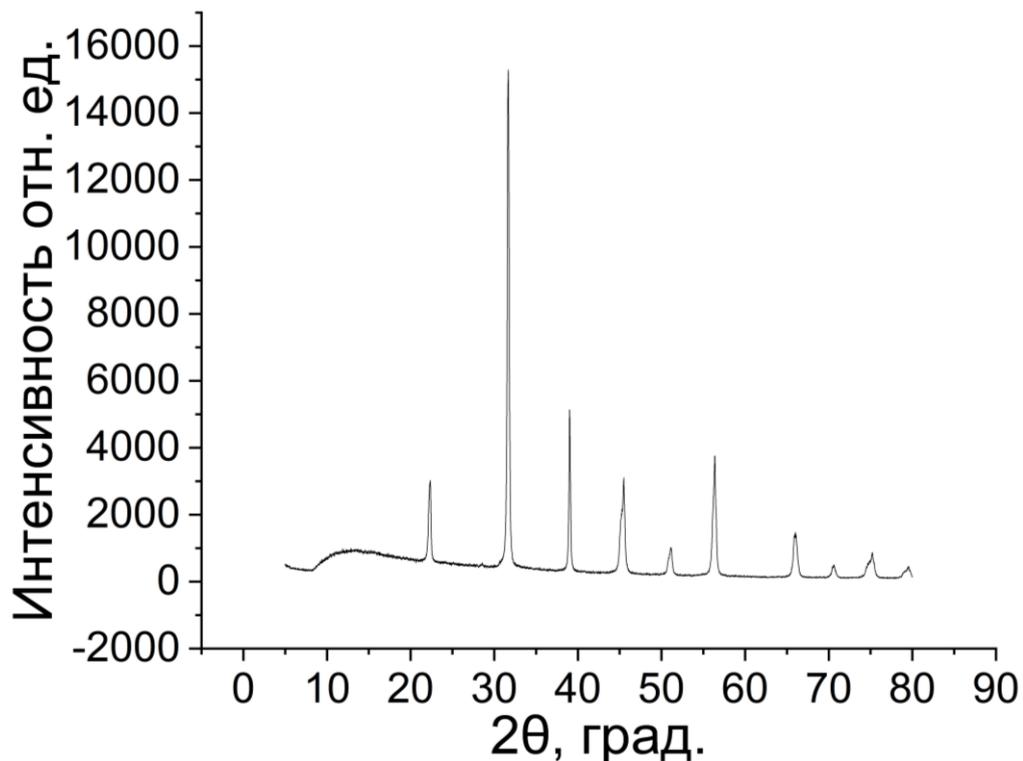


Рисунок Б.3 – Пример дифрактограммы порошка BaTiO_3 марки ТБК-2

ВР1 Подготовка составляющих шихты

ВР 1.1 Сушка порошка BaTiO_3

Навеска порошка BaTiO_3 не менее 1,5 г помещается в выпарительную чашку. Дозирование производится на технических лабораторных весах AND GF-3000, Япония с точность взвешивания до 0,01 г или аналогичных.

Выпарительные чашки с порошком помещают в сушильный шкаф, где порошок сушат до постоянства массы при температуре 150 °С в течении 3 ч. Для сушки используется шкаф сушильный SNOL 58/350 с температурой нагрева до

350 °С или аналогичный. При завершении сушки, чашки с порошком можно извлекать из сушильного шкафа при помощи термозащитных перчаток. Для предотвращения впитывания влаги из воздуха, остывание порошка происходит в стеклянном эксикаторе, содержащим слой силикагеля.

При работе с нагревательными устройствами необходимо применять средства индивидуальной защиты (термостойкие перчатки, халаты, фартуки).

ТПЗ Дозирование составляющих шихты

Дозирование составляющих шихты выполняется на весах AND GF-3000, Япония, точность взвешивания до 0,01 г или аналогичных. Для проведения холодного спекания необходимо сделать навеску 1 г высушенного порошка BaTiO_3 и 0,16 г (16 масс. %) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, использующийся в качестве активирующей добавки. Навеска каждого компонента помещается в отдельные емкости.

До момента перемешивания навески компонентов шихты хранят в плотно запаянном полиэтиленовом пакете или эксикаторе, содержащем слой силикагеля.

При работе с реактивами необходимо применять средства индивидуальной защиты (маски, респираторы, резиновые перчатки, халаты, фартуки).

ТП4 Измельчение и перемешивание порошков

Перед перемешиванием навеску порошка $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ пересыпают в агатовую ступку и измельчают с помощью пестика. Затем в $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ добавляют подготовленную навеску порошка BaTiO_3 и шихта перемешивается в ступке до равномерного распределения компонентов по объему. Вручную перемешанная шихта дополнительно пятикратно просеивается через капроновое сито с размером ячеек 150 мкм с помощью шпателя. После перемешивания шихту хранят в плотно запаянном полиэтиленовом пакете или эксикаторе, содержащем слой силикагеля.

При работе с реактивами необходимо применять средства индивидуальной защиты (маски, респираторы, резиновые перчатки, халаты, фартуки).

ТК5 Технологический контроль

Технологический контроль равномерности перемешивания шихты производится визуально. Равномерность распределения компонентов шихты контролируется по однородности цвета смеси.

Шихту помещают на чистый лист белой бумаги. Производится оценка однородности цвета шихты. Цвет шихты должен быть однородным по всему объему, не допускается наличие заметных глазом комков или иных неоднородностей. При проведении контроля освещение должно быть не менее 1000 лк. Можно применять специальные инструменты для визуального измерительного контроля. Порошок, не прошедший контроль, подлежит утилизации.

При выполнении технологического контроля необходимо применять средства индивидуальной защиты (резиновые перчатки, халаты, фартуки).

ТП6 Сборка пресс-формы

Холодное спекание BaTiO_3 проводят в стальной пресс-форме из стали марки 3Х2В8Ф или аналогичной. Форма содержит два составных пуансона диаметром 17 мм, между внутренними частями которых располагается порошковый материал. Между составными частями каждого из пуансонов устанавливают медные кольца толщиной 3 мм для предотвращения выдавливания воды через зазоры между пуансонами и матрицей формы при предварительном уплотнении порошка и быстрого испарения воды при нагреве. Для предотвращения адгезии спекаемого материала к рабочей поверхности пуансонов между порошком и пуансонами устанавливают прокладки в виде дисков из графитовой фольги. Для дополнительной герметизации диски из графитовой фольги устанавливают с обеих сторон уплотнительных колец.

Схема сборки пресс-формы представлена на рисунке Б.4.

При работе с реактивами необходимо применять средства индивидуальной защиты (маски, респираторы, резиновые перчатки, халаты, фартуки).

ТП7 Сборка установки для холодного спекания

Схема установки для холодного спекания представлена на рисунке 4. Матрицу и кольцевой нагреватель снаружи оборачивают алюминиевой фольгой в один слой и теплоизоляционной муллитокремнеземистой ватой марки МКРР-130 слоем толщиной 20 – 25 мм для снижения потерь тепла из рабочего объема. Пресс-форма устанавливается по центру нижней плиты гидравлического пресса. При установке пресс-формы на плиту гидравлического пресса необходимо поддерживать нижний пуансон во избежание его выпадения и высыпания порошка при переноске. Под форму и поверх верхнего пуансона устанавливают плоские камни из габбро-диабазы толщиной 50 мм для дополнительной теплоизоляции и защиты деталей пресса. Для равномерного распределения нагрузки и предотвращения разрушения защитных камней между ними и пуансонами дополнительно устанавливают стальные пластины толщиной 5 мм. Схема установки представлена на рисунке Б.4.

К работе с оборудованием допускается персонал, прошедший инструктаж по технике безопасности под расписку в журнале контроля инструктажа. Необходимо пользоваться средствами индивидуальной защиты (халаты, фартуки, резиновые перчатки).

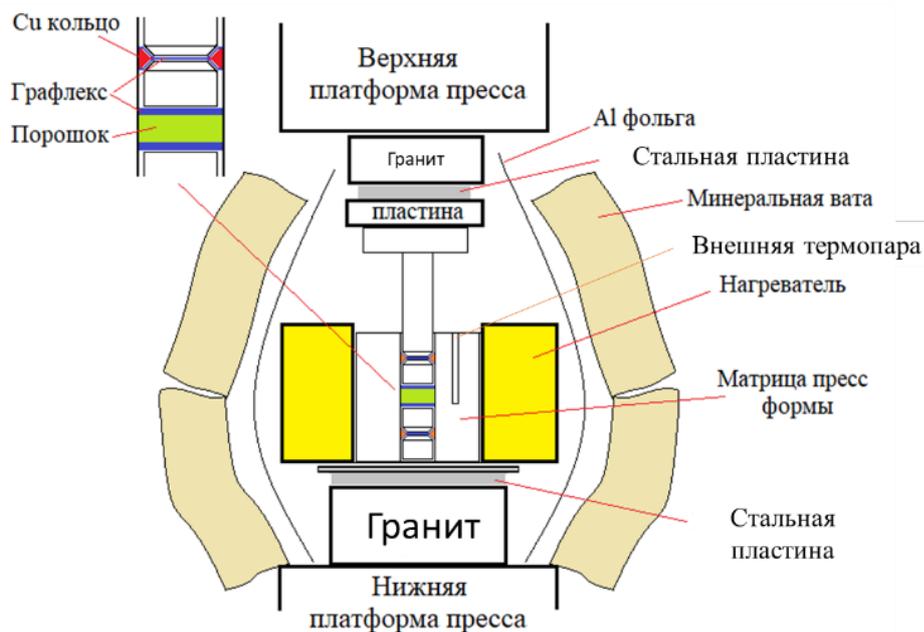


Рисунок Б.4 – Схема установки и схема сборки пресс-формы

ТП8 Процесс холодного спекания

Холодное спекание проводят при температуре в рабочем объеме пресс-формы 300 °С, давлении 220 МПа (усилие пресса 50 кН). Нагрев начинают после достижения заданного давления. Поскольку $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ дегидратируется при 78 °С, перед повышением температуры до максимального значения проводят предварительную изотермическую выдержку при температуре 90 °С в течение 30 мин для однородного распределения расплава по поверхности порошка BaTiO_3 . Окончательная изотермическая выдержка при максимальной температуре и постоянном давлении должна составлять 1 ч. Скорость нагрева составляет не более 500 °С/ч.

При завершении изотермической выдержки нагрев выключают. Скорость снятия нагрузки должна составлять не более 1 кН/с. Пресс-форма остывает на прессе до комнатной температуры. Допускается снятие теплоизоляционной ваты только после снятия механического давления и при использовании термостойких перчаток.

К работе с оборудованием допускается персонал, прошедший инструктаж по технике безопасности под расписку в журнале контроля инструктажа. Необходимо пользоваться средствами индивидуальной защиты (халаты, фартуки, резиновые перчатки).

ТП9 Выпрессовка из пресс-формы

После остывания пресс-формы до комнатной температуры её вынимают из кольцевого нагревателя и устанавливают на выпрессовочное кольцо и происходят выпрессовку пластины. При выпрессовке давление повышают со скоростью не более 0,5 кН/с. Усилие при выпрессовке не должно превышать 30 % от усилия прессования. Пластину снимают с пуансона и проводят технологический контроль.

К работе с оборудованием допускается персонал, прошедший инструктаж по технике безопасности под расписку в журнале контроля инструктажа. Необходимо пользоваться средствами индивидуальной защиты (халаты, фартуки, резиновые перчатки).

TK10 Технологический контроль

Контроль качества изготовленной керамики производят методом визуального осмотра. Пластина должна иметь равномерную окраску бледно-желтого цвета по всей поверхности. Не допускается наличие сколов, трещин, раковин. При проведении контроля освещение должно быть не менее 1000 лк. Можно применять специальные инструменты для визуально-измерительного контроля. Пластины, не прошедшие контроль, подлежат утилизации.

ТП11 Финишная обработка

С помощью наждачной бумаги с поверхности пластины сошлифовывают остатки графитовой фольги. Шлифование проводится следующим образом: лист наждачной бумаги кладут на ровную горизонтальную поверхность, и шлифование проводится вручную вращательными движениями в форме восьмёрки по поверхности наждачной бумаги при незначительном механическом усилии. При обработке используется наждачная бумага с абразивным зерном трех фракций: F360, F600 и F1200. Шлифование пластины с каждой стороны производят в течение 1 минуты с увеличением марки наждачной бумаги.

При шлифовании керамики необходимо применять средства индивидуальной защиты (маски, респираторы, резиновые перчатки, халаты, фартуки).

TK12 Технологический контроль

Контроль качества керамики после шлифования производят методом визуального осмотра. Пластина должна иметь равномерную окраску бледно-желтого цвета по всей поверхности. Не допускается наличие сколов, трещин, раковин, примесных вкраплений. При проведении контроля освещение должно быть не менее 1000 лк. Можно применять специальные инструменты для визуально-измерительного контроля. Пластины, не прошедшие контроль, подлежат утилизации.

ТП13 Сушка пластин

Сушку пластин из керамики проводят до постоянства массы при температуре 100 °С в течении 3 ч. Для сушки используют шкаф сушильный марки SNOL 58/350 с максимальной температурой нагрева 350 °С или аналогичный. При завершении сушки, пластины извлекают из сушильного шкафа при помощи термозащитных перчаток. Остывание пластин происходит в стеклянно эксикаторе, содержащем слой силикагеля.

При работе с нагревательными устройствами необходимо применять средства индивидуальной защиты (термостойкие перчатки, халаты, фартуки).

ТК14 Технологический контроль

ТК 14.1 Определение кажущейся плотности

Определение кажущейся плотности проводится в соответствии с ГОСТ 2409-2014.

Для проведения измерений используется следующее оборудование сушильный шкаф SNOL 58/350, установка для вакуумирования, обеспечивающая остаточное давление не менее 2 кПа (15 мм рт. ст.), весы аналитические с точностью взвешивания до 0,0001 г.

При работе с реактивами необходимо применять средства индивидуальной защиты (маски, респираторы, резиновые перчатки, халаты, фартуки).

ТК 14.2 Определение фазового состава

Определение фазового состава проводится у контрольного образца керамики, на дифрактометре PowDIX600 или аналогичном путем измельчения пластины до порошкообразного состояния в агатовой ступке. Диапазон съемки образца не должен быть меньше диапазона от 10 до 80 2 θ . Пример дифрактограммы образца керамики, изготовленного методом холодного спекания представлен на рисунке Б.5. В процессе спекания образуется примесная фаза ВаСО₃, содержание которой не должно превышать 2,5 масс. %. Измерения проводят работники, прошедшие обучение и освоившие навыки работы с приборами, допущенные к проведению

данного вида работ. В порошке не должны присутствовать посторонние компоненты и примесные фазы выше указанного содержания.

Непрошедшие технологический контроль партии пластин отправляются на утилизацию.

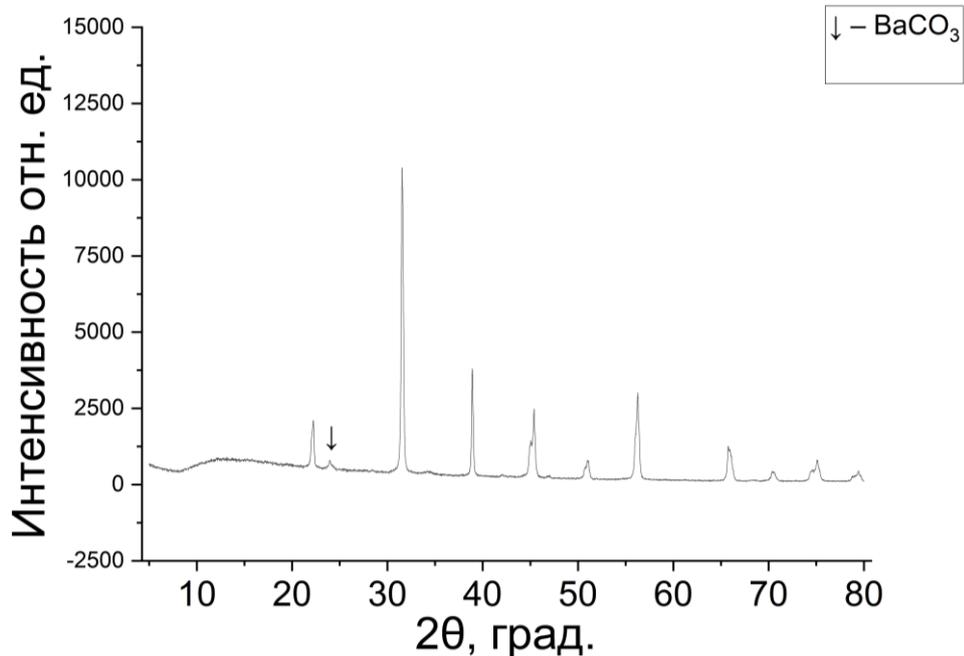


Рисунок Б.5 – Дифрактограмма материала пластины из керамики BaTiO_3 , изготовленной методом холодного спекания

ТК 14.3 Определение относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь

ТК 14.3.1 Нанесение металлизации

По ГОСТ 22372–77 для измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь материалы электродов могут быть изготовлены с помощью токопроводящих паст.

В качестве электрода используют проводниковую пасту марки MCN-DJ002 (Mechanic, Китай).

До исследования допускаются пластины, прошедшие контроль на отсутствие сколов и трещин. Для нанесения токопроводящей пасты следует выровнять поверхность пластины наждачной бумагой. Пыль, осколки керамики и другие загрязнения убирают хлопчатобумажной ветошью, смоченной этиловым спиртом.

Сушку образца производят в сушильном шкафу марки SNOL 58/350 или аналогичном при 80 °С в течение 30 мин.

Нанесение пасты производят с помощью кисти и пинцета. Сушку пасты на пластине проводят на керамической подложке в сушильном шкафу SNOL 58/350 или аналогичном при 100 °С в течение 30 мин.

ТК 11.3.2 Определение относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь

Измерение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проводят с помощью измерителя комплексного электросопротивления емкости и индуктивности марки LCR-78110G при частоте приложенного электрического поля 1 кГц. Измерения проводят работники, прошедшие обучение и освоившие навыки работы с приборами, допущенные к проведению данного вида работ. Измерения должны проводиться при температуре (22 ± 5) °С. Диэлектрическая проницаемость каждой пластины должна составлять не менее 2600, тангенс угла диэлектрических потерь должен составлять не менее 0,42. Материал, из которого были изготовлены пластины, не прошедшие контроль, подлежит утилизации.

УМ 15 Упаковка и маркировка

УМ 15.1 Упаковка

Пластины из керамики помещают в полиэтиленовый пакет и плотно запаивают. Недопустимо попадание влаги в порошок при его хранении. Запаянный в полиэтилен образец помещают в пластиковую тару, которая служит для защиты от механических повреждений. На упаковку наносят маркировку.

УМ 15.2 Маркировка

На упакованный образец наносится маркировка. Маркировка наносится штемпельными чернилами на внешней стороне пластиковой тары и на полиэтиленовом пакете. В маркировке указывается дата изготовления и наименование материала.

5. Материальный баланс

Таблица Б.3 – Теоретическое значение выхода продукции

Израсходовано		Получено	
наименование сырья	значение	наименование конечного продукта, отходов и потерь	значение
BaTiO ₃	1 г	BaTiO ₃	1,07 г
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	0,16 г		
Итого:	1,16	Потери	0,09 г
		Итого:	0,09 г

Формула материального баланса:

$$M_{\text{исх. с.}} = M_{\text{гот. пр.}} + M_{\text{потерь}} \quad (1)$$

где $M_{\text{исх. с.}}$ – масса исходного сырья;

$M_{\text{гот. пр.}}$ – масса готового продукта;

$M_{\text{потерь}}$ – масса потерь.

$$1,16 \text{ г.} = 1,07 \text{ г.} + 0,09 \text{ г} \quad (2)$$

Расчет выхода готового продукта, в %:

$$\eta_{\text{вых}} = (M_{\text{гот. пр.}} / M_{\text{исх. с.}}) \times 100\% \quad (3)$$

где $\eta_{\text{вых}}$ – практический выход;

$M_{\text{гот. пр.}}$ – масса готового продукта;

$M_{\text{исх. с.}}$ – масса исходного сырья.

$$\eta_{\text{вых}} = (1,07/1,16) \times 100\% = 92,24\% \quad (4)$$

Расчёт потерь, в %:

$$\eta_{\text{потерь}} = 100\% - \eta_{\text{вых}} \quad (5)$$

где $\eta_{\text{потерь}}$ – материальная трата.

$$\eta_{\text{потерь}} = 100\% - 92,24\% = 7,76\% \quad (6)$$

6. Переработка и обезвреживание отходов производства

При сушке сырья выделяются водяные пары, которые удаляются вентиляцией. Вентиляционные газы, содержащие водяные пары, в переработке не нуждаются.

В процессе дозирования составляющих шихты возможно рассыпание порошков. BaTiO_3 химически инертный материал, не представляет опасности для жизнедеятельности и подлежит утилизации в обычном порядке. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ является веществом 2-го класса опасности, поэтому работать с ним можно только в средствах индивидуальной защиты (маски, перчатки, респираторы). Подлежит утилизации на специальных предприятиях.

7. Контроль производства

С целью предотвращения выпуска готового продукта ненадлежащего качества и контроля стадий технологического процесса должен проводиться постадийный контроль технологического процесса производства:

1) на стадии ВК1 контролируется:

– фазовый состав;

– распределение частиц по размерам и удельная поверхность;

2) на стадии ТК5 контролируется:

– внешний вид смешанной шихты на предмет наличия посторонних примесей и равномерность перемешивания;

- 3) на стадии ТК10 контролируется:
- внешний вид внешней вид изготовленной пластины на предмет наличия сколов, трещин, раковин;
- 4) на стадии ТК12 контролируется:
- внешний вид внешней вид изготовленной пластины на предмет наличия сколов, трещин, раковин, примесных вкраплений;
- 5) на стадии ТК12 контролируется:
- кажущаяся плотность изготовленной керамики методом водонасыщения;
 - фазовый состав контрольного образца керамики;
 - определение относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Таблица Б.4 – Перечень важнейших контрольных точек производства

Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб	Наименование объекта контроля	Наименование контролируемого параметра, единицы измерений	Регламентированный норматив (значение параметра)	Методы и средства контроля	Кто производит контроль и в каком документе регистрируются результаты
ВК1 Входной контроль	Порошок BaTiO ₃	Фазовый и гранулометрический состав	Фазовый состав: 100 % BaTiO ₃ Содержание фракций (перцентиль): d10 = 0,22 мкм d50 = 1,46 мкм d90 = 6,49 мкм Удельная поверхность 15800 см ² /г	Рентгеновский дифрактометр, лазерный прибор для измерения размера частиц	Лаборант – технолог, лабораторный журнал

Продолжение таблицы Б.4

Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб	Наименование объекта контроля	Наименование контролируемого параметра, единицы измерений	Регламентированный норматив (значение параметра)	Методы и средства контроля	Кто производит контроль и в каком документе регистрируются результаты
ТК 5 Технологический контроль	Шихта BaTiO ₃	Наличие примесных элементов и равномерность перемешивания	-	Визуальный контроль, комплект для визуально – измерительного контроля	Лаборант – технолог, лабораторный журнал
ТК 10 Технологический контроль	Керамика BaTiO ₃	Наличие сколов, трещин, раковин	-	Визуальный контроль, комплект для визуально – измерительного контроля	Лаборант – технолог, лабораторный журнал
ТК 12 Технологический контроль	Керамика BaTiO ₃	Наличие сколов, трещин, раковин, примесных вкраплений	-	Визуальный контроль, комплект для визуально – измерительного контроля	Лаборант – технолог, лабораторный журнал
ТК 12 Технологический контроль	Керамика BaTiO ₃ измельченный образец керамики	Кажущаяся плотность, фазовый состав, относительная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь	Кажущаяся плотность не менее 5,49 г/см ³ , не более 2,5 масс. % BaCO ₃ , относительная диэлектрическая проницаемость не менее 2600, тангенс угла диэлектрических потерь не менее 0,42	Оборудование по ГОСТ 2409–2014, рентгеновский дифрактометр, установка для измерения параметров RLC	Лаборант – технолог, лабораторный журнал

8. Безопасная эксплуатация производства

При выполнении работ предъявляются следующие требования:

- работы по подготовке и дозированию компонентов должны производиться в хорошо проветриваемых помещениях;
- все производимые операции должны производиться с использованием средств индивидуальной защиты органов дыхания (маски, респираторы) и рук (резиновые и термостойкие перчатки);
- при выполнении работ должны строго выполняться нормы охраны труда и соблюдаться правила пожарной и электробезопасности;
- работа на технологическом и вспомогательном оборудовании должна производиться строго в соответствии с инструкциями по эксплуатации оборудования;
- к работе допускаются сотрудники, прошедшие инструктаж по охране труда, пожарной и электробезопасности, допущенные к работе на данном технологическом оборудовании и освоившие безопасные приемы работы.

9. Охрана окружающей среды

Исходное сырье, промежуточные продукты технологического процесса, вспомогательные материалы и сам технологический процесс не наносят вреда окружающей среде.

10. Перечень производственных инструкций

Работнику при выполнении работ по синтезу материала необходимо ознакомиться с перечнем инструкций:

- инструкция по охране труда,
- инструкция по пожарной безопасности,
- инструкция по электробезопасности,

- инструкция по работе с сушильным шкафом,
- инструкция по работе с вакуумной установкой,
- инструкция по работе с лазерным анализатором частиц,
- инструкция по работе с установкой для холодного спекания,
- инструкция по работе с рентгеновским дифрактометром,
- инструкция по работе с измерителем параметров RLC.

РАЗРАБОТАНО

Корнюшин Максим Витальевич



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ИСТОК» ИМЕНИ А.И. ШОКИНА»

Istok
АО «НПП «Исток» им. Шокина»

Вокзальная ул., д. 2а, корпус 1, комната 65, этаж 2, г. Фрязино, Московская область, Российская Федерация, 141190 Тел.: +7 (495) 465-86-80; факс: +7 (495) 465-86-86 E-mail: info@istokmw.ru; http://www.istokmw.ru; ОКПО 07622667; ОГРН 1135050007400; ИНН/КПП 5050108496/774550001

УТВЕРЖДАЮ



Заместитель генерального директора-
директор по научной работе
АО «НПП «Исток» им. Шокина»
С.В. Щербаков
С.В. Щербаков

АКТ

о производственных испытаниях

Настоящим подтверждаем, что лабораторный технологический регламент на процесс изготовления методом холодного спекания конденсаторной керамики BaTiO_3 , разработанный в рамках диссертационной работы Корнюшина Максима Витальевича на тему «Структура и свойства оксидной керамики, изготовленной методом холодного спекания» по специальности 2.6.17. «Материаловедение», прошел производственные испытания в АО «НПП «Исток» им. Шокина» в НПК-39 и был признан пригодным для изготовления конденсаторной керамики из BaTiO_3 с относительной диэлектрической проницаемостью в диапазоне от 2500 до 2600 при комнатной температуре и частоте приложенного электрического поля 1 кГц.

Начальник НПК-39
АО «НПП «Исток» им. Шокина»

С.К. Панько
С.К. Панько
21.10.2024

Заместитель начальника НПК-39
по научной работе
АО «НПП «Исток» им. Шокина»

В.М. Колосин
В.М. Колосин
21.10.2024