

На правах рукописи



КОРНИЮШИН МАКСИМ ВИТАЛЬЕВИЧ

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

Научная специальность 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский политехнический университет» на кафедре «Материаловедение»

Научный руководитель: **Смирнов Андрей Владимирович**,
кандидат технических наук, заведующий
лабораторией керамических материалов и
технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА -
Российский технологический университет»

Официальные оппоненты: **Кусманов Сергей Александрович**,
доктор технических наук, доцент, главный
научный сотрудник кафедры
высокоэффективных технологий и обработки,
ФГБОУ ВО «Московский государственный
технологический университет «СТАНКИН»
Иванов Дмитрий Алексеевич,
доктор технических наук, доцент, профессор
кафедры 1102 «Материаловедение и
технология обработки материалов», ФГБОУ
ВО «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский
университет)»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

Защита состоится «20» февраля 2025 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.410.02 на базе ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» по адресу: 170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, ауд. Ц-208.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» и на сайте ВУЗа по адресу: <https://new.tstu.tver.ru/science/dissertation/24.2.410.02/#pills-defense>

Автореферат разослан «___» _____ 202_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета  Афанасьева Людмила Евгеньевна
24.2.410.02

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Твердофазное спекание керамики происходит при температурах $0,7\text{--}0,9 T_f$, 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). 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 °С.

Задачи исследования:

1. Изучить влияние методов введения активирующих добавок ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 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 $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$, 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 pH 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 BaTiO_3 , изготовленной холодным спеканием.
4. Установлено влияние природы активирующей добавки и режимов холодного спекания на относительную плотность, фазовый состав и магнитные свойства высокоэнтропийной керамики из $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$.

Теоретическая значимость.

1. Результаты экспериментов по холодному спеканию керамики ZnO , BaTiO_3 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 BaTiO_3 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 NH_4Cl 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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

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 $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ (Состав А) и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$ (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, четырех глав, заключения и списка литературы из 187 наименований, 3 приложений, содержит 190 страниц машинописного текста, в том числе 95 рисунков и 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описаны актуальность и степень разработанности темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, представлена структура диссертации.

В главе 1 представлен обзор научно-технической литературы. Рассмотрен ряд методов понижения температуры спекания керамики, их достоинства и недостатки. Представлен обзор текущего состояния исследований ХС.

В литературе предложена гипотеза формирования керамики при ХС по механизму растворения-осаждения. Схема спекания представлена на рисунке 1, схема заполнения пор и роста зерен на рисунке 2 (а, б) (на основе Ndayishimiye A. et al. Reassessing cold sintering in the framework of pressure solution theory //Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – Vol. 43. – №. 1. – Р. 1-13.). В точках контакта между частицами под действием механического давления повышается химический потенциал вещества частиц, происходит его растворение, перенос и осаждение из пересыщенного раствора на поверхность зерен, обращенных в поры, в зоне с меньшим химическим потенциалом. Из-за растворения вещества в зоне контакта происходит рост площади межзеренной границы и сближение центров контактирующих зерен. В результате формируется плотная структура с протяженными межзеренными границами, т.е. спекание. Рост зерен при ХС объясняется двумя механизмами. Первый – эпитаксиальный рост зерен в направлении центров пор (Рисунок 2 (а)). Вторым механизмом (коалесценция зерен) состоит в следующем: поверхность межзеренной границы содержит множество неровностей и мельчайших отделенных друг от друга прослоек, заполненных водосодержащей фазой (раствором). В случае контактов зерен разного размера поверхность контакта оказывается искривлена с центром кривизны со стороны меньшего зерна, 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 2 (б)).

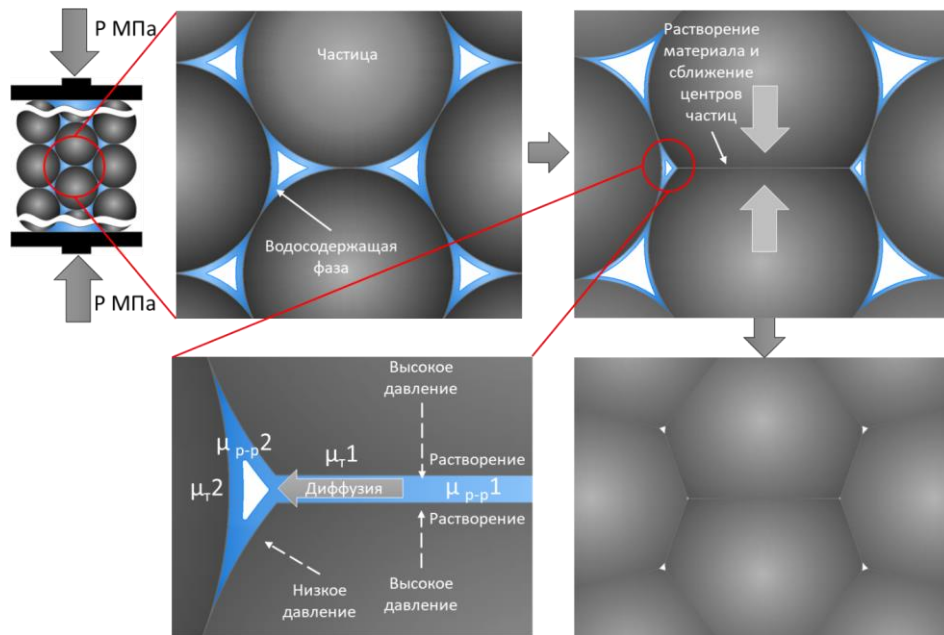


Рисунок 1 – Схема механизма ХС: химический потенциал: $\mu_{т1}$ – повышенный в зоне контакта; $\mu_{т2}$ – пониженный; химический потенциал водосодержащей фазы: $\mu_{р-р1}$ – в межзеренной границе; $\mu_{р-р2}$ – в объеме поры

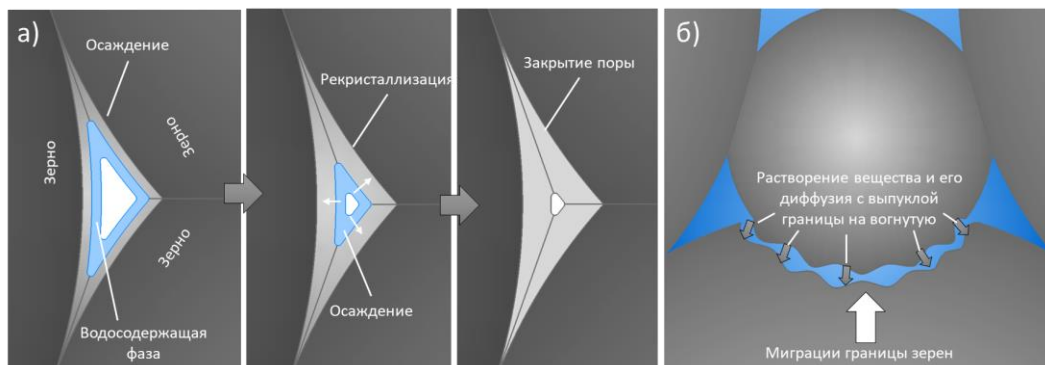


Рисунок 2 – Схема заполнения поры (а) и миграции межзеренной границы (б)

Представления о механизмах изменения дисперсности порошков оксидов в парах воды или среде сверхкритического водного флюида (СКВФ) в автоклаве могут быть использованы для описания процессов в ХС. В автоклаве под воздействием такой среды вещество частиц частично растворяется на участках поверхности с повышенным химическим потенциалом. Далее происходит массоперенос и осаждение из раствора на участки поверхности частиц с низким химическим потенциалом. Кристаллизация вещества в автоклаве может происходить гомогенно путем достройки кристаллической структуры исходных зерен на указанных участках или гетерогенно путем образования новых мелких кристаллов. В условиях ХС при повышенной температуре и давлении состояние воды

ускоряет процессы растворения, массопереноса и осаждения подобно ситуации в автоклаве.

В главе 2 представлено описание исходных материалов, оборудования, методов исследования и планов экспериментов.

Для ХС известно о влиянии факторов: температура, механическое давление, продолжительность выдержки. Представляет интерес исследование факторов: отсутствие или наличие уплотнения зазора (далее – уплотнение) пресс-формы, способ введения активирующей добавки. Критериями, характеризующими структуру керамики, выбраны относительная плотность (далее – ОП) как отношение кажущейся плотности к истинной и средний размер зерен.

На основе анализа литературы об автоклавной обработке (далее – АО) порошков оксидов определяли, при какой температуре и каком активаторе АО оказывает значительное воздействие на распределение частиц порошка по размерам, т.е. если 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 для исключения их влияния. В случае BaTiO₃ с известной добавкой, дающей при ХС плотную керамику, исследовали влияние уплотнения пресс-формы при температурах 200 °С, 300 °С и 400 °С на основе данных по АО с целью обеспечить спекание при давлении 220 МПа. В случае высокоэнтропийных оксидов использовали активаторы, применяемые при АО входящих в их состав простых оксидов (ZnO, CuO, FeO, Fe₂O₃). Опытным путем подбирали давление, температуру, продолжительность выдержки, содержание активатора.

Использовали порошок ZnO чистотой 99,0 % со средним размером частиц 0,18 мкм с удельной поверхностью 21190,20 см²/г. В качестве активаторов использовали Zn(CH₃COO)₂ и NH₄Cl в виде водных растворов. Их вводили двумя способами: методом пропитки и методом пропитки с АО. Содержание добавки Zn(CH₃COO)₂ составляло 0,18, 0,92 и 1,85 мол. %, что соответствует $1,07 \cdot 10^{-9}$, $5,37 \cdot 10^{-9}$, $10,70 \cdot 10^{-9}$ моль/см² ZnO. Содержание NH₄Cl 0,46, 1,52, 4,56 мол. %, что соответствует $2,65 \cdot 10^{-9}$, $8,82 \cdot 10^{-9}$, $26,50 \cdot 10^{-9}$ моль/см² ZnO. Добавку наносили пропиткой порошка ZnO раствором активатора под воздействием ультразвука. Смеси сушили при 70 °С в течение 12 ч, затем порошок просеивали через сито с ячейками 300 мкм. АО проводили в лабораторных автоклавах объемом 17 мл в среде насыщенного пара при 220 °С в течение 20 ч.

Для ХС были спроектированы и изготовлены пресс-формы и система нагрева. Пресс-формы с цилиндрической матрицей с соосной рабочей полостью диаметром от 11 до 17 мм заменяли по мере выхода их из строя.

Пуансоны состояли из двух частей для установки между ними колец для уплотнения зазора (Рисунок 3). Пресс-формы из стали 40А применяли для ХС до 250 °С, из стали 3Х2В8Ф - до 400 °С. Для теплоизоляции матрицу и нагреватель укрывали алюминиевой фольгой и огнеупорной ватой. Пластины из габбро-диабазы теплоизолировали детали пресса. Точность регулирования температуры ± 5 °С.

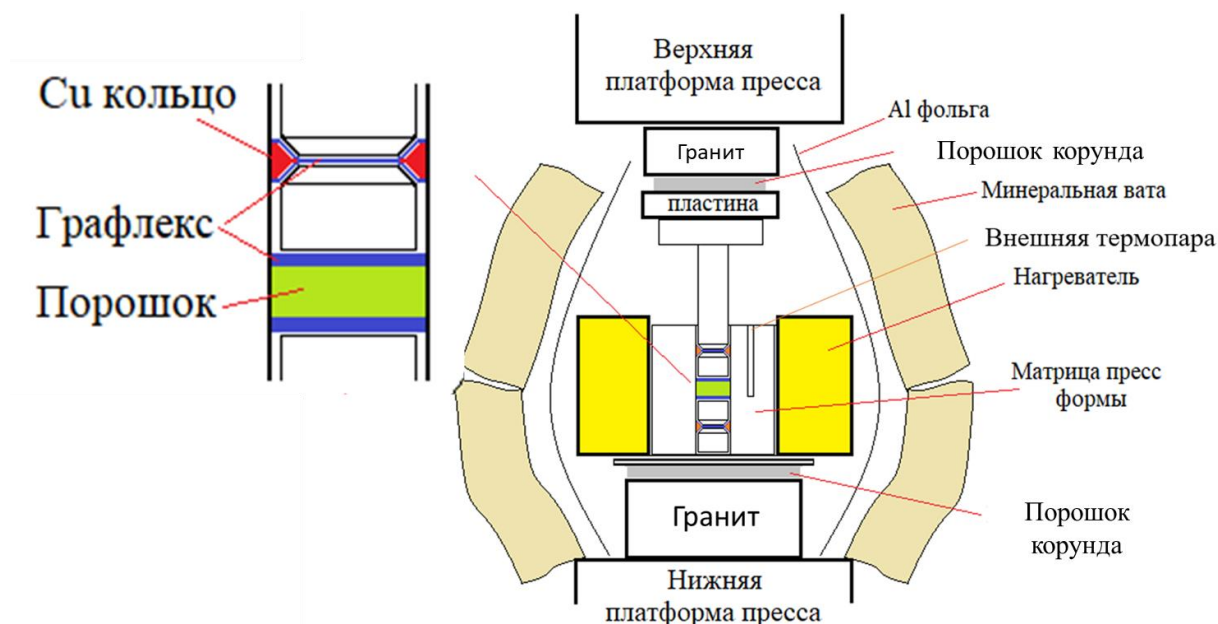


Рисунок 3 – Схема установка для ХС

Для ХС BaTiO_3 использован порошок производства ЗАО «НПФ «Люминофор», Россия, марки ТБК-2 со средним размером частиц 0,58 мкм. Добавка активатора: 16 масс. % $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Режим нагрева: 450 °С/ч до 90 °С с выдержкой 30 мин, нагрев с той же скоростью до конечной температуры, выдержка 1 ч.

Для ХС высокоэнтропийной керамики использовали порошки $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$, синтезированные методом низкотемпературного самораспространяющегося синтеза в Институте химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения.

Скорость нагрева при ХС ZnO и высокоэнтропийной керамики 700 °С/ч.

Кажущуюся плотность керамики определяли согласно ГОСТ 2409–2014.

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра PowDIX600 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне от 10° до 80° 2 θ . Фазы идентифицировали сравнением полученных дифрактограмм с данными из базы PDF-2.

Морфологию порошков и микроструктуру сколов керамики исследовали с помощью электронного микроскопа JSM-6390 LA.

Распределение по размерам частиц порошка и зерен образцов керамики определяли путем анализа изображений со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с помощью программного обеспечения Image-Pro.

Измерения диэлектрических свойств проводили с помощью измерителя иммитанса LCR-78110G. Электрическую проводимость определяли с помощью измерителя сопротивления FLUKE 1507. Магнитостатические свойства измеряли на вибрационном магнитометре Lakeshore 7407.

В главе 3 представлены результаты исследования влияния активаторов $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NH_4Cl на структуру частиц ZnO и керамики в условиях АО и ХС. Добавка NH_4Cl и ее содержания были выбраны на основе данных литературы о ее эффективности в отношении роста частиц при АО ZnO в автоклаве. Добавка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и ее содержания были выбраны на основе широкого применения при ХС ZnO . Исследование влияния активаторов проведено на основе гипотезы о сходстве процессов химического взаимодействия, массопереноса и структурообразования, происходящих при АО и ХС.

Сравнивали два способа введения активирующих добавок: (1) простое нанесение активатора пропиткой и сушкой порошка (П) и (2) пропитка порошка активатором, сушка и последующая АО. Цель эксперимента: определить, способна ли АО порошка усилить или ослабить действие активатора при ХС.

После нанесения $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ пропиткой суммарный диапазон размеров всех частиц порошка не изменяется. С ростом содержания добавки в составе порошка растет доля мелких частиц, что особо заметно при максимальном содержании активатора. То же наблюдается при использовании активатора NH_4Cl .

В случае $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ активация порошка методом АО приводит к росту среднего размера частиц в 1,5–2 раза в зависимости от содержания активатора. При активации ZnO с нанесенным NH_4Cl методом АО сначала происходит увеличение среднего размера частиц с 0,18 до 0,53 мкм при минимальном содержании активатора, затем с ростом содержания активатора средний размер частиц уменьшается в 2 раза. Связано это с увеличением доли мелкодисперсного компонента в сравнении с долей основной фракции.

АО порошка с нанесенной добавкой $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или NH_4Cl приводит к выделению мелких частиц в отдельный компонент в поддиапазоне до 0,20 мкм. С увеличением содержания каждой из этих добавок растет доля частиц мелкодисперсного компонента.

Добавки $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NH_4Cl приводят к понижению pH раствора до 4–5 при стандартных условиях. Это обеспечивает растворимость ZnO в их присутствии, в отличие от условий с нейтральным pH. Образование мелкодисперсного компонента может объясняться гомогенным

зародышеобразованием фазы ZnO из подкисленного водного раствора при изотермической выдержке и при охлаждении.

ХС керамики ZnO с добавкой $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или NH_4Cl сопровождается образованием мелкодисперсного компонента, подобно результатам АО порошка. Повышение концентрации добавки ведет к росту зерен основной фракции и снижению пористости материала. При малом содержании добавки образуется керамика из ZnO с ОП не выше 80,0 %, изменяется форма зерен, а их средний размер не превышает 0,50 мкм. Увеличение содержания добавки приводит к росту зерен керамики. Содержание $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ более 0,92 мол. % и NH_4Cl более 1,52 мол. % приводит к формированию керамики с ОП от 95,0 % до 99,0 % и увеличению среднего размера зерен при обоих способах активации до величин от 0,85 до 2,40 мкм. Добавка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при ХС дает более выраженный рост зерен ZnO по сравнению с керамикой, изготовленной с NH_4Cl . Это согласуется с результатами о росте частиц ZnO при АО.

Влияние способов уплотнения пресс-формы на формирование керамики обусловлено состоянием и количеством воды при ХС. Для его изучения использовали три способа сборки: два медных кольца (2М); два тефлоновых кольца (2Т); открытая пресс-форма. На рисунке 4 представлены СЭМ-изображения исходного порошка (а) и керамики из ZnO в результате ХС при сборке 2Т при содержании $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,92 мол. % (б) и NH_4Cl 0,46 мол. % (в). Способ 2М обеспечил максимальное уплотнение и замедлил удаление влаги при ХС, из-за чего ОП не превышала 80,0 %, кроме случаев содержания $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NH_4Cl 1,85 и 4,56 мол. %. В случае открытой пресс-формы, когда добавку 0,92 и 1,85 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ вводили методом пропитки, ОП достигала 96,0 % и 99,0 %, соответственно. ХС с уплотнением 2Т сопровождалось размягчением тефлона при 240 °С, часть воды удалялась, и часть пор, освобожденная от несжимаемой жидкости, стала доступной для заполнения веществом частиц. Уплотнение 2Т наиболее эффективно: ОП керамики от 90,0 % до 99,0 % вне зависимости от содержания активатора.

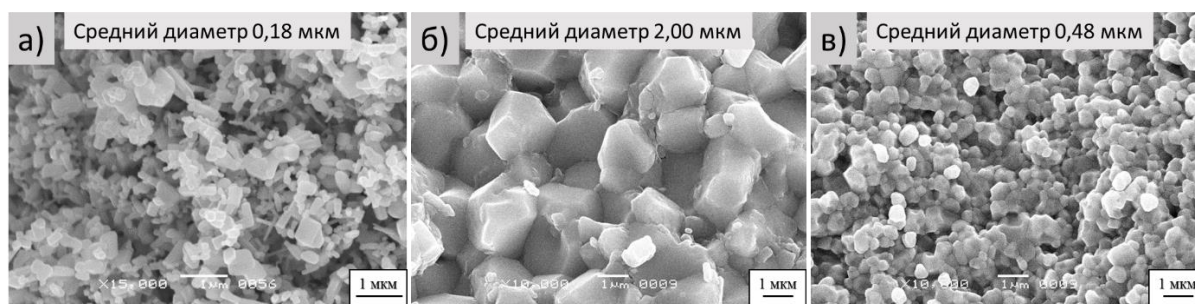


Рисунок 4 – СЭМ-изображения исходного порошка и скола керамики ZnO из порошка, активированного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NH_4Cl методом пропитки: а) – порошок ZnO; б) – 0,92 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; в) – 0,46 мол. % NH_4Cl

На рисунке 5 (а) показаны СЭМ-изображения керамики ZnO после ХС с 0,92 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, введенной методом АО, при уплотнении 2Т. Красным цветом отмечены поры, преобразованные по механизму эпитаксиального роста зерен по схеме на рисунке 2 (а). На рисунке 5 (б) представлены СЭМ-изображения керамики ZnO после ХС с добавкой 1,85 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, введенной методом АО, при уплотнении 2Т. Зеленым цветом отмечены зоны, где наблюдается поглощение мелкого зерна более крупным, причем межзеренная граница в большинстве случаев имеет форму дуги с центром кривизны у мелкой частицы, как на схеме на рисунке 2 (б). На участке, отмеченном желтым цветом, наблюдается стадия слияния двух зерен, где часть межзеренной границы успела исчезнуть.

Процессы, происходящие при АО ZnO и при ХС, приводят к появлению мелкодисперсного компонента, что можно объяснить гомогенным зародышеобразованием кристаллов на поверхности зерен из водосодержащей фазы. Показана возможность выбора активатора для ХС ZnO на основе данных по изучению влияния активаторов на рост частиц порошка при АО.

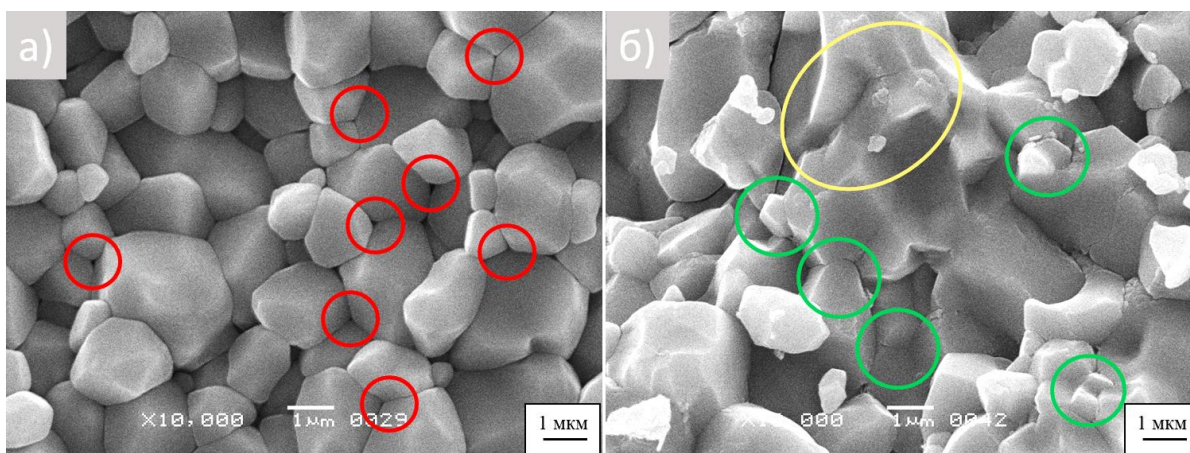


Рисунок 5 – СЭМ-изображения образцов керамики ZnO: а) – 0,92 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; б) – 1,85 мол. % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

В главе 4 описаны эксперименты по ХС сложных оксидов: BaTiO_3 и высокоэнтропийных составов $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$.

ХС керамики BaTiO_3 проводили при 200 °С, 300 °С и 400 °С, давлении 220 МПа с изотермической выдержкой 1 ч. Добавка $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при 78 °С разлагается с выделением кристаллизационной воды и образованием сильнощелочного раствора. В такой среде возможно растворение BaTiO_3 с образованием ионов Ba^{2+} и $[\text{Ti}(\text{OH})_{4+x}]^{x-}$. ХС BaTiO_3 также происходит по механизму растворения-осаждения. Для изучения влияния уплотнения пресс-формы ХС проводили с медными кольцами и в открытой пресс-форме.

Основная фаза исходного порошка и керамики BaTiO_3 . В керамике есть примесь BaCO_3 из-за реакции $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с CO_2 воздуха. Величины ОП,

относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) и среднего размера зерен керамики представлены в таблице 1.

При уплотнении 2М с ростом температуры ХС образуется мелкодисперсный компонент зерен размером не более 0,20 мкм, из-за чего средний размер зерен меньше, чем при ХС в открытой пресс-форме. Это описано в работах по АО порошка ВаТiО₃. Рост доли субмикронных зерен есть при 300 °С для обоих способов сборки пресс-формы при ХС (таблица 1). При 400 °С формируются зерна размером до 5,00 мкм в уплотненной пресс-форме (Рисунок 6 (б)), и до 1,00 мкм в открытой. Важно, что при 400 °С вода это СКВФ, что может ускорять процессы зародышеобразования и роста кристаллов. Это описано в литературе по АО ВаТiО₃ в парах воды и СКВФ. С ВаТiО₃ также прослеживаются два механизма спекания и роста зерен. На рисунке 6 (а) красным цветом отмечены участки с заполнением пор за счет эпитаксиального роста по схеме на рисунке 2 (а). На рисунке 6 (б) зеленым цветом отмечены участки с аномальным ростом зерен, характерным для ВаТiО₃, происходящим по механизму коалесценции зерен.

Таблица 1 – Влияния температуры и уплотнения пресс-формы на свойства керамики из ВаТiО₃

Т, °С	ОП, %	f, кГц	ϵ	tg δ	Средний размер зерен, мкм
С уплотнением пресс-формы					
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					
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

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

Величины ϵ керамики по методу ХС при 300 °С и 400 °С, при обоих способах сборки пресс-формы близки к характерным для данного материала. Разница ϵ образцов, изготовленных при разных способах сборки пресс-формы при 400 °С, связана с появлением при способе 2М крупных зерен до 5,00 мкм.

Таким образом, керамика ВаТiО₃ может быть изготовлена методом ХС в мягких условиях, при 220 МПа вместо 350 МПа, и без использования нанодисперсного сырья, как это было описано в литературе. Уплотнение

пресс-формы обеспечивает постоянство давления среды при ХС и затрудняет удаление H_2O , что усиливает перераспределение вещества кристаллов.

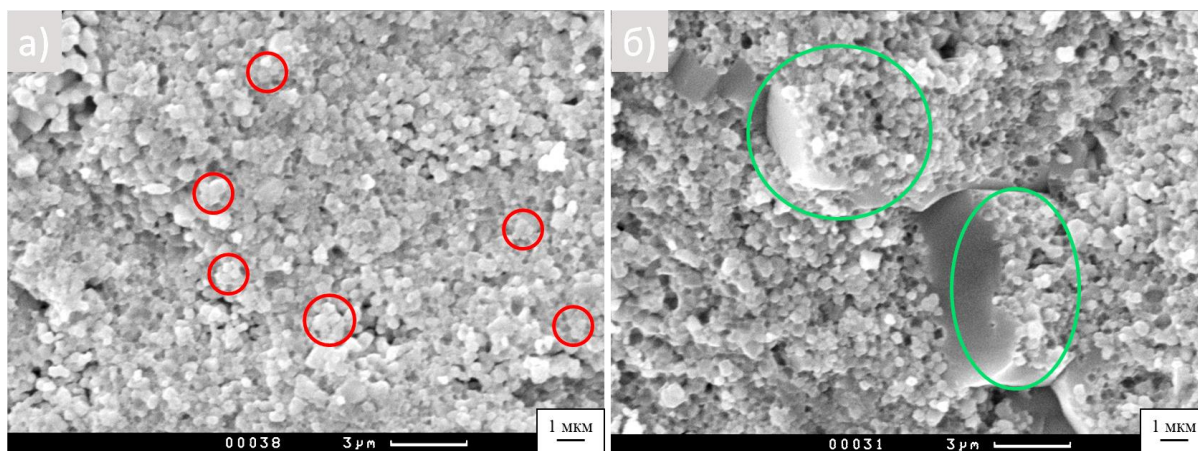


Рисунок 6 – СЭМ-изображения образцов керамики BaTiO_3 : а) – образец, ХС при температуре 400 °С способ с открытой пресс-формой; б) – образец, ХС при температуре 400 °С способ 2М

Подходы, отработанные в рамках данной работы, были применены для изготовления высокоэнтропийной керамики, перспективной для электроники. Было изучено влияние следующих активаторов: дистиллированная вода; 0,1 и 2,5 масс. % водного раствора NaOH ; 0,1 и 2,5 масс. % водного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Содержание добавки во всех случаях 20 масс. %. Выдержка при ХС 3, 30 или 60 мин. Часть образцов после ХС подвергли прокаливанию на воздухе при 525 °С для проверки действия температуры на свойства. Для сравнения изготовили образцы по традиционной технологии с обжигом на воздухе при 1300 °С.

Для изготовления керамики с ОП до 74,0 % и 66,0 % составов А и Б методом ХС необходимо: давление 315 МПа, температура 300 °С, выдержка 30 минут и добавка 20 масс. % водного раствора 2,5 масс. % NaOH . Величины удельной электропроводности (σ) и магнитных свойств образцов приведены в таблице 2. Высокие магнитные свойства керамики по методу ХС свидетельствуют о сохранении фазовой однородности и высокой энтропии материала (Рисунок 7). В сравнении с исходным порошком магнитные свойства после ХС увеличиваются на 15–20 %.

Прокаливание керамики на воздухе при 525 °С позволяет повысить ОП до 77,0 % и 76,0 % для составов А и Б соответственно, но понижает магнитные свойства в 1,5–2 раза. При изготовлении по традиционной технологии материал имеет магнитные свойства ниже на порядок, чем по методу ХС.

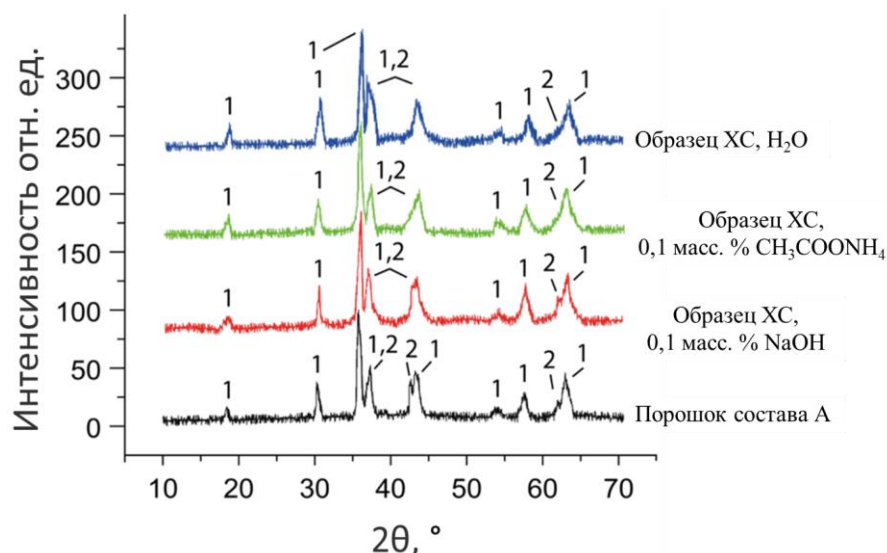


Рисунок 7 – Рентгенограммы исходного порошка и керамики состава А с тремя активаторами: 1 – шпинель; 2 – каменная соль

Таблица 2 – Электропроводность и магнитные свойства исходных порошков и керамики составов А и Б (Условия ХС: Р = 315 МПа, Т = 300 °С, t = 30 мин)

Состав	Добавка	ОП, %	σ , мСм/м	M_s , кА/м	M_r , кА/м	H_c , кА/м
Исходные порошки						
А	-	-	-	88,9	38,0	23,3
Б	-	-	-	26,6	3,1	3,3
ХС						
А	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
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 °С						
А	2,5 % NaOH	77,0	-	48,3	10,8	15,7
Б	2,5 % NaOH	76,0	-	1,1	0,4	0,3
Традиционный обжиг при 1300 °С						
А	-	58,0	-	85,8	2,6	1,6
Б	-	58,0	-	32,3	0,4	0,3

На СЭМ-изображениях высокоэнтропийной керамики наблюдаются участки эпитаксиального роста зерен с заполнением объема поры (выделены красным), участки слияния зерен с образованием межзеренной границы в виде дуги (выделено зеленым) и стадия слияния двух зерен с миграцией границы зерен на поверхность скола (выделено желтым) (Рисунок 8).

В заключении обобщены результаты диссертационной работы. **В приложении А** приведен акт о внедрении результатов в учебный процесс. **В приложении Б** представлен проект лабораторного регламента

изготовления керамики BaTiO_3 методом ХС. В приложении В представлен акт производственных испытаний лабораторного регламента в АО «НПП «Исток» им. Шокина».

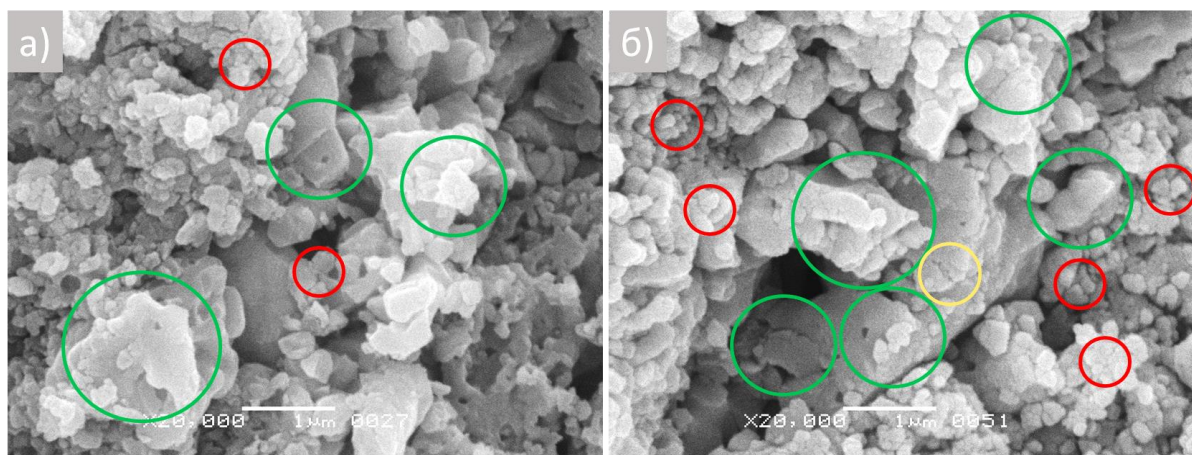


Рисунок 8 – СЭМ-изображения керамики состава А, ХС при температуре 300 °С, механическом давлении 315 МПа, содержании воды 20 масс. %:
а) – изотермическая выдержка 3 мин; б) – изотермическая выдержка 60 мин

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 BaTiO_3 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 рН 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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NH_4Cl 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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 0,40 мкм в случае NH_4Cl . 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 BaTiO_3 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 $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$ 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 BaTiO_3 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, входящих в базу данных Scopus и Web of Science

1. Y.D. Ivakin, A.V. Smirnov, M.N. Kormilitsin, A.A. Kholodkova, A.A. Vasin, **M.V. Kornyushin**, V.P. Tarasovskii, V.V. Rybal'chenko. Effect of Mechanical Pressure on the Recrystallization of Zinc Oxide in a Water Fluid

Medium under Cold Sintering // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – Vol. 15. – № 8. – P. 1228–1250.

2. Y.D. Ivakin, A.A. Smirnov, A.A. Kholodkova, A.A. Vasin, M.N. Kormilicin, **M.V. Korniyushin**, V. Stolyarov. Comparative Study of Cold Sintering Process and Autoclave Thermo-Vapor Treatment on a ZnO Sample // Crystals. – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 71.

3. A.V. Smirnov, **M.V. Korniyushin**, A.A. Kholodkova, S.A. Melnikov, A.D. Stepanov, E.V. Fesik, Y.D. Ivakin. Cold Sintering Process of Zinc Oxide Ceramics: Powder Preparation and Sintering Conditions Effects on Final Microstructure // Inorganics. – 2022. – Vol. 10. – № 11. – P. 197.

4. A.V. Smirnov, Y.D. Ivakin, **M.V. Korniyushin**, A. A. Kholodkova, A.A. Vasin, S. Ayudinyan, H.V. Kirakosyan. Effect of activating additives on the cold sintering process of $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ high-entropy ceramics // Fine Chemical Technologies. – 2022. – Vol. 17. – № 5. – P. 439–449.

5. A.V. Smirnov, **M.V. Korniyushin**, A.A. Kholodkova, S.A. Melnikov, A.D. Stepanov, E.V. Fesik, V.V. Mnatsakanyan, A. Smirnov, Y.D. Ivakin. Evaluation of the Role of the Activating Application Method in the Cold Sintering Process of ZnO Ceramics Using Ammonium Chloride // Materials. – 2023. – Vol. 16. – № 1. – P. 408.

Публикации в других изданиях

6. А.В. Смирнов, **М.В. Корнюшин**, С.В. Аюдинян. Процесс холодного спекания высокоэнтропийной керамики $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2022. – Т. 9. – № 1. – С. 42–49.

7. **М.В. Корнюшин**, Ю.Д. Ивакин, А.А. Холодкова, А.Н. Хрусталеv, Л.А. Арбанас, В.Е. Базарова, И.Д. Акиншин, А.В. Смирнов. Холодное спекание керамики титаната бария при пониженном давлении // XIII Всероссийская научно-техническая конференция «Электроника и микроэлектроника СВЧ». Сборник докладов. Санкт-Петербург. 27 – 31 мая 2024 г. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2024. – С. 22–26.