



УДК 544.46:54-31

**ZINC OXIDE SINTERING WITH ZINC PHOSPHATE BINDER**  
**СПЕКАНИЕ ОКСИДА ЦИНКА НА ЦИНКФОСФАТНОЙ СВЯЗКЕ****Filatova N.V. / Филатова Н.В.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.***Kosenko N.F. / Косенко Н.Ф.***d.t.s., prof. / д.т.н., проф.***Vasiliev A.D. / Васильев А.Д.***postgraduate / магистрант***Glazkov M.A. / Глазков М.А.***postgraduate / магистрант**Ивановский государственный химико-технологический университет,**Иваново, Шереметевский просп., 7, 153000**Ivanovo State University of Chemistry and Technology,**Ivanovo, Sheremetev avn. 7, 153000*

**Аннотация.** Синтезирована цинкфосфатная связка с соотношением  $ZnO/P_2O_5$ , равным 0,45. Изучен процесс спекания  $ZnO$  на данной связке. Оценено влияние механической обработки методом истирания на скорость спекания.

**Ключевые слова:** оксид цинка; спекание; цинкфосфатная связка, истирание; кинетика спекания

**Вступление.**

Оксид цинка является многофункциональным полупроводниковым материалом, имеет высокую радиационную, химическую и термическую стойкость, в связи с чем привлекает внимание исследователей. Сфера его возможных применений обширна, в частности промышленные варисторы, сцинтилляционная оптическая керамика, дисперсно-упрочняющая фаза в электроконтактных элементах низковольтной аппаратуры и др. [1-3].

Цинкоксидные изделия обычно получают спеканием оксида в присутствии связующего вещества, например глины, жидкого стекла, смол и т.п. В связи с этим физикохимии данного процесса уделяется большое внимание [4-7].

Установлена взаимосвязь усадки и потери массы керамики с изменениями структуры, электропроводности, люминесцентных характеристик [6]. Показано, что низкотемпературное спекание компактированных порошков оксида цинка обусловлено десорбцией кислорода с поверхности зерен  $ZnO$  в диапазоне 200–600°C и формированием на межзеренных границах легкоплавкой фазы  $ZnO_{1-x}$ , способствующей ускорению процессов взаимодиффузии [7].

Представляло интерес изучить процесс спекания оксида цинка с использованием в качестве связующего цинкфосфатной связки, а также оценить влияние предварительной механической обработки истирающего типа на активность оксида по отношению к спеканию.

**Экспериментальная часть.**

Цинкфосфатную связку с соотношением  $ZnO/P_2O_5$ , равным 0,45, получали растворением оксида цинка ("х.ч.") в 60 %-ном растворе ортофосфорной кислоты ("х.ч."). Истирающую обработку исходного оксида проводили в шарокольцевой мельнице обработки в течение 15 мин. Образцы подвергали



высокотемпературной обработке (900-1000°C) в печи типа SNOL 6,7/1300.

### Результаты и их обсуждение.

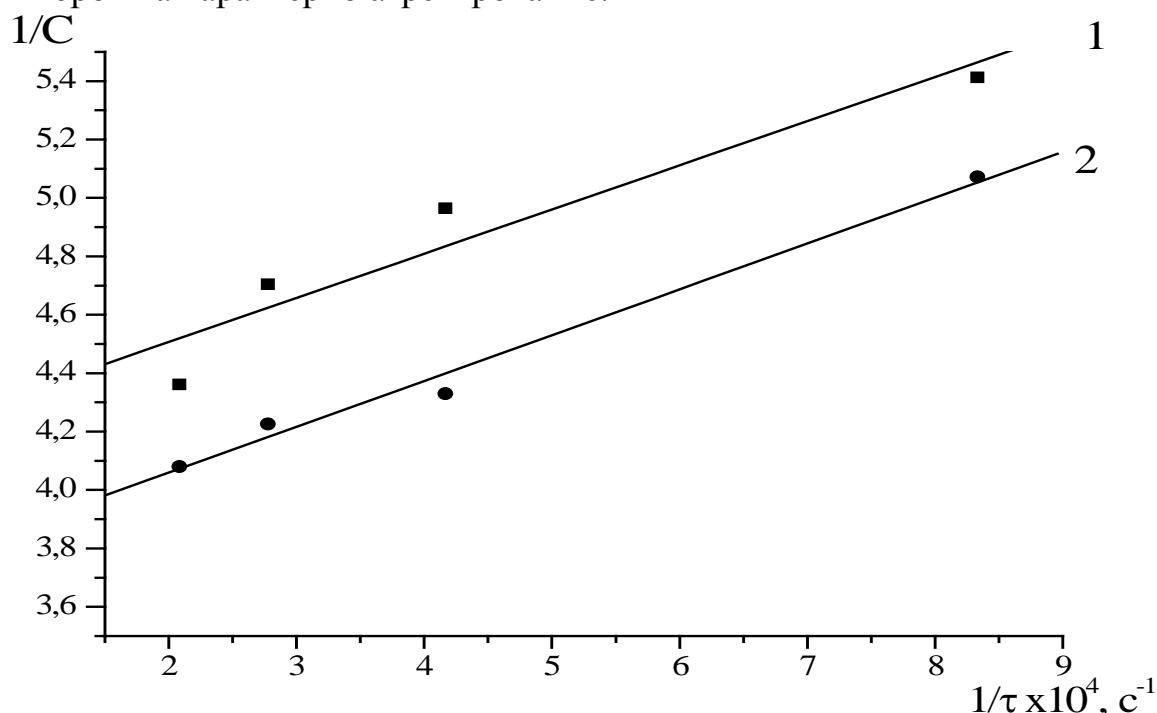
Степень и скорость протекания процесса оценивали по изменению объемной массы образцов, пользуясь методикой В.М. Гропянова [8]. Изотермы спекания обрабатывали в координатах уравнения:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\infty}} + \frac{1}{C_{\infty} \cdot K_T \cdot \tau}, \quad (5.26)$$

где  $C$  – текущая степень уплотнения:  $C = (\rho_{\tau} - \rho_0)/(\rho_{ист} - \rho_0)$ ;  $\rho_{\tau}$ ,  $\rho_0$ ,  $\rho_{ист}$  – плотность в процессе спекания, исходного брикета и истинная плотность, г/см<sup>3</sup>, соответственно;  $C_{\infty}$  – степень уплотнения, максимально достижимая в данных условиях;  $K_T$  – эффективная константа скорости спекания при температуре  $T$ , с<sup>-1</sup>;  $\tau$  – время спекания.

Зависимости в координатах  $1/C - 1/\tau$  прямолинейны (рис. 1), что свидетельствует о возможности применения выбранной методики для обработки экспериментальных данных.

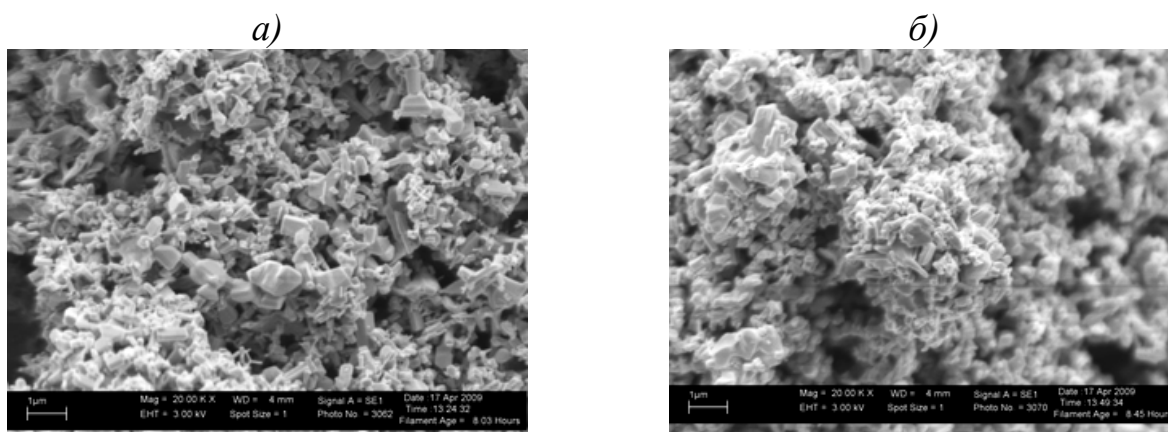
Микроскопический анализ показал, что обработка оксида цинка, в отличие от MgO [9], истиранием не приводит к изменению характера поверхности (рис. 1); для порошка характерно агрегирование.



**Рис. 1. Зависимости в координатах уравнения (5.25) для спекания ZnO без механической обработки (1) и после истирания (2). Температура обжига 900 °С**

*Авторская разработка*

Низкая энергонапряженность активатора не приводит к значительному накоплению структурных дефектов, поэтому кинетические параметры и прочность спеченных образцов после обработки в шаро-кольцевой мельнице изменяются незначительно (табл. 1).



**Рис. 2. SEM-изображения необработанного (а) и подвергнутого истиранию (б) ZnO**

*Авторская разработка*

**Таблица 1**

**Кинетические параметры процесса спекания оксида цинка**

| Константа скорости, $K_T \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$ , для порошка |                 | Предельно достижимая степень уплотнения $C_\infty$ для порошка |                 | Предел прочности при сжатии, МПа |                 |
|---|-----------------|--|-----------------|----------------------------------|-----------------|
| без обработки   | после истирания | без обработки  | после истирания | без обработки                    | после истирания |
| Температура обжига 900 °С   |                 |  |                 |                                  |                 |
| $2,8 \pm 0,2$   | $2,4 \pm 0,2$   | $0,24 \pm 0,04$  | $0,27 \pm 0,06$ | $8 \pm 2$                        | $11 \pm 3$      |
| Температура обжига 1000 °С  |                 |  |                 |                                  |                 |
| $3,6 \pm 0,3$   | $3,1 \pm 0,2$   | $0,64 \pm 0,08$  | $0,73 \pm 0,05$ | $47 \pm 5$                       | —               |

*Авторская разработка*

Таким образом, механическая обработка истирающего типа малоэффективна для ZnO в отличие от MgO, кристаллизующегося по типу галита, для которого характерно наличие значительного числа плоскостей скольжения, работающих при сдвиговых нагрузках [9].

**Заключение и выводы.**

Изучена кинетика спекания оксида цинка по степени уплотнения образцов; рассчитаны константы скорости. Показано, что механическая обработка ZnO истиранием практически не влияет на скорость процесса.

**Литература:**

1. Klingshirn C. et al. 65-years of ZnO research-old and very recent results // Phys. Status Solidi. 2010. В. 247. No. 6. P. 1424–1447.
2. Балашов А. В., Голубева Н. П., Скидан Б. Керамика из оксида цинка для варисторов // Стекло и керамика. 1999. № 2. С. 21-23.
3. Павленок А.В., Подденежный Е.Н., Дробышевская Н.Е. и др. Керамические материалы на основе оксида цинка, предназначенные для термоэлектрических применений // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. 2014, № 4 (59).



4. Семириков И. С., Тельных Т. Ф., Колчин В. В. Спекание оксид-цинковой варисторной керамики // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26, №11. С. 2442-2443.

5. Семириков И.С., Тельных Т.Ф., Колчин В.В. и др. Влияние пористости на кинетику спекания оксида цинка // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 7. С. 1472-1475.

6. Лопаткин С.В., Власов В.В., Данилов А.Г. и др. Влияние фракционного состава оксида цинка (II) на некоторые электрофизические свойства оксидноцинковых варисторов // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 2. С. 236-240.

7. Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К. и др. Изменение структуры и стехиометрии керамики оксида цинка в процессе спекания в открытой атмосфере // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 3. С. 42-49.

8. Гропянов В.М., Аббакумов В.Г. Методика исследования высокотемпературной кинетики спекания // Порошковая металлургия. 1968. № 8. С. 66-71.

9. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В. Регулирование спекаемости оксида магния с помощью механохимической обработки различного типа // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2009. Т. 52. № 9. С. 80-84.

#### **References:**

1. Klingshirn C. et al. 65-years of ZnO research-old and very recent results // Phys. Status Solidi. 2010. V. 247. No. 6. P. 1424-1447.

2. Balashov A. V., Golubeva N.P., Skidan B. (1999) Keramika iz oksida zinca dlya varistorov [Zinc oxide ceramics for varistors] in Steklo i keramika [Glass and ceramics]. No 2. P. 21-23.

3. Pavlyonok A.V., Poddenezhny E.N., Drobyshevskaya N.E. et al. (2014) Keramicheskie materialy na osnove oksida zinca prednaznachennye dlya termoelektricheskikh primeneni [Zinc oxide ceramic materials for thermoelectric use] in Vestnik GGTU im. P.O. Sukhogo [Bulletin of Gomel State technical university "P.O. Sukhoi"]. No 4 (59).

4. Semirikov I.S., Telnykh T.F., Kolchin V.V. (1990) Spekanie oksid-zinkovoi varistornoi keramiki [Zinc oxide varistor ceramics sintering] in Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]. T. 26. No 11. P. 2442-2443.

5. Semirikov I.S., Telnykh T.F., Kolchin V.V. et al. (1990) Vliyanie poristosti na kinetiku spekaniya oksida zinca [The porosity influence on the zinc oxide sintering kinetics] in Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]. T. 26. No 7. P. 1472-1475.

6. Lopatkin S.V., Vlasov V.V., Danilov A.G. et al. (2013) Vliyanie fraktsionnogo sostava oksida zinca (II) na nekotorye elektrofizicheskie svoistva oksidnozincovykh varistorov [The influence of zinc (II) oxide fraction composition upon some electrophysical properties of zinc oxide varistors] in Uspekhi prikladnoi fiziki [Progress in the applied physics] V. 1. No 2. P. 236-240.

7. Abduev A.Kh., Asvarov A.Sh., Akhmedov A.K. et al. (2015) Izmenenie struktury i stekhiometrii keramiki oksida zinca v protsesse spekaniya v otkrytoi atmosfere [Changes in the structure and stoichiometry of zinc oxide ceramics during sintering at the open atmosphere] in Pis'ma v ZhTF [Letters of Journal of Applied Physics] V. 41. Issue 3. P. 42-49.

8. Gropyanov V.M., Abbakumov V.G. (1968) Metodica issledovaniya vysokotemperaturnoi kinetiki spekaniya [The investigation method of high-temperature sintering kinetics] in Poroshkovaya metallurgiya [Powder Metallurgy] No 8. P. 66-71.

9. Kosenko N.F., Filatova N.V. (2009) Regulirovanie spekaemosti oksida magniya s pomoshchyu mekanokhimicheskoi obrabotki razlichnogo tipa [Magnesium oxide sinterability