

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ОКСИДА ЦИНКА В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ ХОЛОДНОМ СПЕКАНИИ

Ю.Д. Ивакин — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия; ФГБОУ ВО МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-8416-3071. Эл. почта: ivakin@kge.msu.ru (для переписки)

А.В. Смирнов — ФГБОУ ВО МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия. Эл. почта: smirnoff-andrey2009@yandex.ru

М.Н. Кормилицин — ФГБОУ ВО МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия. Эл. почта: kmihail2013@yandex.ru

А.А. Холодкова — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. Эл. почта: anakholo@gmail.com

А.А. Васин — ФГБОУ ВО МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия. Эл. почта: vasin8989@gmail.com

М.В. Корнюшин ФГБОУ ВО МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия. Эл. почта: maksim.korn0312@yandex.ru

В.П. Тарасовский — ФГБОУ ВО МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия. Эл. почта: tarasvp@mail.ru

В.В. Рыбальченко — ФГБОУ ВО МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия. Эл. почта: VVR_01@mail.ru

©2021 г. Поступила в редакцию 03.08.2020 г. Прошла рецензирование 20.08.2020 г.
Принята к публикации 20.08.2020 г.

Методом анализа изображений, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа, исследовано влияние механического давления на изменение распределения кристаллов по размерам при обработке оксида цинка в водной среде в присутствии активирующей добавки ацетата цинка или хлорида аммония. Сравниваются результаты обработки ZnO при температурах 220—296 °С в процессах холодного спекания (ХС) керамики и в аналогичных условиях без приложения механического давления в автоклаве. Сделан вывод, что добавки в реакционную среду влияют на скорость обмена молекулами воды между водной средой и водой, связанной в структуре ZnO, активируют твердофазную подвижность и перераспределение массы между кристаллами. Механическое давление усиливает эффект активации твердофазной подвижности и приводит к увеличению вероятности коалесценции кристаллов и росту размера зерна керамики при холодном спекании. При термопаровой обработке без приложения механического давления преобладает поверхностное растекание. Предложен механизм влияния водной среды на перенос массы и изменение дисперсного состава при рекристаллизации порошка ZnO с образованием новых мелкодисперсных кристаллов, отличающихся по свойствам от кристаллов исходного порошка.

Ключевые слова: оксид цинка, холодное спекание, рекристаллизация, твердофазная подвижность в водной среде, распределение кристаллов по размерам, коалесценция, поверхностное растекание, компоненты распределения кристаллов по размерам.

ВВЕДЕНИЕ

Обработка порошка оксида цинка в среде водяных паров при температурах 100—400 °С (термопаровая обработка, ТПО) в присутствии микродобавки активатора, находящегося на поверхности частиц или в составе водяного пара, приводит к изменению дисперсности с образованием мелкокристаллического оксида цинка — порошка мелких монокристаллов [1]. Активация превращения происходит при нанесении на поверхность частиц ZnO хлорида цинка [2], хлорида аммония [1] или при переходе в среду водяного пара продуктов гидролиза хлоридов, ацетатов, а также кристаллического иода [1], помещенных с водой на дно автоклава вне контейнера с сухим оксидом цинка. Активирующим веществом является соответствующая летучая кислота. Взаимодействие оксида цинка с водой в присутствии протонов кислоты приводит к повышению в его структуре концентрации гидроксильных групп, образующихся при диссоциативной адсорбции молекул воды из окружающей среды.

При гидратации ZnO гидроксиды цинка не образуются, т.к. они неустойчивы при температурах ТПО [1, 3, 4]. Накопление гидроксильных групп вызывает рост скорости образования молекул воды и выделение их в газовую фазу; постепенно устанавливается квазиравновесие оксида цинка с водной средой, при котором скорости прямой и обратной стадий близки, но постоянно изменяются из-за совершенствования структуры твердого тела. При этом интенсивный переход молекул воды из газовой среды в структуру ZnO и обратно приводит к многочисленным локальным перестройкам, которые определяют появление твердофазной подвижности. Благодаря разной частоте локальных перестроек оксидной матрицы как простых, так и сложных оксидов, накапливаются структурные позиции с повышенным временем жизни (временем между появлением позиции и ее перестройкой при обмене молекулами воды со средой) и кристаллическая решетка совершенствуется [1, 5—7]. В результате формируется упорядоченная структура оксида цинка с гладкой поверхностью хорошо ограненных кристаллов. Кроме того, в среде водяного пара или водного флюида в ходе продолжительной выдержки образовавшегося мелкокристаллического ZnO наблюдается перераспределение массы и изменение распределения частиц образца по размерам, т.е. происходит рекристаллизация [1]. Аналогичные процессы наблюдались при образовании мелкокристаллического α -оксида алюминия (корунда) [5], а также титаната бария [6]. В работах [7, 8] при сравнении структурной подвижности оксида в условиях взаимодействия с водной средой при пониженных температурах и при нагреве на воздухе или в вакууме выше температуры Таммана ($T_{\text{Таммана}} \approx 0,5 T_{\text{пл}}$, К) было отмечено [5, 8], что низкая термическая устойчивость групп Me—ОН по сравнению с Me—О приводит к значительному понижению температуры возникновения подвижности элементов структуры твердого тела. Примеры влияния водной среды на снижение температуры превращений оксидов приведены в табл. 1.

Появление твердофазной подвижности структуры оксидов при высоких температурах в вакууме или на воздухе приводит к спеканию частиц. Уплотнение порошка при приложении механического давления в условиях высоких температур ускоряет процессы уплотнения и роста зерен, которые приводят к образованию керамики с высокой плотностью [9].

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

Таблица 1

Влияние водной среды на температуру превращений (°С)		
Превращение	Без участия воды	ТПО в водной среде
$\text{BaO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3$	1300 [10] 900—1300 [11] 850—1400 [12]	200 [6]
$\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnAl}_2\text{O}_4$	800 [13] 1000 [14] 1250 [15]	180 [16]
$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$	1400 [17, 18]	400 [19]
$3\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1000—1800 [20] 1450 [21] >1600 [22]	200—300 [23]
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{LaAlO}_3$	1600 [24] 1400 [25]	200—400 [26]
$2\text{LiOH} + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{LiNbO}_3$	1060 [27]	300—400 [26]
$\text{BaO} + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	1000 [28]	200—400 [29]
$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ кристобалит $\rightarrow \alpha\text{-SiO}_2$	900 [30] 1150 [31], 1250 [32]	400 [33—35] 400 [33—35]
$2\text{Al}(\text{OH})_3$; $2\text{AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1100—1200 [36]	400 [35, 37]
$\text{ZnO} \rightarrow$ м.к. ZnO^*	650—750 [38]	100 [1]

* м.к. — мелкокристаллический.

В недавних работах показано [39, 40], что температуры спекания оксидной керамики в присутствии воды понижаются от области выше 1000 °С до температур ниже 400 °С. Образование плотной керамики простых и сложных оксидов при пониженной температуре благодаря присутствию воды получило название процесса холодного спекания (Cold Sintering process, ХС) [41]. Например, температура спекания керамики ZnO понижается на сотни градусов (от > 1000 °С до < 200 °С) и значительно сокращается время спекания. Установлено [42, 43], что присутствие ацетатов способствует спеканию ZnO. В работе [44] процесс ХС керамики ZnO продемонстрирован при температуре 240 °С в среде 20 %-ного раствора уксусной кислоты (1,6 мол. % CH_3COOH от количества ZnO). Для объяснения влияния кислой среды водного раствора на массоперенос при спекании обычно привлекается представление о растворении напряженных участков в области контактов частиц и выделении оксида цинка на бесконтактных поверхностях с низким напряжением [45—50]. Обсуждение результатов ХС в ряде работ [51—54] привело к пониманию недостаточности механизма переосаждения для объяснения процессов, протекающих при спекании оксидов с участием воды.

При исследованиях синтеза и изменения дисперсности простых и сложных оксидов в парах воды [1, 5—7], а также в среде до- и сверхкритического водного флюида (табл. 1), сложились представления о механизмах процессов, которые

могут быть использованы при интерпретации влияния механического давления на массоперенос при холодном спекании. Мы повторили эксперимент, описанный в работе [44], по ХС ZnO в среде раствора уксусной кислоты и провели сравнительное спекание в ацетатной среде без использования уксусной кислоты [55]: на поверхность дисперсного порошка ZnO предварительно был методом пропитки нанесен ацетат цинка. Все остальные условия эксперимента не изменялись. В обоих случаях образовалась плотная керамика с аналогичной микроструктурой. Одинаковый результат обусловлен тем, что при повышенной температуре в водной среде происходит гидролиз ацетата цинка и реакционные условия сближаются: присутствие в реакционной среде кислых продуктов гидролиза добавки активирует спекание дисперсного порошка ZnO.

В настоящей работе сопоставлено влияние двух активирующих добавок — NH_4Cl и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — на рекристаллизацию оксида цинка при ТПО, автоклавной обработке в парах воды в условиях свободной засыпки порошка, и при ХС — обработке в аналогичной среде, но с приложением механического давления. Предполагается, что определение активности микродобавки в процессах перераспределения массы в условиях повышенной температуры и давления водной среды в автоклаве может способствовать оптимизации состава водной среды и условий ХС керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован дисперсный порошок оксида цинка марки х. ч. для люминофоров (Ленинградский завод «Красный химик»), уксусная кислота квалификации ч. д. а., ацетат цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации х. ч. и хлорид аммония квалификации ч. д. а.

ТПО ZnO проводили в лабораторных автоклавах объемом 17 мл с медной уплотняющей прокладкой и использованием тефлоновых контейнеров с крышкой на свободной посадке. Контейнер в автоклаве устанавливали на подставку. Воду или раствор активатора заливали на дно автоклава ниже контейнера на подставке. В контейнер помещали навеску оксида цинка в исходном состоянии или с активатором, нанесенным методом пропитки. При такой загрузке автоклава нагрев и изотермическая выдержка ZnO проходили в парах воды и соответствовали условиям ТПО. При обработке оксида цинка в гидротермальных условиях 1 г исходного ZnO был перемешан в контейнере с 0,2 мл водного раствора 1 М уксусной кислоты и 1 мл воды, а затем был залит вне контейнера на дно автоклава. Особенности заполнения автоклава водой описаны в [1]. Условия обработки оксида цинка в автоклаве представлены в табл. 2. Содержание добавки в реакционной среде рассчитывали в мольных процентах относительно количества ZnO.

Для приготовления оксида цинка с нанесенным активатором 20 г порошка ZnO перемешивали при обработке в ультразвуковой ванне с 30 мл раствора активатора в дистиллированной воде. Суспензию высушивали при температуре не выше 70 °С в течение 12 ч. Затем высушенную массу измельчали в агатовой ступке и просеивали через сито с отверстиями 300 мкм.

Процесс ХС проводили в стальной пресс-форме с индукционным нагревом (рис. 1). Пресс-форма содержала четыре пуансона (диаметром 17 мм), между которыми в середине находился порошок ZnO, а между крайними пуансонами располагались кольцевые уплотнители из тефлона или меди.

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

Таблица 2

**Условия термопаровой обработки оксида цинка
(3,46 МПа, 240 °С, 1 мл воды вне контейнера)**

№	Добавка	Количество, мол. % от ZnO	Способ введения	Время обработки, ч
T1	NH ₄ Cl	0,456	предварительно нанесено на ZnO	6
T2	NH ₄ Cl	4,56	то же	14
T3	NH ₄ Cl	7,6	то же	14
T4	Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O	0,185	то же	26
T5	ZnO:Ac·2H ₂ O	0,927	то же	24
T6	CH ₃ COOH	1,64	0,2 мл 1 М CH ₃ COOH внутри контейнера	26

В пресс-форму засыпали 2 г порошка ZnO и добавляли 0,4 мл воды или водного раствора активатора при тщательном перемешивании (20 % от массы ZnO). На пресс-форме закрепляли горячий спай термопары в углублении около образца. Пресс-форму с нагревателем устанавливали по оси гидравлического пресса П-50. Усадку порошка в пресс-форме контролировали по осевому смещению нижней платформы гидравлического пресса индикатором перемещений часового типа (с ценой деления 10 мкм), закрепленным на неподвижной раме. Условия представлены в табл. 3, где относительная плотность означает отношение плотности керамического образца, содержащего поры, к теоретической плотности материала, не содержащего пор.

Основные эксперименты ХС выполнены при герметизации рабочего объема пресс-формы тефлоновыми кольцами. В одном эксперименте для сравнения использованы медные кольца, которые перед использованием подвергались

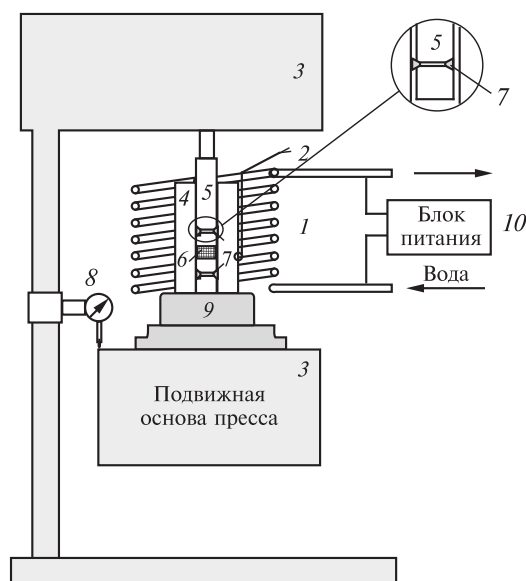


Рис. 1. Схема установки для холодного спекания:

1 — спираль индукционного нагревателя; 2 — термопара; 3 — гидравлический пресс П-50; 4 — матрица пресс-формы; 5 — набор пуансонов; 6 — порошок ZnO; 7 — кольца уплотнения; 8 — профилометр; 9 — подставка; 10 — блок питания

Таблица 3

Условия холодного спекания оксида цинка и относительная плотность полученной керамики

№	Добавка; мол.% от ZnO	Отношение ZnO : H ₂ O, (мас.)	Материал колец уплотнения пресс-формы	Режим			Относительная плотность продукта
				давление прессования, МПа	темпера- тура, °С	время, мин	
C1	*NH ₄ Cl; 0,456	3,4 : 0,1	тефлон	283— 340	296	80 + 15	—
C2	*NH ₄ Cl; 4,56	2 : 0,4	тефлон	396—88—396	246	60+60+60	0,82
C3	*NH ₄ Cl; 7,6	2 : 0,4	тефлон	88—396	255	15 + 50	0,91
C4	*NH ₄ Cl; 7,6	2 : 0,4	тефлон	396	234	60 + 60 + 60	0,98
C5	*Zn(Ас) ₂ ·2H ₂ O; 0,185	3 : 0,4	тефлон	396— 88	20—220	60+60	0,83
C6	*Zn(Ас) ₂ ·2H ₂ O; 0,927	2 : 0,4	медь	396—440	20—250	20+30+60	0,94
C7	*Zn(Ас) ₂ ·2H ₂ O; 0,927	2 : 0,4	тефлон	396—88	20—255	60+80	0,96
C8	CH ₃ COOH; 1,64	2 : 0,4	тефлон	396—88	20—220	60+60	0,98

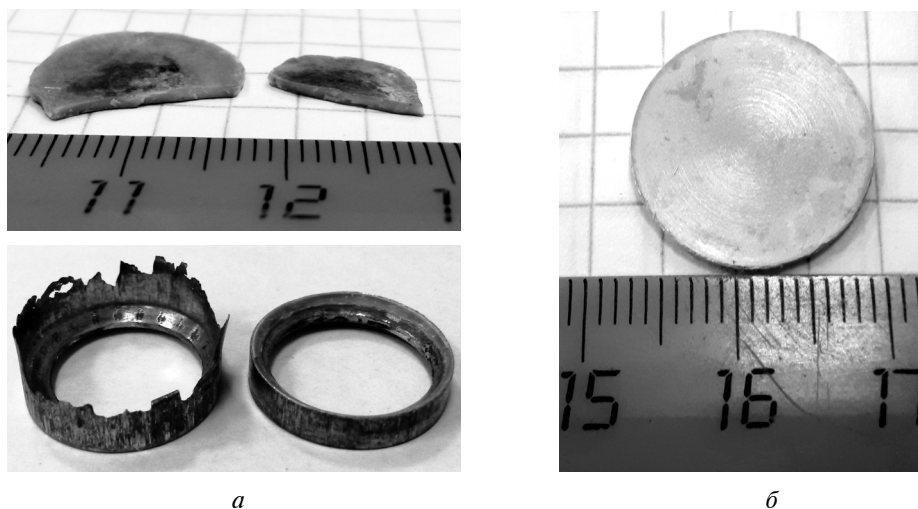
* Добавка предварительно нанесена на ZnO.

отжигу. В этом случае движение пуансонов затруднено большим сопротивлением скольжению по стальной поверхности меди по сравнению с тефлоном. На рис. 2 представлены фотографии уплотняющих колец из меди и полученного образца. Хорошо видны следы деформации верхнего медного кольца после скольжения по стенке матрицы пресс-формы. Режим спекания показан на рис. 3. Уплотнение порошка началось после ступенчатого повышения усилия прессования, достигнутая величина которого далее не менялась.

При ХС ZnO (образец С2, добавка 4,56 мол. % NH₄Cl) с герметизацией пресс-формы тефлоновыми кольцами был получен керамический образец с относительной плотностью 0,82 (табл. 3) и остаточной влажностью 0,2 % (масса воды 0,0034 г). Сухому образцу с массой 1,6582 г, соответствует объем $1,6582 / (5,61 \cdot 0,82) = 0,36 \text{ см}^3$ и объем промежутков между зернами $0,36 \cdot 0,18 = 0,065 \text{ см}^3$. При 250 °С в объеме промежутков содержится 0,0013 г насыщенного пара воды. Оставшиеся 0,0021 г воды занимают 4 % объема промежутков. Здесь $5,61 \text{ г/см}^3$ — плотность ZnO, а $0,7992 \text{ г/см}^3$ и $0,02 \text{ г/см}^3$ — плотность воды и водяного пара при 250 °С [56]. Таким образом, при уменьшении рабочего объема в ходе прессования основная часть первоначально добавленной воды (0,4 мл, см. табл. 2) выдавилась, и зерна керамики формировались в среде водяного пара. Благодаря этому взаимодействие ZnO с водяным паром при ХС в пресс-форме с тефлоновым уплотнением и при ТПО происходило в одинаковой среде, но отличалось влиянием механического давления.

При ТПО давление водяного пара в автоклаве при температуре 240 °С составляет 3,46 МПа [56]. В рабочем объеме герметичной пресс-формы давление среды может увеличиваться за счет механического давления до величин 88—440 МПа (табл. 3). В экспериментах как с медными, так и с тефлоновыми уплотнитель-

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**



a

б

Рис. 2. Таблетки из ZnO:

a — образец С7 и вид кольцевых медных уплотнений при ХС в ацетатной среде; слева — верхнее кольцо, справа — нижнее; *б* — образец С3 при ХС в среде с добавкой NH_4Cl

ными кольцами вода выдавливалась из пресс-формы, т.е. герметичности не было и давление до максимальных величин не поднималось. В пресс-форме с медными кольцами (образец С6, табл. 3) сохранилось в 9 раз больше конденсированной воды (0,03 г или 0,0375 мл при 250 °С). Это обусловлено тем, что при механическом давлении несжимаемая жидкая вода выдавливается через тефлоновые кольца, которые в отличие от меди размягчаются в нагретой пресс-форме. Объем промежутков в сухом образце с относительной плотностью 0,94 и массе 1,1 г составил 0,0125 см³. Таким образом остаточная вода заполняла все промежутки между кристаллами, и ХС ZnO в пресс-форме с медными кольцами происходило в гидротермальных условиях. Большой коэффициент заполнения

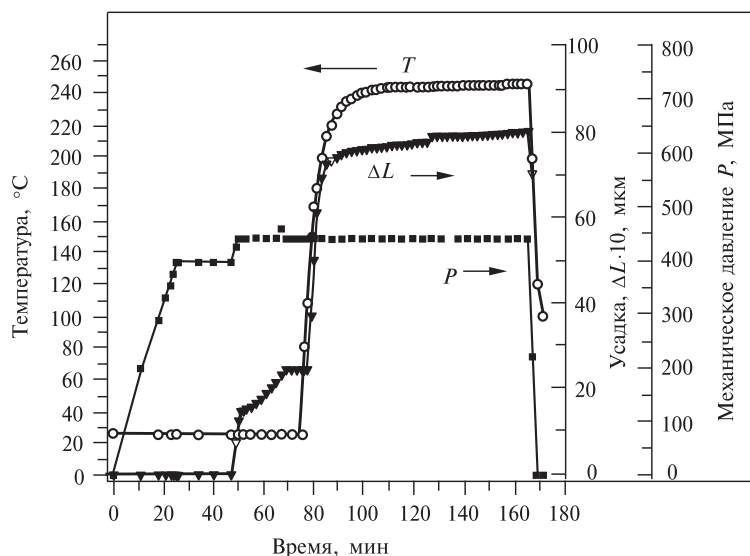


Рис. 3. Режим холодного спекания ZnO с медными кольцами герметизации пресс-формы

свободного пространства жидкой водой приводит к давлениям среды, значительно превышающим равновесное давление водяного пара в автоклаве [57].

Фазовый состав образцов определяли на дифрактометрах Rigaku D/Max-2500 и XRD-6000 Shimadzu с $\text{CuK}\alpha$ излучением в диапазоне $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$. Экспериментальные дифрактограммы сопоставляли с данными базы PDF-2.

Кажущуюся плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 2409-2014.

Морфологию порошков и сколов керамики исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 LA. Распределение по размерам кристаллов порошка и зерен керамики определяли методом анализа изображений [5], полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ-изображений). Микроструктуру керамики анализировали по СЭМ-изображениям ее скола. В случае изометричных частиц характеристикой их размера являлся диаметр. Для образца с кристаллами неизометричной формы измеряли площадь контура изображения частицы. Полученную площадь контура частицы $S \pm \Delta S$ пересчитывали в эквивалентный диаметр по формуле $d = (4S/\pi)^{1/2}$. С помощью стандартной программы Image-Pro определяли размеры от 2000 до более 3000 частиц. Чем больше число измеренных частиц, тем чувствительнее распределение к особенностям дисперсного состава. Из-за трудоемкости ручных измерений использовался подход с минимальным объемом операции, при котором достигалась удовлетворительная точность определения параметров распределения. Ручной вариант измерений позволяет сделать надежную выборку изображений частиц, исключая их агломераты, или определить статистическую характеристику для агломератов. Существующие варианты программного анализа изображений частиц больше подходят для технической характеристики дисперсности порошка.

При анализе полученных измерений простым усреднением размеров всех кристаллов определялся общий средний размер и погрешность вычислений $D \pm \Delta D$, мкм. Аппроксимацию экспериментальных точек распределения по размерам выполняли с помощью логнормальной функции [5]. Если для аппроксимации требовалось несколько функций с разными параметрами, то считалось, что каждая функция описывает распределение по размерам кристаллов разных компонентов дисперсного состава, которые отличаются морфологическими особенностями, обусловленными условиями их формирования. Из распределения по размерам получался средний размер (d , мкм) кристаллов каждого компонента дисперсного состава, а также два параметра A_i и w_i . Первый пропорционален числу кристаллов компонента распределения, второй — ширине распределения, которая зависит от однородности условий формирования кристаллов. Отношение $A_i/\sum A_i$ позволяет определить долю кристаллов компонента в общем числе кристаллов порошка. Величина ошибки измерений для общего среднего размера обусловлена большим числом усредняемых величин, в то время как при определении среднего размера кристаллов разных компонентов число измерений может заметно уменьшаться.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 показаны дифрактограммы образцов ТПО и ХС ZnO. На дифрактограмме образца ТЗ, полученного при ТПО в среде с NH_4Cl (рис. 4а), кроме

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

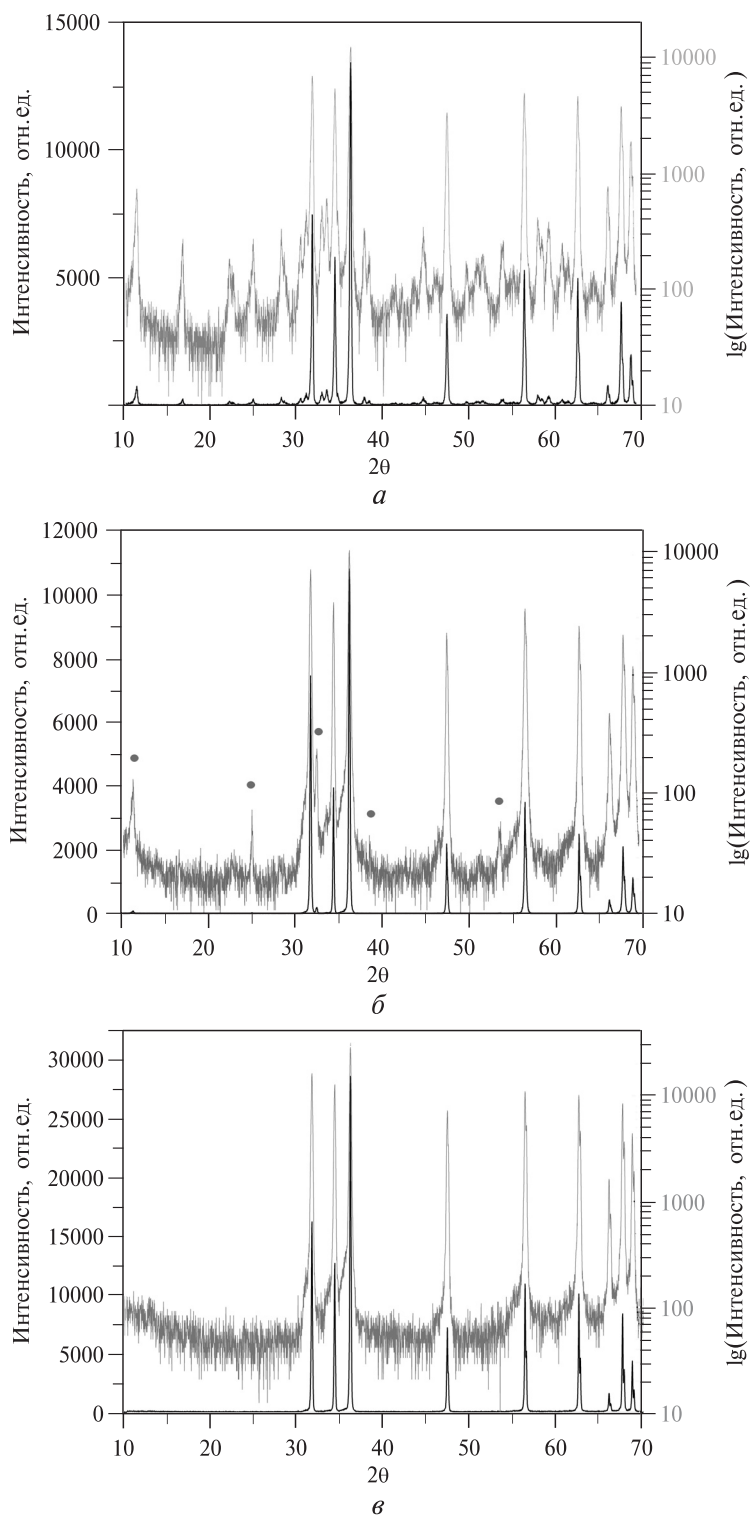


Рис. 4. Дифрактограммы образцов ZnO:

a — ТЗ после ТПО; *б* — СЗ после ХС в среде с 7,6 мол. % NH_4Cl ; *в* — С8 после ХС в среде раствора уксусной кислоты. Дифрактограммы показаны в двух масштабах

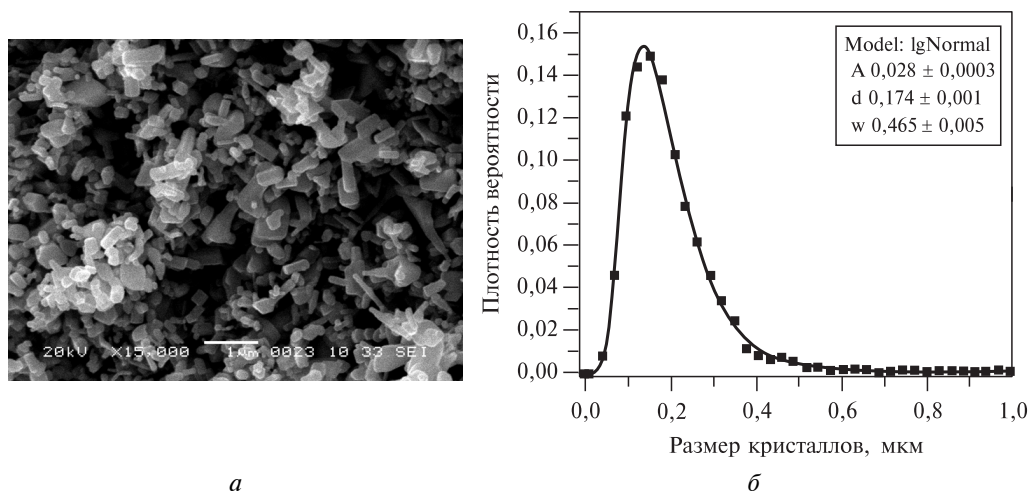


Рис. 5. Морфология (а) и распределение по размерам кристаллов (б) исходного оксида цинка

рефлексов оксида цинка видны рефлексы низкой интенсивности фазы моногидрата гидроксихлорида цинка — $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (JCPDS 7-155), присутствие которой в аналогичном образце было отмечено в работе [1]. Появление фазы $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ с температурой разложения $250^\circ C$ наблюдали в [58], а также в [48]. На дифрактограмме образца СЗ (рис. 4б) ХС при температуре $255^\circ C$ круглым значком отмечены следы неидентифицированных продуктов распада этой фазы. На дифрактограмме (в) керамического образца 2.1 в диапазоне $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ присутствуют характерные рефлексы ZnO со структурой вюрцита; посторонних рефлексов нет.

На рис. 5 приведено СЭМ-изображение и распределение по размерам кристаллов исходного порошка ZnO. Общий средний размер кристаллов составляет $0,193$ мкм. Распределение по размерам описывается мономодальной функцией [5], т.е. имеет один компонент со средним размером кристаллов $0,174$ мкм.

Холодное спекание и термопаровая обработка оксида цинка в водной среде с добавкой NH_4Cl

На рис. 6 показаны результаты ХС и ТПО оксида цинка с предварительно нанесенной добавкой $0,456$ мол. % NH_4Cl (табл. 3). Оба распределения по размерам кристаллов для образцов ХС и ТПО имеют близкий вид и содержат выделенный на оси размеров мелкодисперсный компонент и по три компонента с перекрывающимися интервалами размеров. На СЭМ-изображениях образцов ХС и ТПО видно, что основная масса кристаллов имеет одинаковую округлую форму частиц. Кристаллы образца Т1, полученного при ТПО ZnO, имеют гладкие грани правильной формы и больший размер, что отражается в величине общего среднего размера (D) кристаллов $0,500 \pm 0,005$ мкм и $0,320 \pm 0,004$ мкм. Зерна керамики ХС менее изометричны, более крупные из них имеют вынужденную огранку со следами соседних мелких сферических кристаллов (рис. 6а). Подобные кристаллы с вынужденной огранкой соответствуют начальному этапу роста зерен керамики, последовательные этапы формирования которых можно проследить на СЭМ-изображениях (рис. 7)

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

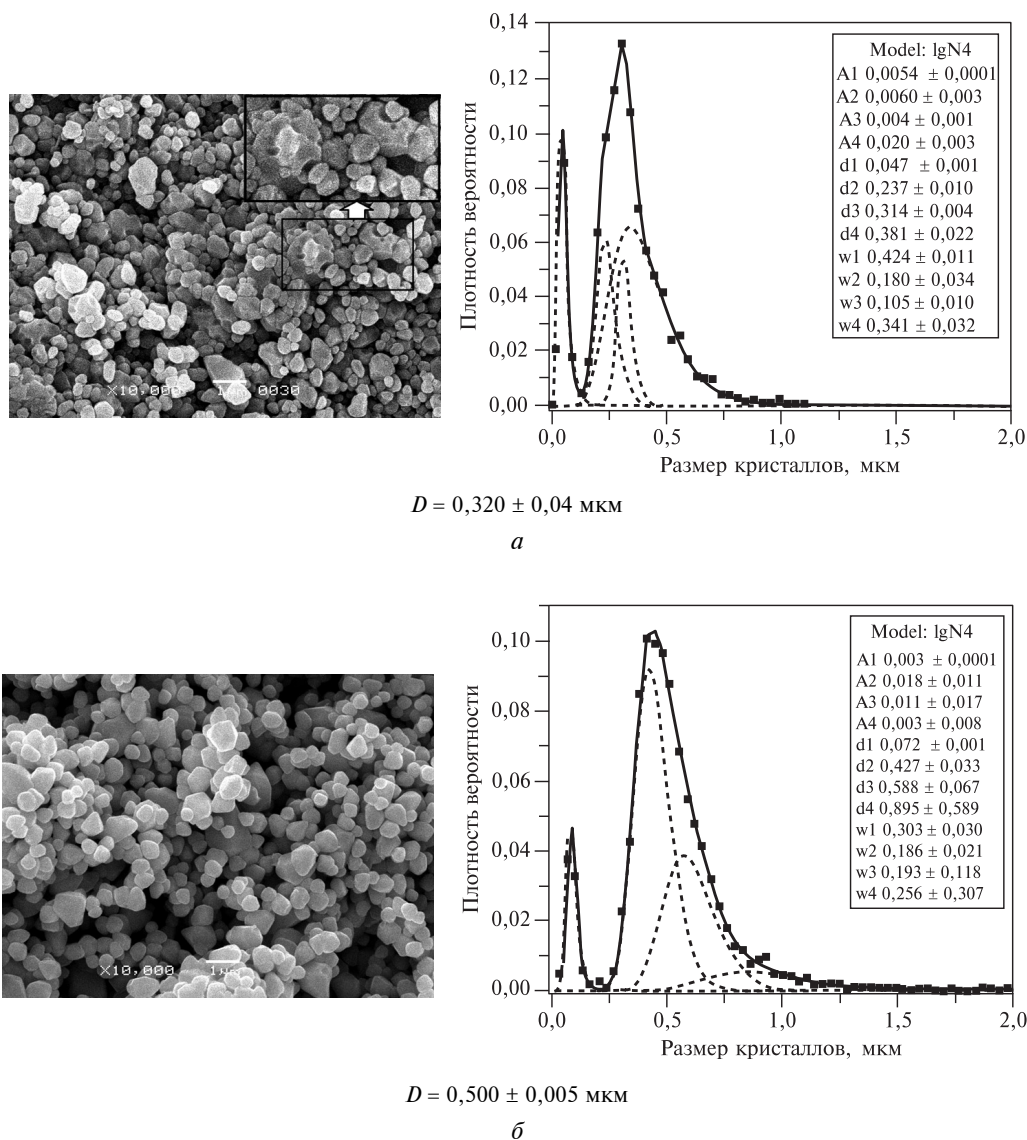
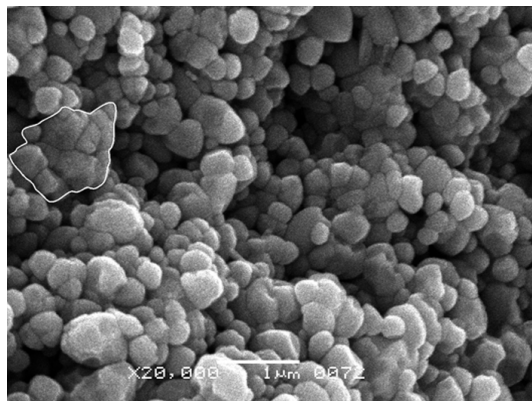


Рис. 6. СЭМ-изображения и распределение по размерам:

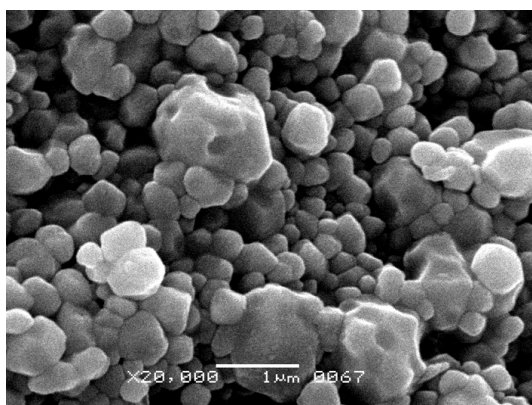
а — зерна образца керамики С1; *б* — кристаллы образца Т1 оксида цинка с нанесенной добавкой 0,456 мол. % NH_4Cl . *D* показывает величину общего среднего размера кристаллов

микроструктуры образцов керамики ХС, полученных при большем содержании добавки NH_4Cl в реакционной среде. Скол керамики проходит по границам между зернами. Благодаря этому хорошо видна огранка кристаллических зерен, образовавшаяся при заполнении свободного пространства в ходе перераспределения массы кристаллов. На СЭМ-изображениях скола образцов С2, С3 и С4 видно, что мелкие кристаллы деформируются в тесной упаковке и могут образовывать плотные агломераты с узкими границами. На рис. 7а пример агломерата выделен по контуру. За счет исчезновения границ происходит коалесценция кристаллов и образование зерен с ярко выраженной вынужденной огранкой. С ростом содержания добавки до 4,56 и 7,6 мол. %



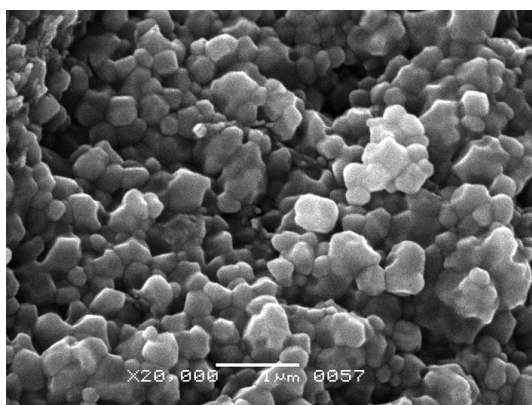
$$D = 0,264 \pm 0,002 \text{ мкм}$$

a



$$D = 0,382 \pm 0,004 \text{ мкм}$$

б



$$D = 0,274 \pm 0,004 \text{ мкм}$$

в

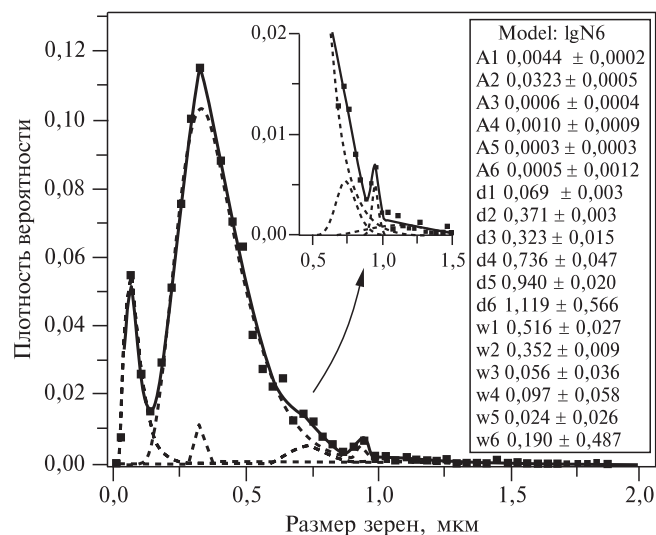
Рис. 7. СЭМ-изображения микроstructures керамики ХС оксида цинка в среде с добавкой NH_4Cl :

a — образец С2 4,56 мол. %, по контуру выделен плотный агломерат кристаллов; *б* — образец С3 и *в* — образец С4, 7,6 мол. %

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

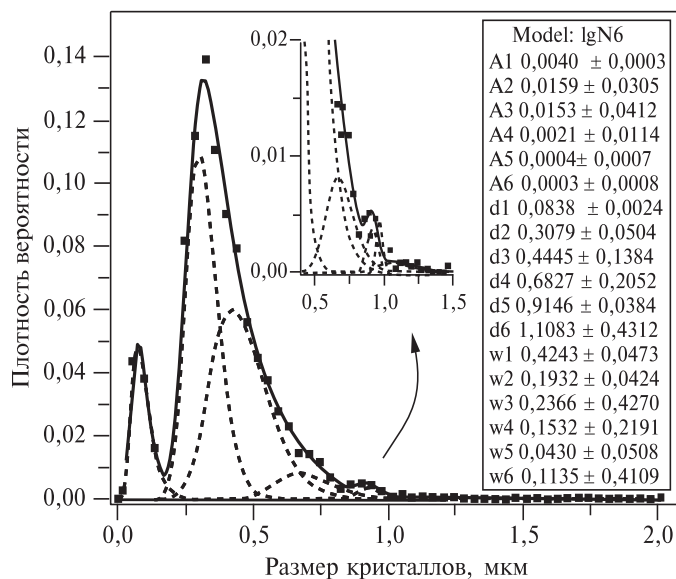
подвижность структуры кристаллов повышается, коалесценция охватывает большее число кристаллов, меняется размер зерен керамики (рис. 7 а, б, в), плотность керамики растет (табл. 2).

Распределение по размерам кристаллов образцов ТПО и зерен керамики ХС (рис. 6 и рис. 8) при низком и высоком содержании активатора имеют близкий вид, но отличаются числом компонентов. С ростом содержания активатора



$D = 0,382 \pm 0,004$ мкм

а



$D = 0,383 \pm 0,003$ мкм

б

Рис. 8. Распределение по размерам зерен керамики образец С3 (а) и кристаллов продукта ТПО оксида цинка — образец Т3 (б), полученных в среде с содержанием 7,6 мол. % NH_4Cl

число компонентов распределения увеличивается, меняются средние размеры их кристаллов, однако мелкодисперсный компонент сохраняется и средний размер его кристаллов изменяется незначительно. Очевидно, именно мелкие кристаллы этого компонента оставляют следы на растущих зернах керамики, создавая облик вынужденной огранки.

Холодное спекание и ТПО оксида цинка в водно-ацетатной среде

На рис. 9 сопоставлены СЭМ-изображения и распределение по размерам зерен керамики ХС и кристаллов ТПО ZnO с нанесенной добавкой 0,185 мол. % ацетата цинка. Кристаллы образца Т4, полученные при ТПО оксида цинка, заметно крупнее, чем на сколе керамики ХС, но в обоих случаях имеют близкую округлую форму частиц, сходное распределение по размерам кристаллов и

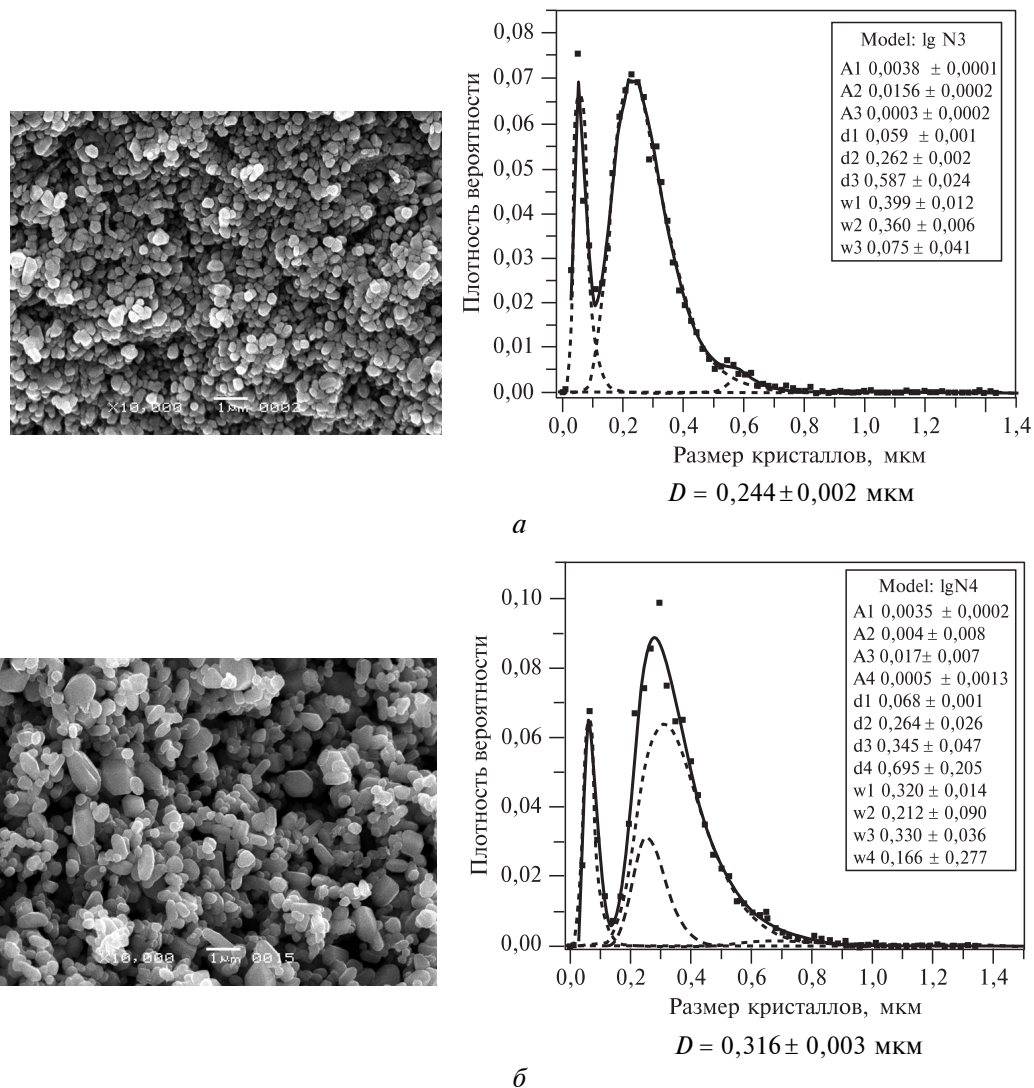


Рис. 9. СЭМ-изображения и распределение по размерам:
 а — зерна образца С5 керамики ХС; б — кристаллы образца Т4 продукта ТПО оксида цинка с нанесенной добавкой 0,185 мол. % ацетата цинка. D — общий средний размер

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

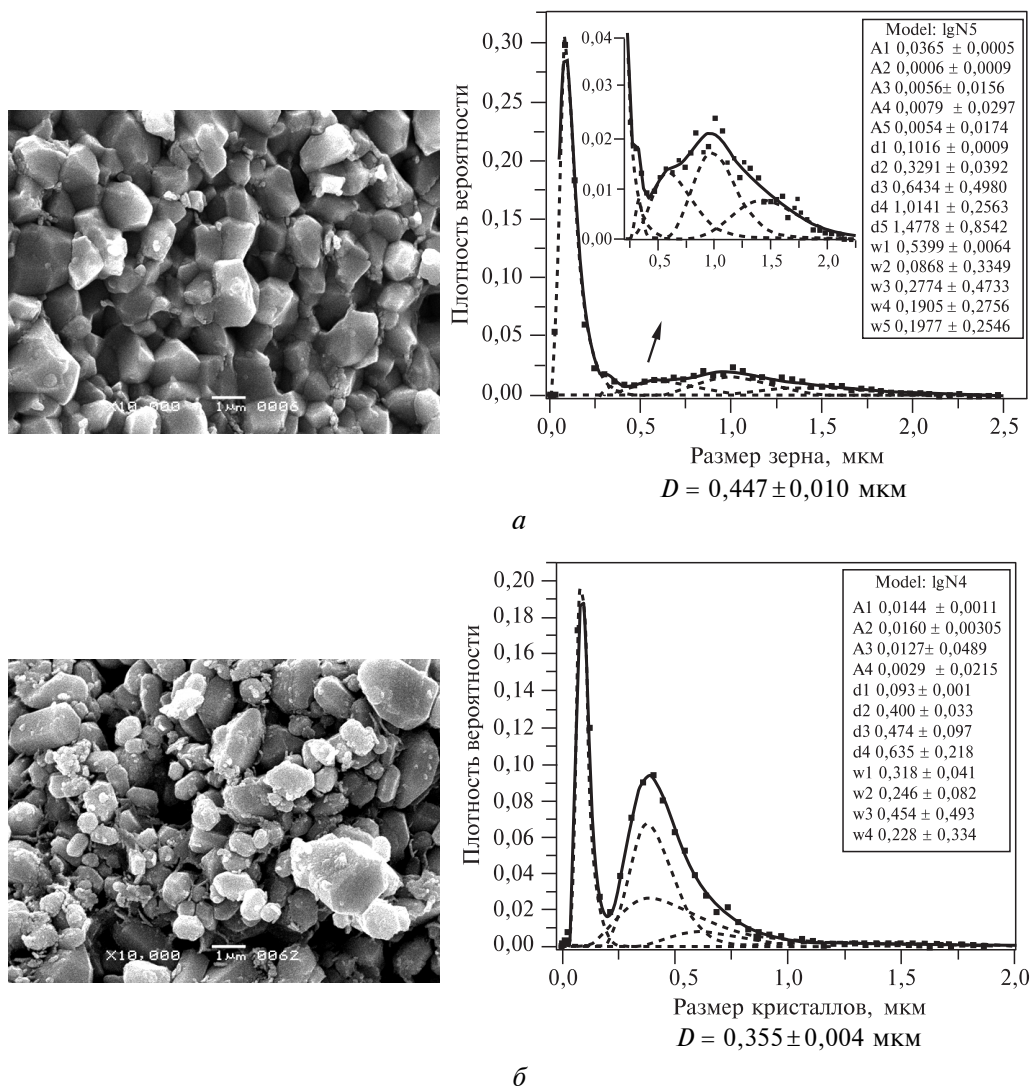


Рис. 10. СЭМ-изображение и распределение по размерам:

а — зерна скола керамического образца С6; *б* — кристаллы образца Т5, полученные при обработке оксида цинка с нанесенной добавкой 0,927 мол.% ацетата цинка

содержат выделенный на оси размеров мелкодисперсный компонент. Средний размер кристаллов по сравнению с исходным увеличился в 1,26 при ХС и в 1,64 раза при ТПО. Это означает, что при ХС и ТПО происходит медленный перенос массы. Продолжительность обработки при ТПО существенно больше и увеличение размера кристаллов заметнее, чем при ХС. Однако на СЭМ-изображении скола керамики (рис. 9*а*) отсутствуют зерна с вынужденной огранкой и образец керамики имеет невысокую плотность (табл. 3). Следовательно, содержание активатора в реакционной среде оказалось ниже уровня, необходимого для коалесценции кристаллов.

На рис. 10 приведены СЭМ-изображения и размерные распределения образцов ХС и ТПО ZnO, полученных в среде, содержащей 0,927 мол. % ацетата цинка. На сколе образца С6 видно, что повышение содержания активатора в

реакционной среде привело к быстрому массопереносу с заполнением практически всего свободного пространства, формированию вынужденной огранки зерен и образованию керамики с высокой плотностью (0,94; табл. 3).

Гидротермальная обработка в автоклаве густой суспензии ZnO в водном растворе уксусной кислоты (с содержанием в среде 1,64 мол. %) при 240 °С в течение 26 ч привела к образованию плотного агломерата. На рис. 11 показано СЭМ-изображение его осколка (а) и микроструктуры скола (б), а также распределение по размерам кристаллов (в). Общий средний размер кристаллов составил $0,403 \pm 0,005$ мкм. На дифрактограмме (рис. 11г) присутствуют только рефлексы ZnO. Агломерат содержит крупные сферические поры и мелкие поры свободного межзеренного пространства. В распределении кристаллов по размерам (РКР) присутствуют выделенный мелкодисперсный компонент

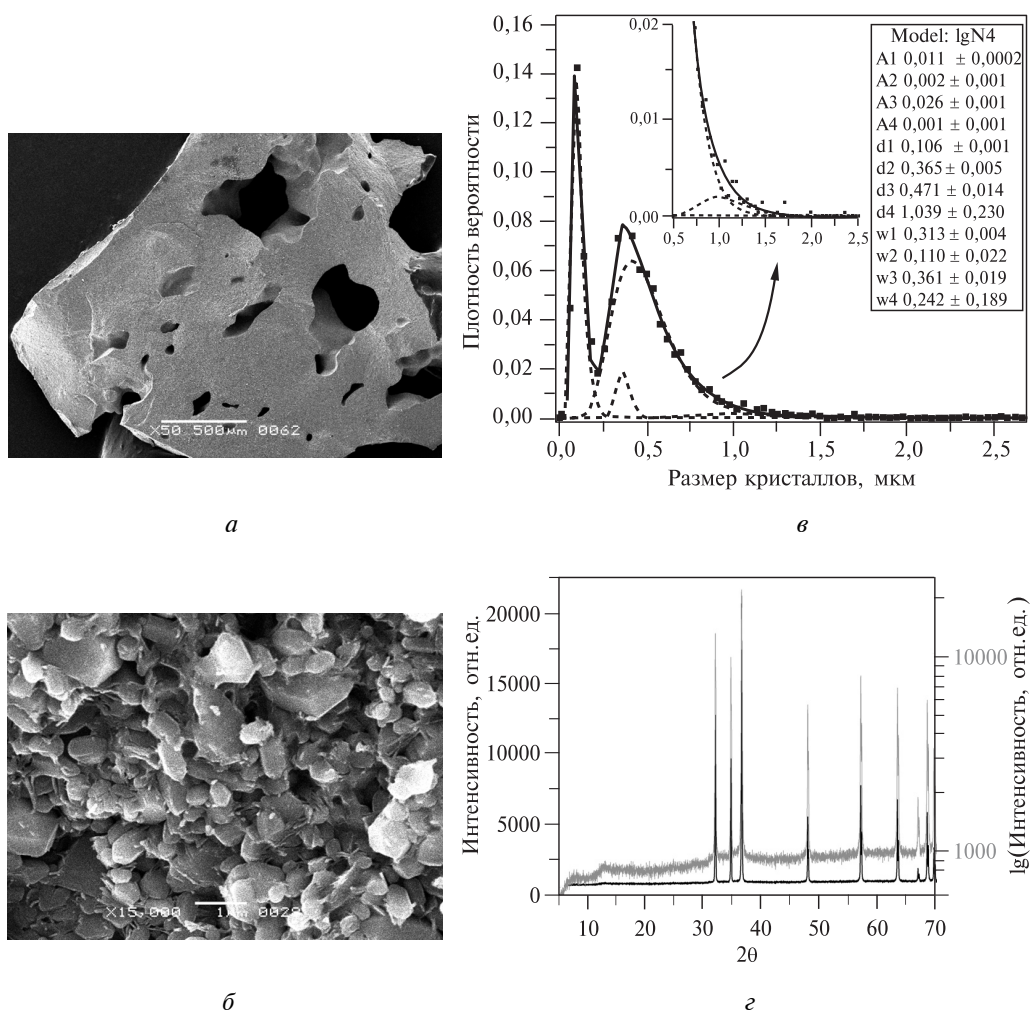


Рис. 11. СЭМ-изображение:

а — осколка; б — микроструктуры скола агломерата, образовавшегося при 240 °С автоклавной обработки ZnO в среде 1,64 мол. % раствора уксусной кислоты (образец Т6); в — распределение по размерам кристаллов; г — дифрактограмма образца. $D = 0,403 \pm 0,005$ мкм

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

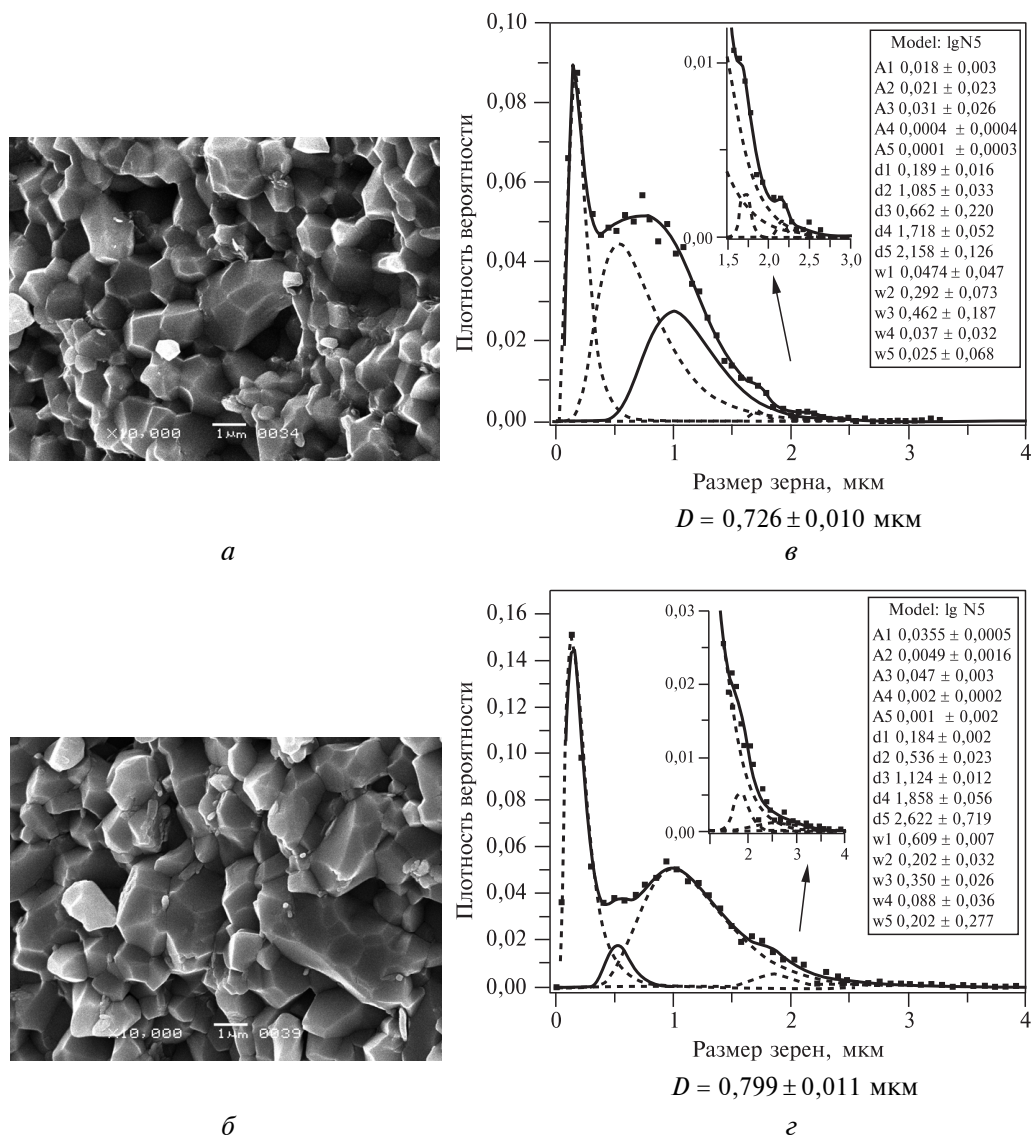


Рис. 12. СЭМ-изображение (а, б) микроstructures [55] и распределения по размерам (в, г) зерен керамики ХС-образца С8 (а, в) в среде уксусной кислоты 1,6 мол. % при 220 °С и образца С7 в среде 0,927 мол. % $Zn(Ac)_2$ при 255 °С (б, г)

в интервале размеров 0—0,25 мкм, а также три компонента в интервале 0,25—1 мкм (как на рис. 10б). Эти три компонента имеют широкие перекрывающиеся диапазоны размеров и заключают в себе основную массу ZnO.

На рис. 12 приведены РКР для образцов ХС в среде с близким содержанием ацетат-ионов, созданным раствором уксусной кислоты (образец С8, рис. 12а) и предварительно нанесенным ацетатом цинка (образец С7, рис. 12б). Образцы С7 и С8 имеют практически одинаковые средние размеры зерен и микроstructure, СЭМ-изображения которых были опубликованы ранее [55]. При ХС этих образцов использовались тефлоновые кольца и процесс протекал в среде водяных паров. На рис. 12 видно, что мелкодисперсный компонент и

компоненты основного состава кристаллов расположены в диапазонах 0—0,5 мкм и 0,5—2 мкм соответственно.

Сравнительная характеристика процессов обработки ZnO в средах с разными активаторами превращения

При сравнении микроструктуры образцов ХС (рис. 7, 10а, 12) видно, что характер коалесценции в ацетатной среде и в присутствии NH_4Cl различается, но в обоих случаях не затрагивает кристаллы мелкодисперсного компонента. Причем доля кристаллов мелкодисперсного компонента в ацетатной среде существенно выше, чем в среде с NH_4Cl , и в области малых размеров у образца ХС (рис. 10а) наблюдаются два мелкодисперсных компонента, отличающихся от основной группы компонентов РКР.

Полученные результаты показывают, что изменение дисперсности порошка ZnO при взаимодействии кристаллов с водной средой при ТПО и ХС определяются соотношением медленного и быстрого механизмов массопереноса [1]: диффузионным поверхностным растеканием и коалесценцией. Оба механизма обусловлены твердофазной подвижностью структуры кристаллов, на появление которой влияет температура, давление водной среды и содержание активатора. Перенос массы по механизму растворения-осаждения в среде водяного пара не происходит [1]. Кроме изменения размера кристаллов при ХС и ТПО все их множество оказывается дифференцированным на группы, объединенные общими морфологическими особенностями в два типа компонентов РКР. Один тип компонентов составляют мелкодисперсные кристаллы, которые, несмотря на процессы переноса массы, сохраняются как в условиях ХС, так и после длительной обработки порошка при ТПО. Другой тип компонентов охватывает более крупные кристаллы с широкими перекрывающимися РКР. Отличие двух типов компонентов проявляется в условиях действия механического давления при ХС: быстрый перенос массы по механизму коалесценции происходит между кристаллами второго типа компонентов, а мелкодисперсные кристаллы первого типа компонентов в коалесценции не участвуют. При этом дифференциация кристаллов на разные компоненты сохраняется. Хотя причина более высокой устойчивости мелкодисперсных фракций пока не ясна, сам факт ее существования указывает на то, что процесс протекает не по механизму переосаждения оксида из раствора.

В условиях ТПО вероятность коалесценции резко снижается и в ходе обработки на размер кристаллов преимущественно влияет поверхностное растекание. Нужно отметить, что коалесценция кристаллов зависит от содержания активатора. При низком содержании активатора несмотря на механическое давление коалесценция не проявляется (образцы С5 и Т4 на рис. 9). Однако за короткое время ХС-кристаллы образца С5 приобрели сферическую форму, и их размер увеличился по сравнению с исходным в 1,26 раза. Следовательно, благодаря активатору появилась структурная подвижность, вызвавшая размерные и морфологические изменения. При этом отдельные зерна керамики могут уже образовываться (образец С1, рис. 6а), но для многочисленных актов коалесценции при механическом давлении необходимо превышение некоторой критической подвижности структуры. Похожий результат получен в [54] при ХС в системе с кристаллической добавкой $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Показано, что массоперенос связан не с жидкой водой, а с присутствием адсорбированной и структурной воды. Авторы называют добавку $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ транспортной

фазой, которая способствует усилению поверхностной диффузии и росту зерна. Механизм действия транспортной фазы в работе не рассматривается. Обнаружено также, что повышение содержания добавки более 0,24 мол. % при температуре ХС 120 °С приводит к скачку плотности керамики, а при температуре ХС 200 °С скачок плотности сопровождается увеличением размера зерен на 150 % и появлением хорошо ограненных кристаллов. На представленных СЭМ-изображениях микроструктуры не видно образования вынужденной огранки зерен и плотность керамики при 200 °С составляет 85 %. Также как в случае образца С5, полученного в нашей работе при ХС оксида цинка в среде с 0,185 мол. % $Zn(Ас)_2 \cdot 2H_2O$ (табл. 3), содержания ацетатной добавки оказалось достаточно для изменения морфологии кристаллов, но мало для активации их коалесценции. Авторы сравнивают полученные результаты с работой Фунахаша [44], в которой при температуре ХС 238 °С получена керамика с плотностью 98 % благодаря использованию уксусной кислоты в качестве «транспортной фазы», и объясняют разницу плотности образцов возможным термическим разложением добавки $Zn(Ас)_2 \cdot 2H_2O$ раньше, чем она выполнит транспортную функцию. Однако при ХС образцов в работе [44] и образцов С7 и С8 в табл. 3 содержание ацетат ионов в реакционной среде было в 3 и почти в 4 раза больше, что приводило к коалесценции кристаллов. Таким образом, можно заключить, что существуют по крайней мере два пороговых значения содержания добавки в среде, при которых происходит смена стадий массопереноса, определяющих скорость процесса. Первое относится к активации структурной подвижности и поверхностного растекания, второе — к коалесценции. В [48] максимальная плотность керамики ХС 99 % при 120 °С и механическом давлении 530 МПа получена при содержании 0,67 мол. % $Zn(Ас)_2 \cdot 2H_2O$ в реакционной среде. Это значение может служить нижней оценкой для второго порога процесса массопереноса при ХС оксида цинка.

Мелкодисперсные кристаллы первого типа компонентов отличает особенность, связанная с температурным порогом их появления [1]. В области температур ниже 140 °С при ТПО порошка ZnO, содержащего нанесенную добавку 0,456 мол. % NH_4Cl , наблюдается рост размера кристаллов и дифференциация их на разные компоненты РКР. При температуре ТПО 140 °С в распределении по размерам кристаллов появляется выделенный на оси размеров мелкодисперсный компонент. В интервале температур 140—300 °С средний размер кристаллов этого компонента составляет 0,07—0,1 мкм. Выше 300 °С средний размер кристаллов мелкодисперсного компонента скачком увеличивается до уровня 0,2—0,4 мкм. Вместе с этим резко вырастает общий средний размер кристаллов. Влияние условий обработки порошка ZnO на размеры кристаллов двух типов компонентов РКР, обнаруженное в настоящей статье, представлено в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что диапазон размеров мелкодисперсных компонентов составляет треть от диапазона основных компонентов. Основные и мелкодисперсные компоненты имеют три размерных сочетания. В зависимости от условий ХС и ТПО происходит сдвиг размерных диапазонов, который выглядит как взаимосвязанный попарный переход от одного сочетания к другому. На сдвиг размерных диапазонов влияет количество активатора в реакционной среде и механическое давление. При увеличении содержания активатора диапазоны сдвигаются с коэффициентом 1,25: в среде с NH_4Cl — образцы С1, Т1 и С3, Т3; в ацетатной среде — образцы С5, Т4 и Т5, Т6. Действие механического

Таблица 4

Влияние условий обработки на диапазоны размеров двух типов компонентов распределений

Образец	Среда обработки	Условия обработки	Диапазоны размеров двух типов компонентов, мкм	
			мелкодисперсных	основных
С1	0,456 мол. % NH ₄ Cl; пары воды	ХС, 296 °С	0—0,2	0,2—0,8
Т1	0,456 мол. % NH ₄ Cl; пары воды	ТПО, 240 °С	0—0,2	0,2—0,8
С3	7,6 мол. % NH ₄ Cl; пары воды	ХС, 255 °С	0—0,25	0,25—1,0
Т3	7,6 мол. % NH ₄ Cl; пары воды	ТПО, 240 °С	0—0,25	0,25—1,0
С5	0,185 мол. % Zn(Ас) ₂ ; пары воды	ХС, 220 °С	0—0,2	0,2—0,8
Т4	0,185 мол. % Zn(Ас) ₂ ; пары воды	ТПО, 240 °С	0—0,2	0,2—0,8
Т5	0,927 мол. % Zn(Ас) ₂ ; пары воды	ТПО, 240 °С	0—0,25	0,25—1,0
Т6	1,6 мол. % CH ₃ COOH; раствор	ТПО, 240 °С	0—0,25	0,25—1,0
С6	0,927 мол. % Zn(Ас) ₂ ; раствор	ХС, 250 °С	0—0,5	0,5—2,0
С7	0,927 мол. % Zn(Ас) ₂ ; пары воды	ХС, 255 °С	0—0,5	0,5—2,0
С8	1,6 мол. % CH ₃ COOH; пары воды	ХС, 220 °С	0—0,5	0,5—2,0

давления с образованием плотной керамики в среде с NH₄Cl не влияет на положение диапазонов (образцы Т3 и С3), а в ацетатной среде приводит к сдвигу с коэффициентом 2 (образцы Т5, Т6 и С6-С8).

Интересно, что плотность водной среды не влияет на положение диапазонов. Образцы С6 и С7 получены при ХС оксида цинка с одинаковым содержанием ацетатной добавки при герметизации пресс-формы тефлоновыми (образец С7) и медными (образец С6) кольцами. Диапазоны мелкодисперсных и основных компонентов образцов С6 и С7 совпадают, но численная доля мелкодисперсных компонентов при ХС в гидротермальной среде (рис. 10а, образец С6) значительно больше, чем в среде водяного пара (рис. 12г, образец С7). Перенос массы от основных компонентов к мелкодисперсным вызван давлением жидкой водной среды, т.к. вид распределения по размерам кристаллов для образцов Т5 (среда водяного пара, рис. 10б) и Т6 (среда раствора, рис. 11в) отличается незначительно. Разница давлений среды при ХС обусловлена отмеченным выше отличием герметичности конструкции пресс-формы. Удивительная согласованность изменений размерных диапазонов двух типов дисперсного состава и перераспределения массы между его компонентами в зависимости от условий обработки при ХС и ТПО в присутствии разных активирующих добавок, свидетельствует о едином механизме структурной самоорганизации материала на основе общего свойства — подвижности его элементов. Кроме того, в механизме организации материала проявляется дискретность как самого образования компонентов распределения, так и изменения их размерных соотношений.

Вид активатора определяет также предпочтительный режим ХС. В ацетатной среде применялся описанный в работе [44] режим, при котором сначала

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

выполняется уплотнение порошка без нагрева при механическом давлении 396 МПа, затем давление прессования понижается до 88 МПа и процесс ХС проводится при заданной температуре. Оказалось, что в водной среде с добавкой NH_4Cl требуется иной режим спекания (рис. 13).

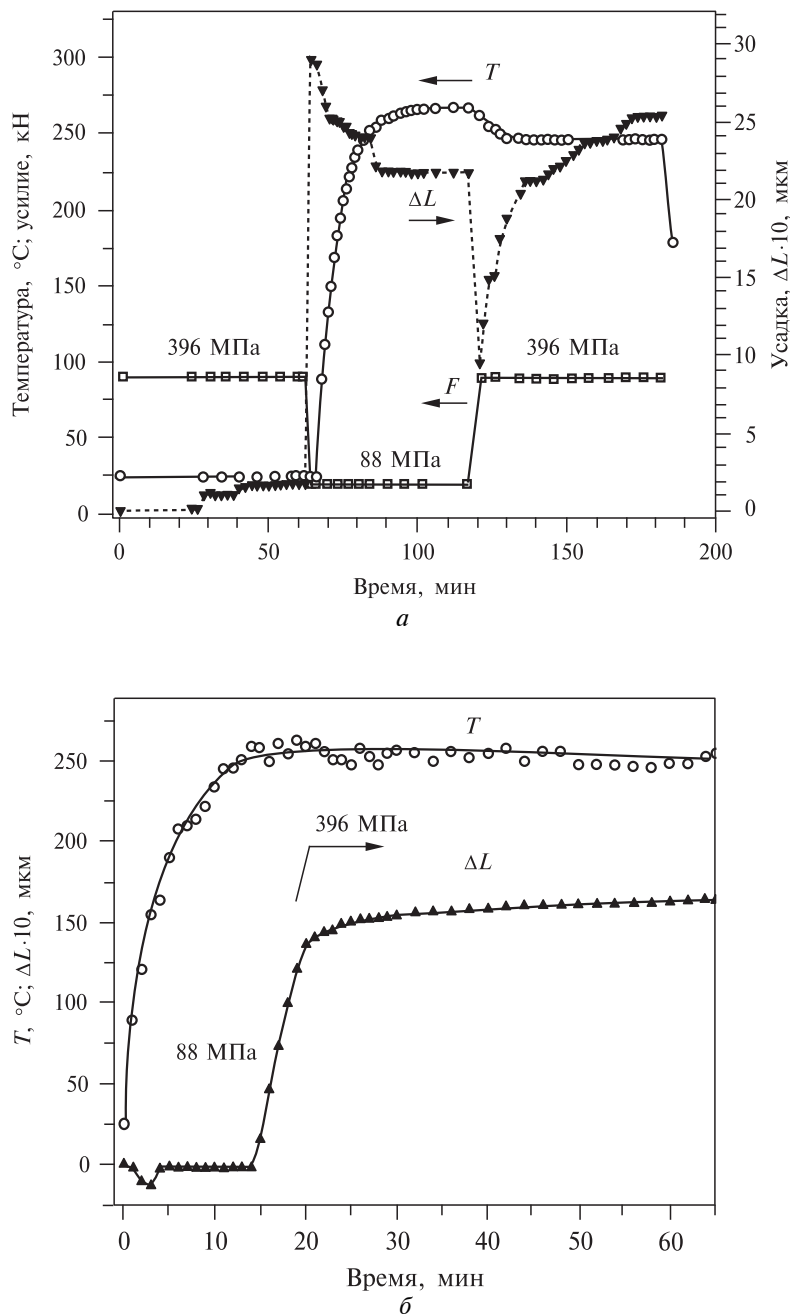


Рис. 13. Режимы спекания керамики в среде с содержанием NH_4Cl :
а — 4,56 мол. % (образец С2); б — 7,6 мол. % (образец С3)

Видно, что в отличие от ацетатной среды усадка прессовки, свидетельствующая о спекании, происходит при повышенном механическом давлении без предварительного уплотнения порошка. Первоначальное изменение усадки при изменении температуры связано с тепловым расширением пресс-формы.

На рис. 14 показаны зависимости общего среднего размера кристаллов (D , мкм) от количества добавок при ТПО и ХС ZnO. Видно, что для разных активирующих добавок зависимости отличаются. Начальное положение ветвей зависимости определяется тем, что при малом содержании активатора медленный перенос массы приводит к большим изменениям за продолжительное время ТПО. В отсутствие механического давления при ТПО увеличение размера кристаллов с ростом содержания ацетат-ионов в среде связано с влиянием повышения подвижности структуры на медленный перенос массы. Резкий рост среднего размера кристаллов ($D_{ХС}$) в ацетатной среде за короткое время ХС свидетельствует о том, что действие механического давления при увеличении подвижности структуры приводит к преобладанию механизма быстрого перераспределения массы кристаллов за счет коалесценции.

Значками с буквой «к» обозначен результат обработки ZnO при использовании раствора уксусной кислоты. При ХС (черная точка с буквой «к» на рис. 14а) вода выдавливается из рабочего объема, на поверхности кристаллов остается адсорбированный ацетат, и процесс протекает в среде водяного пара. В этих условиях средний размер кристаллов остается на общей линии зависимости размера кристаллов от содержания активатора в среде. При ХС в гидротермальной среде (черная звездочка с символом Си на рис. 14а) общий средний размер кристаллов снижается до уровня кристаллов ТПО за счет увеличения доли мелкодисперсного компонента, притом что диапазон размеров основных компонентов благодаря коалесценции кристаллов увеличивается в два раза (рис. 10). При проведении автоклавной обработки в гидротермальной среде (светлый круглый значок с буквой «к» на рис. 14а) средний размер кристаллов остается на уровне ветви зависимости для ТПО и распределение

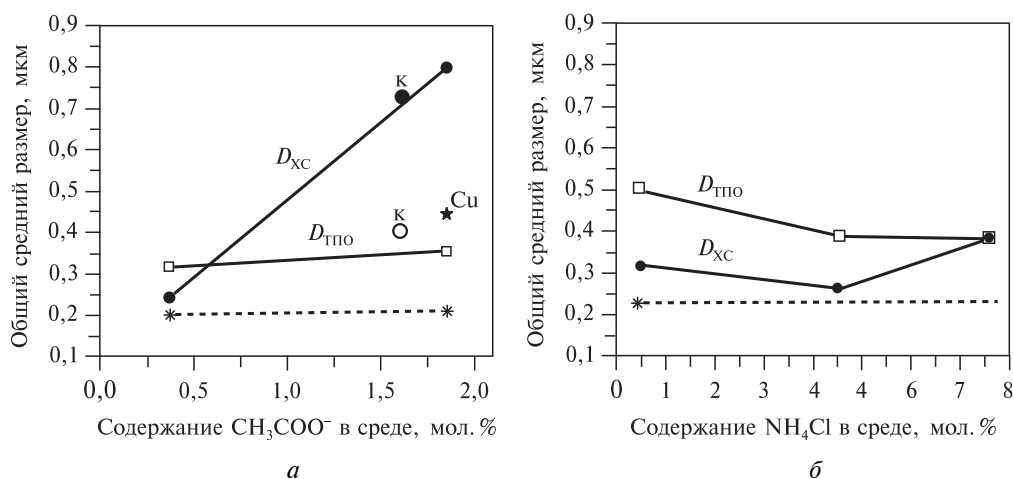


Рис. 14. Зависимость общего среднего размера кристаллов ТПО (светлые значки) и зерен керамики ХС (темные значки) оксида цинка от содержания в реакционной среде добавки: a — ацетатной; b — NH_4Cl . Буквой «к» отмечен результат, полученный в присутствии уксусной кислоты. Крестик с пунктирной линией соответствует размеру кристаллов необработанного оксида цинка с нанесенной добавкой

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

по размерам имеет близкий вид при обработке и в растворе и в среде водяного пара (рис. 10б и рис. 11в). Это означает, что перенос массы через раствор не играет заметной роли.

Начальное соотношение общего среднего размера кристаллов при ТПО и ХС в среде с активатором NH_4Cl (рис. 14б) также, как в предыдущем случае (рис. 14а), определяется механизмом медленного переноса массы между кристаллами. Сближение зависимостей $D_{\text{ХС}}$ и $D_{\text{ТПО}}$ с увеличением содержания активатора в среде связано с относительным ускорением роста общего среднего размера кристаллов при действии механического давления благодаря коалесценции кристаллов с подвижной структурой. Однако в среде с NH_4Cl , несмотря на активацию структурной подвижности, $D_{\text{ТПО}}$ монотонно снижается с ростом содержания активатора, т.е. перенос массы по медленному механизму затрудняется. Это может быть связано с образованием фазы $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кристаллов ZnO , обнаруженной для этих условий превращения по данным РФА (рис. 4а). В результате с ростом содержания активатора происходит образование плотной керамики с общим средним размером зерна в два раза меньшим, чем в ацетатной среде.

Величина общего среднего размера кристаллов зависит от доли мелкодисперсного компонента, которая меняется в зависимости от условий обработки. На рис. 15 и рис. 16 показано изменение среднего размера кристаллов мелкодисперсного компонента и доли его кристаллов при изменении содержания активирующих добавок для условий ТПО и ХС. При сравнении зависимостей на рис. 14–16 можно отметить, что в целом прослеживается корреляция (как и в табл. 4) между размерами кристаллов мелкодисперсного компонента и общим средним размером, который определяется долей крупных кристаллов. Можно отметить, что механическое давление усиливает эффекты, проявляющиеся при ТПО. На зависимостях для ацетатной среды (рис. 14а, рис. 15а и рис. 16а) видно, что с увеличением доли мелкодисперсного компонента при ХС в гидротермальной среде (черная звездочка, рис. 16а) снижается общий средний

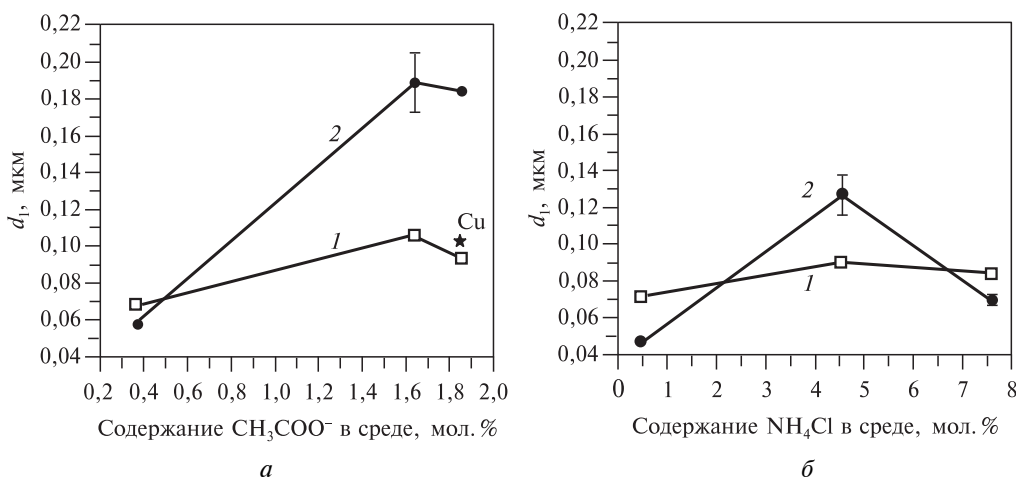


Рис. 15. Зависимость среднего размера кристаллов мелкодисперсного компонента размерных распределений от содержания добавок в реакционной среде при ТПО (1) и ХС (2): а — ацетатная среда, б — среда с добавкой NH_4Cl . Звездочка соответствует результату ХС керамики с медными кольцами герметизации пресс-формы

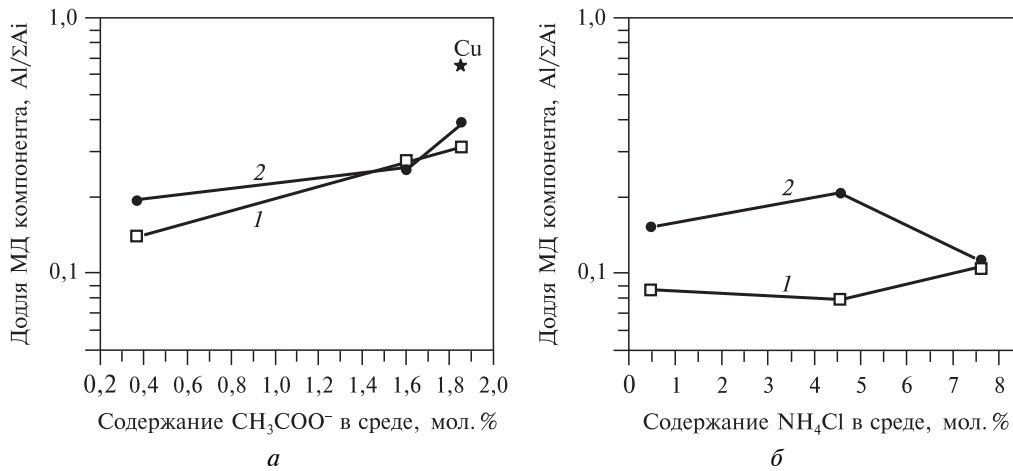


Рис. 16. Зависимость доли кристаллов мелкодисперсного (МД) компонента от содержания добавок в реакционной среде при ТПО (1) и ХС (2):

a — ацетатная среда, *б* — среда с добавкой NH_4Cl . Звездочка соответствует результату керамики ХС с герметизацией пресс-формы медными кольцами

размер кристаллов. Кроме того, увеличение числа кристаллов мелкодисперсного компонента вызывает уменьшение их размера (рис. 15а). Такая компенсация распределения массы характерна для случая сохранения постоянной массы вещества, участвующего в процессе. Она наблюдается также при сравнении зависимостей для ТПО (линия 1) и ХС (линия 2) на рис. 15а и рис. 16а. при низком и высоком содержании активатора (на левом и правом краях графиков). В промежуточной области содержания активатора в среде, с ростом доли кристаллов компонента растет их размер (рис. 15а). Симметричный ход зависимостей возможен, если материал для образования кристаллов мелкодисперсного компонента поступает из подвижного поверхностного слоя крупных кристаллов и на толщину этого слоя влияет взаимодействие со средой. При низком содержании активатора, механическое давление не сказывается на толщине подвижного слоя, и масса, вовлеченная в процесс, остается постоянной. С увеличением содержания активатора в среде, толщина подвижного слоя растет, и размер кристаллов мелкодисперсного компонента увеличивается. Механическое давление усиливает эффект. Когда подвижный слой охватывает весь объем кристалла, масса, вовлеченная в образование мелкодисперсных кристаллов, становится постоянной и увеличение доли кристаллов компенсируется уменьшением их размера.

При активации процессов добавкой NH_4Cl наблюдаются похожие эффекты, но с меньшей амплитудой и некоторыми отличиями (рис. 14б, рис. 15б, рис. 16б). При низком содержании добавки увеличение доли мелкодисперсных кристаллов при ХС относительно ТПО (рис. 16б) приводит к уменьшению размера кристаллов (рис. 15б), что сказывается на общем среднем размере кристаллов (рис. 14б). Затем с ростом содержания активатора в среде доля дисперсных кристаллов при ХС проходит через максимум и симметрично с ней меняется размер кристаллов (линия 2 на рис. 15б и рис. 16б). В отличие от этого в условиях ТПО изменения доли и размера кристаллов соответствуют процессу с постоянной массой вещества, вовлеченной в процесс. При этом слабые изменения доли и размера кристаллов указывают на

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

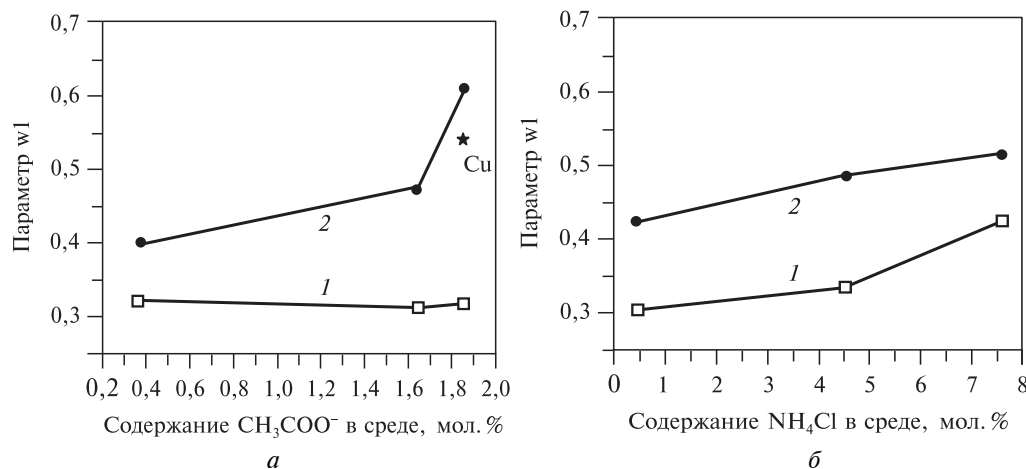


Рис. 17. Зависимость ширины распределения w по размерам кристаллов мелкодисперсного компонента от содержания добавки при ТПО (1) и ХС (2) оксида цинка. Звездочка соответствует результату керамики ХС с герметизацией пресс-формы медными кольцами

малую толщину слоя, питающего рост мелких кристаллов, и ее сохранение с увеличением добавки, т.е. этот слой не охватывает весь объем кристалла основных компонентов. Различие условий образования мелкодисперсных кристаллов при ТПО и ХС свидетельствует о том, что механическое давление в среде с NH_4Cl снимает ограничение на постоянство массы, вовлеченной в процесс, т.е. толщина питающего слоя растет за счет механической деформации кристаллов.

Нужно отметить, что материал дисперсного компонента при ХС не растекается в виде прослойки по границе раздела, а образует сферические кристаллы на границах крупных зерен, оставляя след в их объеме. Это отражает разницу в подвижности контактирующих структур и позволяет предположить, что «строительные единицы», из которых формируются кристаллы ZnO двух типов компонентов, различаются. Однородность условий формирования кристаллов разных компонентов дисперсного состава характеризует величина ширины распределения. На рис. 17 показана зависимость ширины распределения по размерам мелкодисперсного компонента от содержания добавки при ТПО (1) и ХС (2). Видно, что при ХС зависимость расположена выше, чем при ТПО. Такое соотношение соответствует тому, что механическое давление создает пространственные препятствия для формирования кристаллов дисперсного компонента. Резкий рост зависимости для ХС при высоком содержании ацетата в среде коррелирует с увеличением плотности керамики. Увеличение неоднородности условий формирования кристаллов дисперсного компонента при ТПО в среде с NH_4Cl вероятно связано с образованием на поверхности кристаллов фазы $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$.

Механизм влияния водной среды на твердофазную рекристаллизацию оксида цинка

В ряде работ [51, 52, 53, 59] рассмотрены механизмы переноса массы, альтернативные переосаждению. В [59] показано, что одним из механизмов при ХС может быть поверхностная диффузия, ускоренная образованием вакансий при

гидратации поверхности зерен и взаимодействием молекул воды с гидратной оболочкой диффундирующих ионов цинка. В работах [51, 52, 53] механизм переноса массы объясняется снижением энергии активации атомной диффузии вдоль границ зерен вследствие образования высокой концентрации гидроксильных ионов и других структурных дефектов при диссоциативной адсорбции молекул воды. В основе этих представлений лежат экспериментальные факты диссоциативной адсорбции воды на бездефектной поверхности ZnO при температурах выше 140—200 К [60—63] и высокой степени покрытия поверхности ZnO гидроксильными группами за счет участия нестехиометрических дефектов [64].

Иногда взаимодействие воды с простыми и сложными оксидами рассматривают [65, 66] как диссоциативное растворение воды в твердой оксидной матрице с участием кислородных вакансий. Молекулы воды диссоциируют на гидроксильные группы (ОН⁻) и протоны (H⁺). При этом гидроксильные группы включаются в кислородные вакансии, в то время как протоны образуют ковалентную связь с кислородом решетки по уравнению:



где V_O — кислородная вакансия, [O]_O — ион кислорода в регулярной позиции, [OH]_O — гидроксильная группа в регулярной позиции анионной подрешетки, которую можно рассматривать как протон, локализованный на ионе кислорода.

Однако такое рассмотрение не объясняет, каким образом кислородные вакансии возникают в необходимом количестве в объеме исходного оксида. При рассмотрении механизма протонной проводимости полагают, что перенос протонов через объем зерен оксида происходит благодаря их перескокам по анионной подрешетке с образованием и разрывом связей O—H [65]. Однако этим процессом также нельзя объяснить появления гидроксильных групп в объеме кристаллитов, поскольку он не предполагает одновременного переноса групп OH⁻ и, следовательно, не обеспечивает сохранения электронейтральности объема оксида в отсутствие приложенной к нему разности потенциалов (электрических или химических).

Тем не менее, при исследовании синтеза простых и сложных оксидов при ТПО было установлено, что взаимодействие с водной средой приводит к гидратации оксидов [23, 35, 37, 67, 68]. Содержание воды, связанной в структуре аморфного кремнезема в виде гидроксильных групп, увеличивается до 2,5—3,8 % [37, 69], а оксид алюминия гидратируется в зависимости от температуры до образования гидроксида Al(OH)₃ [70] или оксигидроксида AlOOH — бемита и диаспора [68]. Обратный процесс, дегидратация, в среде с низкой влажностью или в инертной атмосфере протекает при высоких температурах с образованием слабо упорядоченного оксида в виде агломератов спеченных частиц [71]. Дегидратация в среде с повышенной влажностью или водном флюиде происходит при пониженных температурах с образованием порошка мелких монокристаллов с хорошей огранкой (табл. 1). Снижению температуры дегидратации способствует присутствие некоторых примесей, активирующих установление квазиравновесия в процессах гидратации—дегидратации, которое может быть описано уравнением обратимой реакции (1). Активирующее действие примесей связано, вероятно, с дополнительным образованием дефектов. Например, особо чистый бемит при температуре 400 °С не превращается

***Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании***

в корунд даже при большой длительности ТПО, и в отсутствие активатора не происходит рекристаллизации ZnO [1]. Активация превращений при ТПО благодаря увеличению концентрации дефектов наблюдалась при механической обработке гидраргиллита [72, 73].

Представления об основных процессах, происходящих при взаимодействии оксида с водной средой низкой плотности, суммированы в схеме на рис. 18 (см. цв. вкладку). Схема относится к оксидам, растворимость которых в водной среде пренебрежимо мала. В случае взаимодействия простых оксидов с образованием сложных оксидов схема относится к оксиду, металл-оксидная матрица которого является фазообразующей. Однако в данной работе синтез простых и сложных оксидов не рассматривается.

Начальной стадией взаимодействия является диссоциативная адсорбция (1) молекул воды [61—64], которая протекает на границе раздела фаз и приводит к образованию гидроксильных групп (2) и разупорядочению (3) структуры поверхностного слоя оксида. Механизм последующего переноса продуктов диссоциации воды — протонов и гидроксидов — требует дополнительного и отдельного рассмотрения.

Одновременно с накоплением гидроксидов происходит обратный процесс (4) образования и выделения молекул воды в окружающую среду (5), который можно рассматривать как рекомбинацию групп OH^- и связанных с решеточными атомами кислорода протонов. Рекомбинационная десорбция воды по второму, первому и нулевому порядкам с поверхности оксидов и других соединений в вакуум описана в обзоре [60].

Накопление гидроксильных групп в объеме частицы продолжается до установления квазиравновесия между водой, связанной в структуре кристаллов ZnO в форме гидроксидов, и окружающей средой. Положение его эволюционирует во времени с изменением структуры кристаллов. Скорости обоих процессов — обмена водой (6) и перестройки структуры — зависят от температуры и присутствия активатора.

Таким образом, проведенное исследование позволяет составить следующую картину процессов формирования плотной керамики при воздействии водной среды, химических активаторов и статического давления на порошок ZnO:

1) при взаимодействии с оксидом с водной средой происходит обратимая гидратация, в ходе которой образуются неидентифицированные структуры, характеризующиеся высокой подвижностью элементов; это приводит к структурным перестройкам, характер и направление которых определяется конкретными условиями (температура, концентрация воды во внешней среде, наличие добавок);

2) разные компоненты распределения по размерам образуются в ходе переноса массы по механизму поверхностного растекания, по-видимому, благодаря участию образовавшихся подвижных элементов с различной локальной организацией;

3) действие химических активаторов связано с дополнительным разупорядочением исходной структуры оксида; образующиеся под их действием области с повышенной подвижностью могут включать анионы, входящие в состав активаторов, например, ацетат; области разного состава, как и области с различной локальной организацией, участвуют в перераспределении массы кристаллов при поверхностном растекании и формировании разных компонентов распределения по размерам;

Вкладка к статье Ю.Д. Ивакина, А.В. Смирнова, М.Н. Кормилицина, А.А. Холодковой, А.А. Васина, М.В. Корнюшина, В.П. Тарасовского, В.В. Рыбальченко «Влияние механического давления на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании»

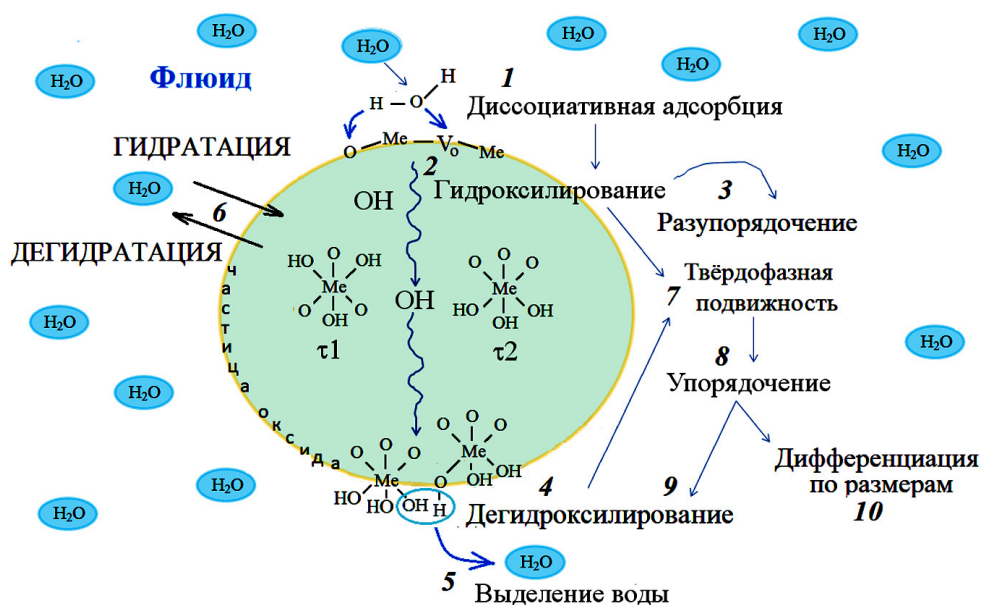


Рис. 18. Схема процессов взаимодействия оксида с водной средой. Структура гидроксильных ассоциатов показана условно

4) механическое давление является еще одним фактором, влияющим на подвижность элементов структуры при протекании процессов гидратации-дегидратации и увеличивающим вероятность коалесценции кристаллов при формировании керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение результатов изменения дисперсности порошка ZnO с размером кристаллов около 0,2 мкм при температурах обработки в водной среде от 220 °С до 296 °С показало, что при свободной засыпке порошка в условиях ТПО и действии механического давления при ХС водная среда влияет на протекание процессов по общему механизму активации твердофазной подвижности благодаря обмену молекулами с водой, связанной в структуре в виде гидроксильных групп.

Добавка в реакционную среду 0,456–7,6 мол. % хлорида аммония или 0,37–1,85 мол. % ионов ацетата активировывает обмен и твердофазную подвижность, благодаря которой происходит перенос массы между кристаллами по двум механизмам с различной скоростью. Медленный массоперенос связан с диффузионным поверхностным растеканием, быстрый — с коалесценцией кристаллов. Перераспределение массы кристаллов приводит к росту их размера и появлению компонентов распределения частиц по размерам как при ТПО, так и при ХС. Механическое давление при ХС деформирует кристаллы с подвижной структурой, приводит к уплотнению порошка, увеличению площади контакта между кристаллами и повышению вероятности их коалесценции.

С ростом содержания активирующей добавки в среде связано преодоление двух активационных порогов. После первого появляется твердофазная подвижность, после второго начинается коалесценция. Плотная микроструктура керамики при ХС может быть достигнута за счет деформации кристаллов с подвижной структурой при содержании добавки выше первого порога. Превышение второго порога содержания добавки приводит к росту зерна керамики за счет коалесценции кристаллов.

На условия взаимодействия кристаллов с водной средой при ХС влияет герметичность пресс-формы. При герметизации пресс-формы кольцами из тефлона жидкая вода выдавливается из рабочего объема и оставшаяся среда насыщенного водяного пара оказывается аналогичной среде ТПО в автоклаве. При использовании медных колец герметичность пресс-формы повышается и создаются гидротермальные условия спекания из-за частичного сохранения жидкой воды с большим коэффициентом заполнения свободного пространства и давлением, превышающим равновесное давление водяного пара. Высокое давление водной среды увеличивает интенсивность обмена молекулами воды и повышает подвижность структуры оксида.

Активация твердофазной подвижности кристаллов в водной среде сопровождается появлением на их поверхности новых кристаллов, составляющих мелкодисперсный компонент. Образование новых кристаллов связано с дегидратацией поверхностного слоя и пересыщением его малоподвижными элементами структуры. Новые мелкодисперсные кристаллы не участвуют в переносе массы между кристаллами исходного порошка и сохраняются при ТПО и ХС оксида цинка.

Сравнение результатов ТПО и ХС порошка ZnO в присутствии добавок, содержащих ацетат-ионы, и хлорида аммония показало более высокую эффективность активации подвижности в ацетатной среде. При этом в присутствии добавки NH₄Cl получается керамика с зерном меньшего размера, содержащая остаточные примеси иного состава. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования ТПО для поиска добавок, активирующих твердофазную подвижность оксида в водной среде.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была частично поддержана Программой развития МГУ имени М.В. Ломоносова, а также проводилась с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Объединенный учебно-научный центр коллективного пользования» МИРЭА — Российского технологического университета. Авторы благодарят В.В.Столярова, главного научного сотрудника Института машиноведения РАН им. А.А. Благонравова, за плодотворное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13 No 7. P. 1189. <https://doi.org/10.1134/S199079311907011X>.
2. Пат. РФ № 1560644А1. 1987. https://yandex.ru/patents/doc/SU1560644A1_19900430.
3. *Wang M., Zhou Y., Zhang Y., Hahn S.H., Kim E.J.* // Cryst. Eng. Comm. 2011. Vol. 13. P. 6024. <https://doi.org/10.1039/c1ce05502j>.
4. *Mukhopadhyay S., Das P.P., Maity S., Ghosh P., Devi P.S.* // Appl. Catal. B Environ. 2015. Vol. 165. P. 128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.045>.
5. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. P. 1205. <https://doi.org/10.1134/S1990793118080055>.
6. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Kholodkova A.A., Muravieva G.P., Rybalchenko V.V.* // J. Supercrit. Fluids. 2020. Vol. 159. P. 104771. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104771>.
7. *Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьева Г.П., Крейсберг В.А.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 4. С. 11. <https://www.researchgate.net/publication/267392248>.
8. *Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П.* // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. 2011. Т. 52. № 3. С. 183.
9. *Chaim R., Levin M., Shlayer A., Estournes C.* // Adv. Appl. Ceram. 2008. Vol. 107. No 3. P. 159. <https://doi.org/10.1179/174367508X297812>.
10. *Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Smirnov A.D., Ponomarev S.G., Fionov A.S., Kolesov V.V.* // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. No 17B. P. 2350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.353>.
11. *Manzoor U., Kim D.K.* // J. Mater. Sci. Technol. 2007. Vol. 23. No 5. P. 655.
12. *Pithan C., Hennings D., Waser R.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005. Vol. 2. No 1. P. 1. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02008.x>.
13. *Branson D.L.* // J. Am. Ceram. Soc. 1965. Vol. 48. No 11. P. 591. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14679.x>.
14. *Van Der Laag N.J., Snel M.D., Magusin P.C.M.M., de With G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. No 8. P. 2417. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.06.001>.
15. *Matsui H., Xu C.N., Liu Y., Tateyama H.* // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2004. Vol. 69. No 23. I. 235109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.235109>.
16. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P.* // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 1377. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7410-1>.
17. *Flavia N., Cunha-Duncan F.N., Bradt R.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85. No 12. P. 2995. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00569.x>.

18. Yang L., Xiao G., Ding D., Li P., Lv L., Yang S. // Mater. Res. Express. 2019. Vol. 6. No 4. I. 045007. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf967>.
19. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P. // In: Proceeding 14th Eur. Meet. Supercrit. Fluids. 2014. P. 1. <https://doi.org/10.13140/2.1.2604.1608>
20. Глушкова В.Б., Кржижановская В.А., Егорова О.Н., Удалов Ю.П., Качалова В.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 1. С. 95.
21. Kupp E.R., Kochawattana S., Lee S.H., Misture S., Messing G.L. // J. Mater. Res. 2014. Vol. 29. No 19. P. 2303. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.224>.
22. Belyakov A.V., Kulikov N.A. // Refract. Ind. Ceram. 2011. Vol. 52. No 2. P. 155. <https://doi.org/10.1007/s11148-011-9386-x>.
23. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. // High Press. Res. 2001. Vol. 20. No 1–6. P. 87. <https://doi.org/10.1080/08957950108206156>.
24. Sung G.Y., Kang K.Y., Park S.-C. // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. No 2. P. 437. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06904.x>.
25. Mao Z.Y., Zhu Y.C., Fei Q.N., Wang D.J. // J. Lumin. 2011. Vol. 131. No 5. P. 1048. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.01.020>.
26. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 1385. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7411-0>.
27. Palatnikov M., Sidorov N., Bormanis K. 2011. Vol. 420. No 1. P. 80. <https://doi.org/10.1080/00150193.2011.594014>.
28. Bye G.C., Howard C.R. // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1971. Vol. 21. No. 11. P. 319. <https://doi.org/10.1002/jctb.5020211104>.
29. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Martynova L.F., Muravieva G.P. // High Press. Res. 2001. Vol. 20. No 1–6. P. 265. <https://doi.org/10.1080/08957950108206173>.
30. Bailey D.A. // Am. Mineral. 1949. Vol. 34. No 7–8. P. 601.
31. Wahl F.M., Grim R.E., Graf R.B. // American mineralogist. 1961. V. 46. P. 196.
32. Yamaguchi O., Kanazawa T., Shimizu K. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. No 5. P. 1005. <https://doi.org/10.1039/DT9820001005>
33. Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G., Ivakin Yu.D. // React. Solids. 1988. Vol. 5. No 4. P. 293. [https://doi.org/10.1016/0168-7336\(88\)80028-7](https://doi.org/10.1016/0168-7336(88)80028-7).
34. Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L., Boudova G.P., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Yu.D. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. No 10. P. 3721. <https://doi.org/10.1021/ie950404d>.
35. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. // High Press. Res. 2001. Vol. 20. No 1–6. P. 229. <https://doi.org/10.1080/08957950108206170>.
36. Bagwell R.B., Messing G.L. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. No 4. P. 825. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01842.x>.
37. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 42. No 3. P. 419. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.03.007>.
38. Kayani Z.N., Saleemi F., Batool I. // Applied Physics A. February. 2015. Vol. 119. No 2. P. 589. doi: 10.1007/s00339-015-9019-1.
39. Guo H., Baker A., Guo J., Randall C.A. // ACS Nano. 2016. Vol. 10. P. 10606. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03800>
40. Guo H., Guo J., Baker A., Randall C.A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. No 32. P. 20909. <https://doi.org/10.1021/acsaami.6b07481>.
41. Maria J.-P., Kang X., Floyd R.D., Dickey E.C., Guo H., Guo J., Baker A., Funihashi S., Randall C.A. // J. Mater. Res. 2017. Vol. 32. No 17. P. 3205. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.262>.
42. Chen P.L., Chen I.W. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80. No 3. P. 637. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02879.x>.
43. Chaim R., Levin M., Shlayer A., Estournes C. // Adv. Appl. Ceram. 2008. Vol. 107. No 3. P. 159. <https://doi.org/10.1179/174367508X297812>.
44. Funahashi S., Guo J., Guo H., Wang K., Baker A.L., Shiratsuyu K., Randall C.A. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. Vol. 100. No 2. P. 546. <https://doi.org/10.1111/jace.14617>.
45. Guo J., Floyd R., Lowum S., Maria J.-P., Herisson de Beauvoir T., Seo J.-H., Randall C.A. // Annu. Rev. Mater. Res. 2019. Vol. 49. P. 275. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010041>.
46. Biesuz M., Taveri G., Duff A.I., Olevsky E., Zhu D., Hu C., Grasso S. // Adv. Appl. Ceram. 2020. Vol. 119. P. 75. <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1692173>.

47. Ndayishimiye A., Sengul M.Y., Bang S.H., Tsuji K., Takashima K., Herisson de Beauvoir T., Denux D., Thibaud J.M., van Duin A.C.T., Elissalde C., Goglio G., Randall C.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Vol. 20. No 4. P. 1312. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.049>.
48. Kang X., Floyd R., Lowum S., Cabral M., Dickey E., Maria J.-P. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. Vol. 102. No 8. P. 4459. <https://doi.org/10.1111/jace.16340>.
49. Ndayishimiye A., Largeteau A., Mornet S., Duttine M., Dourges M.-A., Denux D., Verdier M., Goune M., Herisson de Beauvoir T., Elissalde C., Goglio G. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. Vol. 38. No 4. P. 1860. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.011>.
50. Guo H., Baker A., Guo J., Randall C.A. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. Vol. 99. No 11. P. 3489. <https://doi.org/10.1111/jace.14554>.
51. Dargatz B., Gonzalez-Julian J., Bram M., Shinoda Y., Wakai F., Guillon O. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. No 5. P. 1221. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.008>.
52. Dargatz B., Gonzalez-Julian J., Bram M., Jakes P., Besmehn A., Schade L., Roder R., Ronning C., Guillon O. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. No 5. P. 1207. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.009>.
53. Gonzalez-Julian J., Neuhaus K., Bernemann M., Pereira da Silva J., Laptev A., Bram M., Guillon O. // Acta Mater. 2018. Vol. 144. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.055>.
54. Floyd Jr. R.D., Lowum S., Maria J.-P. // J. Mat. Sci. 2020. V. 55. P. 15117. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05100-9>.
55. Ivakin Yu.D., Smirnov A. V., Tarasovskii V.P., Rybal'chenko V. V., Vasin A.A., Kholodkova A.A., Kormilitsin M.N. // Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika). 2019. Vol. 76. P. 210. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00167-6>.
56. Вукалович М.П. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Изд. Машиностроение, 1967. 160 с.
57. Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. М.: Наука, 1984. 184 с.
58. Egbuchunam T., Balkose D. // Dry. Technol. 2012. Vol. 30. No 7. P. 739. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.661380>.
59. Sengul M.Y., Guo J., Randall C.A., A.C.T. van Duin. // Angew. Chemie 2019. <https://doi.org/10.1002/anie.201904738>. Vol. 58. P.12420.
60. Henderson M.A. // Surface Science Reports 2002. Vol. 46. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00020-6).
61. Wang Y., Muhler M., Wöll C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. Vol. 8. No 13. P. 1521. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03335>.
62. Yu X., Schwarz P., Nefedov A., Meyer B., Wang Y., Wöll C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. Vol. 58. P. 17751. <https://doi.org/10.1002/ange.201910191>.
63. Meyer B., Marx D., Dulub O., Diebold U., Kunat M., Langenberg D., Wöll C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 6642. <https://doi.org/10.1002/anie.200461696>.
64. Newberg J.T., Goodwin C., Arble C., Khalifa Y., Boscoboinik J.A., Rani S. // J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 122. P. 472. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03335>.
65. Meng, Y., Gao, J., Zhao, Amoroso J., Tong J., Brinkman K.S. // J. Mater. Sci. 2019. Vol. 54. P. 9291. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03559-9>
66. Анимича И.Е. Неорганическая химия: протонный транспорт в сложных оксидах. М.: Изд-во Юрайт. 2017. 213 с.
67. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N. // Proceedings of the 7th Meeting on supercritical fluids. T. 1. Particle Design, Materials and Reactions. 6-7-8 December. 2000. Antibes. France. P. 185.
68. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Kreisberg V.A., Martynova L.F. Proceedings of the 7th Meeting on supercritical fluids. T. 1. Particle Design, Materials and Reactions. 6-7-8 December. 2000. Antibes. France. P. 525.
69. Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Крейсберг В.А., Ракчеев В.П. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 122.
70. Qianqian Liu, Xiao Tong, Guangwen Zhou // Surfaces. Langmuir. 2015. Vol. 48. P. 13117. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02769>
71. Ling Wang, Jianfeng Hu, Yao Cheng, Zhengyi Fu, Zhijian Shen, Yan Xiong // Scripta Materialia. 2015. Vol. 107. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.020>.

72. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Martynova L.F., Zuy A.I., Muravieva G.P., Lazarev V.B.* // J. Thermal Analysis. 1996. Vol. 46. P. 1215.
73. *Зуй А.И.* Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МГУ. 1997.
-

EFFECT OF MECHANICAL PRESSURE ON ZINC OXIDE RECRYSTALLIZATION IN AQUEOUS MEDIUM DURING COLD SINTERING

Yu.D. Ivakin — M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, Russia; MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-8416-3071. E-mail: ivakin@kge.msu.ru (*for correspondence*)

A.V. Smirnov — MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russia. E-mail: smirnoff-andrey2009@yandex.ru

M.N. Kormilitsin — MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russia. E-mail: kmihail2013@yandex.ru

A.A. Kholodkova — M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, Russia. E-mail: anakholo@gmail.com

A.A. Vasin — MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russia. E-mail: vasin8989@gmail.com

M.V. Korniyushin — MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russia. E-mail: maksim.korn0312@yandex.ru

V.P. Tarasovskii — MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russia. E-mail: tarasvp@mail.ru

V.V. Rybalchenko — MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russia. E-mail: VVR_01@mail.ru

An effect of mechanical pressure on the crystal size distribution during the treatment of zinc oxide in an aqueous medium in the presence of zinc acetate or ammonium chloride as activating additives was studied by analyzing scanning electron microscopy images. The results of ZnO cold sintering at 220–296 °C and its thermovaporous treatment (TVT) without applying mechanical pressure in an autoclave under similar conditions were compared. It was concluded that due to the presence of the additives in an aqueous medium, the hydration of the structure increased and the solid-phase mobility was activated, leading to the redistribution of the mass of crystals. Mechanical pressure during the cold sintering enhanced the effect of solid-phase mobility activation and led to the predominance of crystal coalescence in mass transfer. During the TVT with no mechanical pressure applied, surface spreading as the mass transfer mechanism prevailed. A scheme illustrating the effect of the aqueous medium on the mass transfer during the recrystallization of ZnO was proposed.

Key words: zinc oxide, cold sintering, recrystallization, solid-phase mobility in an aqueous medium, crystal size distribution, coalescence, surface spreading.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was partially supported by the Development Program of the Lomonosov Moscow State University, and this work was performed using the equipment of the core shared research facilities in RTU MIREA.

The authors thank V.V. Stolyarov, Chief Researcher of the Mechanical Engineering Research Institute of RAS for the fruitful discussion of the results of the work.

REFERENCES

1. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P.* Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13 No 7. P. 1189. <https://doi.org/10.1134/S199079311907011X>.
2. Patent SU № 1560644 A1. 1987. [atenthttps://yandex.ru/patents/doc/SU1560644A1_19900430](https://yandex.ru/patents/doc/SU1560644A1_19900430). [in Russian].
3. *Wang M., Zhou Y., Zhang Y., Hahn S.H., Kim E.J.* // Cryst. Eng. Comm. 2011. Vol. 13. P. 6024. <https://doi.org/10.1039/c1ce05502j>.
4. *Mukhopadhyay S., Das P.P., Maity S., Ghosh P., Devi P.S.* // Appl. Catal. B Environ. 2015. Vol. 165. P. 128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.045>.
5. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. P. 1205. <https://doi.org/10.1134/S1990793118080055>.
6. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Kholodkova A.A., Muravieva G.P., Rybalchenko V.V.* // J. Supercrit. Fluids. 2020. Vol. 159. I. 104771. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104771>.
7. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P., Kreisberg V.A.* // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2009. V. 3. 7. P. 1019. <https://doi.org/10.1134/S199079310907001X>.
8. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P.* Moscow University Chemistry Bull. 2011. Vol. 52. No 3. P. 183.
9. *Chaim R., Levin M., Shlayer A., Estournes C.* // Adv. Appl. Ceram. 2008. Vol. 107. No 3. P. 159. <https://doi.org/10.1179/174367508X297812>.
10. *Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Smirnov A.D., Ponomarev S.G., Fionov A.S., Kolesov V.V.* // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. No 17B. P. 2350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.353>.
11. *Manzoor U., Kim D.K.* // J. Mater. Sci. Technol. Vol. 23. No 5. 2007. P. 655.
12. *Pithan C., Hennings D., Waser R.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005. Vol. 2. No 1. P. 1. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02008.x>.
13. *Branson D.L.* // J. Am. Ceram. Soc. 1965. Vol. 48. No 11. P. 591. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14679.x>.
14. *Van Der Laag N.J., Snel M.D., Magusin P.C.M.M., de With G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. No. 8. PP. 2417. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.06.001>.
15. *Matsui H., Xu C.N., Liu Y., Tateyama H.* // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2004. Vol. 69. No 23. I. 235109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.235109>.
16. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P.* // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 1377. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7410-1>.
17. *Flavia N., Cunha-Duncan F.N., Bradt R.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85. No. 12. P. 2995. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00569.x>.
18. *Yang L., Xiao G., Ding D., Li P., Lv L., Yang S.* // Mater. Res. Express. 2019. Vol. 6. No 4. I. 045007. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf967>.
19. *Danchevskaya M. N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P.* In: Proceeding 14th Eur. Meet. Supercrit. Fluids. 2014. P. 1. <https://doi.org/10.13140/2.1.2604.1608>.
20. *Glushkova V.B., Krzhizhanovskaya V.A., Egorova O.N., Udalov Y.P., Kachalova V.P.* // Izvestiya. AN USSR. Neorganicheskie Materialy. 1983. Vol. 19. No 1. P. 95 [in Russian].
21. *Kupp E.R., Kochawattana S., Lee S.H., Mixture S., Messing G.L.* // J. Mater. Res. 2014. Vol. 29. No 19. P. 2303. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.224>.
22. *Belyakov A.V., Kulikov N.A.* // Refract. Ind. Ceram. 2011. Vol. 52. No 2. P. 155. <https://doi.org/10.1007/s11148-011-9386-x>.
23. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P.* // High Press. Res. 2001. Vol. 20. No 1–6. P. 87. <https://doi.org/10.1080/08957950108206156>.
24. *Sung G.Y., Kang K.Y., Park S.-C.* // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. No 2. P. 437. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06904.x>.
25. *Mao Z.Y., Zhu Y.C., Fei Q.N., Wang D.J.* // J. Lumin. 2011. Vol. 131. No 5. P. 1048. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.01.020>.
26. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G.* // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 1385. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7411-0>.
27. *Palatnikov M., Sidorov N., Bormanis K.* // Ferroelectrics. 2011. Vol. 420. No 1. P. 80. <https://doi.org/10.1080/00150193.2011.594014>.

28. *Bye G.C., Howard C.R.* // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1971. Vol. 21. No 11. P. 319. <https://doi.org/10.1002/jctb.5020211104>.
29. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Martynova L.F., Muravieva G.P.* // High Press. Res. 2001. Vol. 20. No 1—6. P. 265. <https://doi.org/10.1080/08957950108206173>.
30. *Bailey D.A.* // Am. Mineral. 1949. Vol. 34. No 7—8. P. 601.
31. *Wahl F.M., Grim R.E., Graf R.B.* // American mineralogist. 1961. V. 46. P. 196.
32. *Yamaguchi O., Kanazawa T., Shimizu K.* Notes // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. No 5. P. 1005. <https://doi.org/10.1039/DT9820001005>
33. *Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G., Ivakin Yu.D.* // React. Solids. 1988. Vol. 5. No 4. P. 293. [https://doi.org/10.1016/0168-7336\(88\)80028-7](https://doi.org/10.1016/0168-7336(88)80028-7).
34. *Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L., Boudova G.P., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Yu.D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. No 10. P. 3721. <https://doi.org/10.1021/ie950404d>.
35. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L.* // High Press. Res. 2001. Vol. 20. No 1—6. P. 229. <https://doi.org/10.1080/08957950108206170>.
36. *Bagwell R.B., Messing G.L.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. No 4. P. 825. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01842.x>.
37. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P.* // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 42. No 3. P. 419. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.03.007>.
38. *Kayani Z.N., Saleemi F., Batool I.* // Applied Physics A. February. 2015. Vol. 119. No 2. P. 589. doi: 10.1007/s00339-015-9019-1.
39. *Guo H., Baker A., Guo J., Randall C.A.* // ACS Nano. 2016. Vol. 10. P. 10606. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03800>
40. *Guo H., Guo J., Baker A., Randall C.A.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. No 32. P. 20909. <https://doi.org/10.1021/acsmi.6b07481>.
41. *Maria J.-P., Kang X., Floyd R.D., Dickey E.C., Guo H., Guo J., Baker A., Funihashi S., Randall C.A.* // J. Mater. Res. 2017. Vol. 32. No 17. P. 3205. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.262>.
42. *Chen P.L., Chen I.W.* // J. Am. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80. No 3. P. 637. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02879.x>.
43. *Chaim R., Levin M., Shlayer A., Estournes C.* // Adv. Appl. Ceram. 2008. Vol. 107. No 3. P. 159. <https://doi.org/10.1179/174367508X297812>.
44. *Funahashi S., Guo J., Guo H., Wang K., Baker A.L., Shiratsuyu K., Randall C.A.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. Vol. 100. No 2. P. 546. <https://doi.org/10.1111/jace.14617>.
45. *Guo J., Floyd R., Lowum S., Maria J.-P., Herisson de Beauvoir T., Seo J.-H., Randall C. A.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2019. Vol. 49. P. 275. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010041>.
46. *Biesuz M., Taveri G., Duff A.L., Olefsky E., Zhu D., Hu C., Grasso S.* // Adv. Appl. Ceram. 2020. Vol. 119. P. 75. <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1692173>.
47. *Ndayishimiye A., Sengul M.Y., Bang S.H., Tsuji K., Takashima K., Herisson de Beauvoir T., Denux D., Thibaud J.M., van Duin A.C.T., Elissalde C., Goglio G., Randall C.A.* J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Vol. 20. No 4. P. 1312. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.049>.
48. *Kang X., Floyd R., Lowum S., Cabral M., Dickey E., Maria J.-P.* // J. Am. Ceram. Soc. 2019. Vol. 102. No 8. P. 4459. <https://doi.org/10.1111/jace.16340>.
49. *Ndayishimiye A., Largeteau A., Mornet S., Duttine M., Dourges M.-A., Denux D., Verdier M., Goune M., Herisson de Beauvoir T., Elissalde C., Goglio G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. Vol. 38. No 4. P. 1860. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.011>.
50. *Guo H., Baker A., Guo J., Randall C.A.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. Vol. 99. No 11. P. 3489. <https://doi.org/10.1111/jace.14554>.
51. *Dargatz B., Gonzalez-Julian J., Bram M., Shinoda Y., Wakai F., Guillon O.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. No 5. P. 1221. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.008>.
52. *Dargatz B., Gonzalez-Julian J., Bram M., Jakes P., Besmehn A., Schade L., Röder R., Ronning C., Guillon O.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. No 5. P. 1207. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.009>.
53. *Gonzalez-Julian J., Neuhaus K., Bernemann M., Pereira da Silva J., Laptev A., Bram M., Guillon O.* // Acta Mater. 2018. Vol. 144. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.055>.
54. *Floyd Jr. R. D., Lowum S., Maria J.-P.* // J. Mat. Sci. 2020. V. 55. P. 15117. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05100-9>.

**Влияние механического давления
на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании**

55. *Ivakin Yu.D., Smirnov A. V., Tarasovskii V.P., Rybal'chenko V. V., Vasin A.A., Kholodkova A.A., Kormilitsin M.N.* // Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika). 2019. Vol. 76. P. 210. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00167-6>.
 56. *Vukalovic M.P.* Thermophysical properties of water and steam. M.: Mashinostroenie, 1967. 160 p. [in Russian].
 57. *Litvin B.N., Popolitov V.I.* // Hydrothermal synthesis of inorganic compounds. M. : Nauka. 1984. 184 p. [in Russian].
 58. *Egbuchunam T., Balkose D.* // Dry. Technol. 2012. Vol. 30. No 7. P. 739 <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.661380>.
 59. *Sengul M.Y., Guo J., Randall C.A., van Duin A.C.T.* // Angew Chemie. 2019. Vol. 58. P.12420. <https://doi.org/10.1002/anie.201904738>.
 60. *Henderson M.A.* // Surface Science Reports. 2002. Vol. 46. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00020-6).
 61. *Wang Y., Muhler M., Wöll C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. Vol. 8. No 13. P. 1521 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03335>.
 62. *Yu X., Schwarz P., Nefedov A., Meyer B., Wang Y., Wöll C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. Vol. 58. P. 17751. <https://doi.org/10.1002/ange.201910191>.
 63. *Meyer B., Marx D., Dulub O., Diebold U., Kunat M., Langenberg D., Wöll C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 6642. <https://doi.org/10.1002/anie.200461696>.
 64. *Newberg J.T., Goodwin C., Arble C., Khalifa Y., Boscoboinik J.A., Rani S.* // J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 122. P. 472. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03335>.
 65. *Meng Y., Gao J., Zhao Amoroso J., Tong J., Brinkman K.S.* // J. Mater. Sci. 2019. Vol. 54. P. 9291. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03559-9>
 66. *Animitsa I.E.* Inorganic chemistry: proton transport in complex oxides. M.: Yurait. 2017. 213 p. [in Russian].
 67. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N.* Proceedings of the 7th Meeting on supercritical fluids. T. 1. Particle Design, Materials and Reactions. 6-7-8 December. 2000. Antibes. France. P. 185.
 68. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Kreisberg V.A., Martynova L.F.* Proceedings of the 7th Meeting on supercritical fluids. T. 1. Particle Design, Materials and Reactions. 6-7-8 December. 2000. Antibes. France. P. 525.
 69. *Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Kreisberg V.A., Rakcheev V.P.* // J. Phiz. chim. 1988. Vol. 62. P. 122.
 70. *Qianqian Liu, Xiao Tong, Guangwen Zhou.* // Langmuir. 2015. Vol. 31. No 48. P. 13117. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02769>
 71. *Ling Wang, Jianfeng Hu, Yao Cheng, Zhengyi Fu, Zhijian Shen, Yan Xiong* // Scripta Materialia. 2015. Vol. 107. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.020>
 72. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Martynova L.F., Zuy A.I., Muravieva G.P., Lazarev V.B.* // J. Thermal Analysis. 1996. Vol. 46. P. 1215.
 73. *Zui A.I.* Diss. Candidate of Chemical Sciences. Influence of mechanical activation of hydrargillite on its structural transformations. M.: Moscow State University. 1997 [in Russian].
-
-