

УДК 546.831+541.4

В.М.Погибко, канд. хим. наук (ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Украина, г. Донецк)

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СПЕКАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

Использование приёмов нанотехнологий на всех стадиях технологического процесса получения пьезокерамических элементов и, в первую очередь, процесса спекания нанодисперсных материалов позволяет управлять микроструктурой и, как следствие, электрофизическими свойствами функциональной керамики.

На основании теории спекания и особенностей наноструктурных порошков, с учетом двухуровневой структуры поликристаллической керамики, разработана математическая модель эволюции нано- и микроструктурных элементов и усадки материала при спекании. Предлагаемая модель основывается на предположении эквивалентного вклада грани раздела кристаллитов в общую структуру контактного перешейка спекания зерна.

Ключевые слова: нанопорошок, спекание, усадка, керамика, наноструктура, зерно, кристаллит, гомогенизация.

Оптимизация электрофизических и других целевых параметров поликристаллических функциональных материалов, в зависимости от назначения материалов, шла по пути усложнения их химического состава. Наиболее сложные в химическом отношении материалы представляют собой легированные твёрдые растворы [1]. Возможности управления электрофизическими свойствами всех известных на сегодняшний день типов функциональных керамических материалов за счет усложнения их химического состава в значительной мере исчерпаны.

В многочисленных исследованиях последних десятилетий показано, что при переходе элементов структуры керамики от микро к наномасштабу возникают эффекты, меняющие физико-механические и электрофизические свойства материалов при сохранении их основного химического состава [2].

Ранее [3] была экспериментально установлена зависимость электрофизических свойств от размеров зерен поликристаллической пьезокерамики. Она имеет нелинейный характер с максимумом в области 1 – 1,5 мкм.

В многочисленных исследованиях показано, что зерна керамики имеют внутреннюю структуру, которая обнаруживается методом рентгенофазового анализа как области когерентного рассеивания (ОКР) или методом электронной микроскопии высокого разрешения [4], то есть, керамика, полученная обычным спеканием порошков, имеет двухуровневую структуру. Впервые, в середине прошлого века, наноструктура зерен поликристаллических материалах была обнаружена методом электронной микроскопии в тонкой вольфрамовой фольге [5].

В последнее время проведены многочисленные исследования наноразмерных эффектов в $2d$ формах – тонких пленках сегнетоэлектрических наноматериалах [6].

В настоящее время большое внимание уделяется наноразмерным эффектам в $3d$ формах объемной керамики. Применяя специальные методы термической консолидации керамики можно получить компактный материал, в котором размер зерен находится в нанодиапазоне [7]. На примере титаната бария показано, что такая керамика имеет один уровень структуры, а ее

электрофизические свойства отличаются рядом аномальных характеристик: в нанозеренной керамике ($d = 30$ нм) происходит размытие фазовых переходов; пьезоактивные фазы прослеживаются до температуры 200°C вместо четкого фазового перехода в параэлектрическое состояние при 122°C для микрзеренной керамики ($d = 3000$ нм); при размерах зерна меньше 50 нм прослеживается подавление сегнетоэлектрических свойств, а при $d < 8$ нм наблюдают суперпараэлектрическое состояние.

Современная теория упругости [8] объясняет существование наноразмерных эффектов в поликристаллических компактных материалах двумя механизмами: возникновением механических напряжений внутри наноразмерного зерна за счет сил Паэрлса обусловленных взаимодействием дислокационных сеток расположенных на поверхностях границы зерен и отрицательными напряжениями в стыках нанозерен – дисклинациях (в общем случае диспирациях). Результатом действия этих механизмов могут быть фазовые переходы на границах зерен [9,10] и понижение симметрии кристаллической решетки вблизи дисклинации. Это может приводить к образованию псевдоморфотропных областей, что облегчает движение доменных стенок, переориентацию доменов при поляризации и приводит к повышению электрофизических свойств керамики. При достаточно большой мощности дисклинации она может распадаться с образованием аморфизированной области, а это может привести к снижению электрофизических свойств пьезокерамики.

Использование приёмов нанотехнологии, позволяет управлять микроструктурой и, как следствие, электрофизическими свойствами функциональной керамики.

Цель работы заключается в разработке математической модели спекания нанодисперсных и наноструктурных микродисперсных материалов для оптимизации параметров процесса формирования нано- и микроструктуры и получения функциональной керамики с заданными размерами элементов структуры.

Спекание является неравновесным, нестационарным стохастическим процессом. При спекании порошков происходит рекристаллизационное смещение границ между отдельными частицами, их диффузионный рост, аннигиляция и полигонизация дислокаций, образование устойчивых нанопор в бездефектной области зерен и т.д.

В соответствии с теоретическими представлениями [11, 12] механизм спекания пористого тела, сформированного из кристаллических частиц, заключается в деформировании зерен и перемещении их центров масс, самосогласованно подстраивающихся к потоку вещества к поре или, соответственно, к потоку вакансий к поглощающим их границам зерен.

Спекание пористого тела, состоящего из частиц и пустот – пор, сопровождается ползучестью вещества. При температуре необходимой для термоактивированного диффузионного перемещение вакансий трансформация элементов структуры керамики осуществляется за счет возникающих напряжений по пороговому механизму [13].

Нами приняты следующие определения. **Кристаллит** – наименьший обособленный структурный элемент керамики, характеризующийся однородностью и единой ориентацией кристаллической решетки (ОКР) и отделенный от других элементов границей раздела, представляющей собой дислокационную сетку [14]. Основным дефектом кристаллита его внешняя

поверхность [15]. **Зерно** – элемент структуры керамики, включающий в себя кристаллиты или иные наноструктурные элементы – дефекты, дислокационные ступеньки роста, области ограниченные дислокационными плоскостями и пр. и отделенный от других подобных структурных элементов границей раздела. Межзеренные границы, в отличие от межкристаллитных, обычно являются большеугловыми, граница зерен, состоящая из кластеров и аморфного вещества [16], имеет протяженность от 0,5 до 5 параметров решетки.

Далее, все характеристики, относящиеся к зерну, будут идентифицированы индексом “**З**”, а к кристаллитам – “**К**”, если индекс отсутствует, то характеристика относится и к зерну, и к кристаллиту.

Рассматриваемая математическая модель основана на предположении эквивалентного вклада границ раздела кристаллитов в общую структуру контактного перешейка спекания зерна, рисунок 1, в соответствии с которым радиус контактного круга спекания наноструктурного зерна равен:

$$x_3 = \frac{d_3}{d_K} x_K, \quad (1)$$

где d – радиус частицы, x – радиус контактного круга спекания.

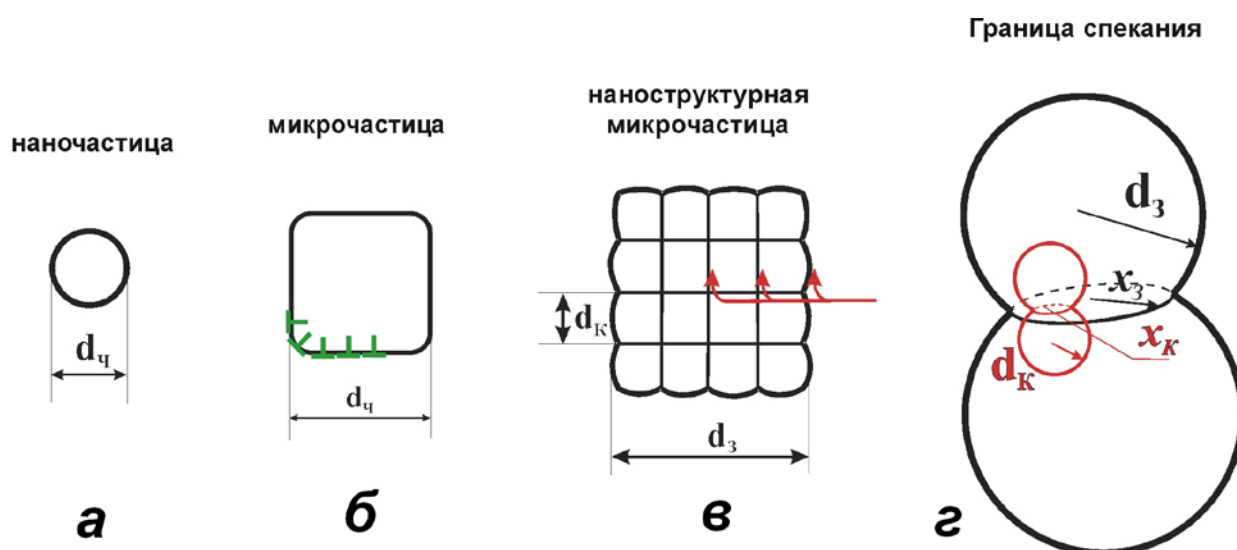


Рис. 1. Структура зерен нано- и микродисперсных порошков: **а** – наночастица, **б** – бесструктурная микрочастица с дислокациями на границе, **в** – наноструктурная микрочастица, **г** – граница спекания наноструктурного зерна.

Для порогового механизма ползучести плотность дислокаций в границе спекания может быть найдена из условия:

$$\sigma_{\text{кап}} = \sigma_{\text{ст}} \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{кап}}$ - напряжение, обусловленное капиллярными силами (в смысле энергетического эквивалента), $\sigma_{\text{ст}}$ – пороговое напряжение стопоров:

$$\sigma_{\text{ст}} = \bar{G} b C_D^{1/2} \quad \text{и} \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{кап}} = \frac{d \Delta \sigma}{x^2}, \quad (4)$$

где \bar{G} – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, C_D – плотность дислокаций, $\Delta\sigma = 2\sigma - \sigma_{ep}$ – изменение удельной энергии компактной границы. Удельная энергия свободной поверхности:

$$\sigma = \frac{\bar{E}a}{8\pi(1-\mu)(1+\mu)},$$

где a – параметр кристаллической решетки, \bar{E} – модуль Юнга, μ – коэффициент Пуассона. Из уравнений (1 – 4), получим:

$$C_D = \left(\frac{8(1+\mu)\Delta\sigma_K}{\bar{E}ad_3} \right)^2 \left(\frac{d_K}{x_K} \right)^4, \quad (5)$$

Предполагая, что все дислокации на границе поглощают одинаковое количество вакансий в [13] было получено выражение для скорости сближения центров частиц при спекании:

$$v = 4 \frac{\Delta\sigma a^2 D_V}{kTC_D d_T^2}, \quad (6)$$

где D_V – коэффициент объемной диффузии вакансий; k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. В пористой керамике условно выделим отдельную частицу (зерно) и соответствующий ей объем пор, а их совокупный размер назовем характеристическим размером тела. Тогда объем характеристического тела равен сумме объемов частицы и соответствующей ей поры:

$$f_T d_T^3 = f_n d_n^3 + f_q d_q^3, \quad (7)$$

где d_T , d_n , d_q – соответственно диаметры тела, поры и частицы, f_T , f_n , f_q – коэффициенты формы объема тела, поры и частицы: $V = f_v d^3$, где d – диаметр сферы описанной вокруг многогранника. Коэффициенты формы объема для куба $f_v = 0,0684$, для шара $f_v = \pi/6 = 0,5236$ и т.д. Для любого момента времени выполняются равенства: $f_q d_q^3 = f_T d_T^3 (1 - \varphi)$, $f_n d_n^3 = f_T d_T^3 \varphi$, где φ – пористость тела в момент времени τ . Откуда:

$$d_n = d_q \left(\frac{f_q}{f_n} \right)^{1/3} \left(\frac{\varphi}{1-\varphi} \right)^{1/3},$$

тогда из равенства (7) следует, что размер характеристического тела равен:

$$d_T = d_q \left(\frac{f_q}{f_T} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{1-\varphi} \right)^{1/3},$$

а изменение расстояния между центрами зерен за промежутки $\Delta\tau$ равно:

$$\Delta d_T = d_q \left(\frac{f_q}{f_T} \right)^{1/3} \left[\left(\frac{1}{1-\varphi_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{1}{1-\varphi} \right)^{1/3} \right] = d_q \left(\frac{f_q}{f_T} \right)^{1/3} \Delta \left(\frac{1}{1-\varphi} \right)^{1/3}. \quad (8)$$

Подставив выражение (8) в (6), получим:

$$d_q \left(\frac{f_q}{f_T} \right)^{1/3} \Delta \left(\frac{1}{1-\varphi} \right)^{1/3} = \frac{16\Delta\sigma a^2 D_V}{kTC_D d_T^2} \Delta\tau \quad (9)$$

В соответствии с теории дислокаций Шокли-Рида [14] энергия границы раздела контактирующих частиц в компактном теле равна:

$$\Delta\sigma = 2\sigma \sin \frac{\theta}{2} \left[\ln \left(\frac{e}{2\pi} C \left(\frac{\sin^2 \theta}{e^{1/2}(1-\mu)} + \cos^2 \theta \right) \right) - \ln \left(\sin \frac{\theta}{2} \right) \right], \quad (10)$$

где θ – угол рассогласования кристаллических решеток элементов структуры на разделяющей их границе. $C = a/d_{ГР}$, где $d_{ГР}$ – ширина границы.

Для более детального описания уравнение энергии раздела границ микродисперсных зерен необходимо дополнить выражением для интерфейсных дислокаций [8]:

$$\Delta\sigma_{\text{int}} = \sigma a^2 C_D \lg \left(\frac{d_3}{4a} \right)$$

Общая энергия раздела на протяженной границе зерен равна:
 $\Delta\sigma_3 = \Delta\sigma + \Delta\sigma_{\text{int}}$.

С учетом безразмерного радиуса контактного круга спекания [13]:

$$\left(\frac{x}{R} \right) = \left(\frac{(3\pi/2)\Delta\sigma(1-\mu^2)}{\bar{E}R} \right)^{1/3},$$

тогда, с учетом уравнения (5), плотность дислокаций равна:

$$C_D = \frac{4}{\pi^2} \left(\frac{8(1+\mu)}{3(1-\mu^2)} \right)^{4/3} \left(a^{4/3} d_3^{2/3} \right)^{-1}$$

Подставив полученное выражение и уравнения (10) в (9) и обозначив:

$$f(\theta) = \frac{\sigma}{\Delta\sigma},$$

получим конечное уравнение кинетики спекания [17]:

$$\tau = f_C \frac{8(f_C/f_T)}{(3\pi)^{7/3}} d_{3(\tau)} d_{K(\tau)}^{4/3} \frac{f(\theta_3)}{f^{4/3}(\theta_K)} \left[\frac{1}{1-\varphi_0} - \frac{1}{1-\varphi} \right] \frac{(1+\mu)^2 kT(1+\alpha\Delta T)^{-5/3}}{(1-\mu^2)^{4/3} \Delta\sigma^{1/3} a^4 \bar{E}^{2/3} D_V}, \quad (11)$$

где $d_{3(\tau)}$, $d_{K(\tau)}$ – текущие диаметры зерен и кристаллитов, f_C – фактор каркасной структуры, $f(\theta)$ – обратная тригонометрическая часть уравнения Шокли-Рида, α – коэффициент термического расширения материала, $\Delta T = T - 298^\circ\text{C}$, φ_0 – исходная пористость, φ – текущая пористость, τ – время спекания.

Преобразованный комплекс переменных уравнения (11) представляет некий эффективный размер наноструктурной микродисперсной частицы и является количественной характеристикой активности порошка к спеканию:

$$d_{ЭФ} = \left(d_{3(\tau)} d_{K(\tau)}^{4/3} \frac{f(\theta_3)}{f^{4/3}(\theta_K)} \right)^{3/7} \quad (12)$$

На первом этапе спекания происходит процесс консолидации наночастиц в локальных областях, т.е. происходит процесс обособления микродисперсных зерен. Этот промежуток времени может быть охарактеризован термином «индукционный период». По своей природе он аналогичен периоду выхода

дислокаций на поверхность зерен и образованию перешейка спекания между частицами [13]:

$$\tau_{инд} = \frac{kT}{4a^2 D_V} \left(\frac{d_K}{\Delta\sigma_K} \right)^{1/3} \left(\frac{3\pi(1-\mu^2)}{E} \right)^{2/3} \quad (13)$$

В результате спекания формируется структура, состоящая как из наноразмерных элементов – кристаллитов, генетически связанных с частицами исходных нанокристаллических порошков, так и из разделенных средне- и большеугловыми границами зерен суб- или микрометрового размера. Наноразмерные кристаллиты экспериментально определяются как области когерентного рассеяния (ОКР) при рентгеноструктурном анализе.

Увеличение объема структурных элементов керамики происходит путем переноса в них массы вещества за счет объемной диффузии. Уравнение Пинеса для скорости «залечивания» пор или, что тоже самое, для скорости роста структурного элемента за счет объемной диффузии имеет вид [12]:

$$\frac{dR}{d\tau} = \frac{\Delta\sigma \cdot a^3 D_V}{R^2 kT},$$

где R – радиус частицы. Умножим левую и правую части уравнения на площадь частицы – $S = f_s R^2$. Разделим переменные и проинтегрировав полученное выражение в пределах $0 - R$ и $0 - \tau$, с учетом того, что $V = f_v d^3$, получим:

$$d_{3(\tau)}^3 - d_{3(0)}^3 = \frac{f_s \Delta\sigma_3 a^3 D_V}{f_v kT} \Delta\tau, \quad (14)$$

где f_s – коэффициент формы поверхности, для октаэдра: $f_s = 0,5774$, $f_v = 0,0321$; для додекаэдра $f_s = 1,9715$, $f_v = 0,2261$.

Аналогичное выражение можно получить исходя из уравнения Кобла [13] для усадки при спекании за счет объемной диффузии:

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{d\phi}{d\tau} = K \frac{\Delta\sigma V_v D_V}{kT},$$

где N – удельное количество пор, V_v – объем вакансий, K – константа.

Для выполнения условия электронейтральности должен происходить диффузионный перенос элементарной структурной единицы вещества по эстафетному механизму – i - вакансия замещается i - ионом вещества: $V_{vi} \leftrightarrow V_i$. Параметр кристаллической решетки можно представить в виде суммы объемов всех видов вакансий отвечающих элементарной структурной единице:

$$a = \sum_{i=1}^n K_i V_{vi},$$

где K_i – стехиометрический коэффициент, тогда исходя из уравнения Кобла можно получить выражения для диффузионного потока вещества на зерно керамики при спекании – J_3 :

$$J_3 = dV/d\tau, \text{ откуда:}$$

$$d_{3(\tau)}^3 - d_{3(0)}^3 = K \frac{\Delta\sigma_3 a^3 D_V}{kT} \Delta\tau, \quad (15)$$

где $d_{3(0)}$ – исходный средний диаметр зерна.

Сравнивая (14) и (15) можно заметить, что постоянная уравнения Кобла равна: $K = f_s / f_v$. Численное значение K зависит от вида упаковки частиц в исходной прессовке (координационное число упаковки – КЧ), например для идеальной простой кубической упаковки $K = 17,902$, КЧ = 6; для объемно-центрированной кубической – октаэдр $K = 18$, КЧ = 8; для плотнейшей – додекаэдр $K = 8,7184$, КЧ = 12, для шара $K = 6$, КЧ = ∞ . В общем случае эта константа может быть разной для зерна и кристаллита и изменяться в процессе спекания.

Преобразовав уравнение (15) относительно текущего размера зерна, получим [17]:

$$d_{3(\tau)} = \left(d_{3(0)}^3 + K_3 \frac{\Delta\sigma_3 a^3 D_V}{kT} (\tau - \tau_{инд}) \right)^{1/3}, \quad (16)$$

Из уравнения (1) следует, что диффузионный поток на кристаллит зерна керамики – J_K равен:

$$J_K = \frac{d_K^3}{d_3^3} J_3,$$

откуда, аналогично выводу уравнения (15), получим выражение для текущего размера кристаллита зерна:

$$d_{K(\tau)} = d_{K(0)} \left(1 + \frac{1}{d_{3(\tau)}^3} \cdot K_K \frac{\Delta\sigma_K a^3 D_V}{kT} \tau \right)^{1/3}, \quad (17)$$

где $d_{K(0)}$ – начальный средний диаметр кристаллитов, который равен среднему диаметру исходных наночастиц. Коэффициент объемной диффузии можно выразить формально-кинетическим уравнением:

$$D_{V(T)} = AT^n \exp\left(-\frac{E_V}{RT}\right), \quad (18)$$

где E_{Vi} – энергия образования вакансии i -го иона, A – предэкспоненциальный множитель.

Известно [14, 18], что физические параметры кристаллического вещества, в частности E_{Vi} , в наномасштабной области зависят от размера частиц. В области критических размеров частиц кристаллическая решетка становится неустойчивой и вещество наночастицы аморфизуется [8, 19]. Консолидированные наночастицы, например, кристаллиты зерен, ведут себя как согласованный ансамбль осцилляторов, поэтому для них размерные наноэффекты проявляются в значительно меньшей мере [20].

Поскольку спекание частиц керамического порошка протекает при воздействии псевдокапиллярных сил, возникающие радиальные и осевые напряжения в образце в общем случае не равны. Для адекватности пересчета пористости в усадку необходимо учесть указанное неравенство с помощью коэффициента радиальной усадки K_p . Для образца цилиндрической формы:

$$\varphi = \frac{4/\pi D^2 L - G/\rho}{G/\rho}, \quad \Delta l = \frac{100 \sum_{i=0}^n \frac{\Delta L_i}{L_0}}{n}, \quad \Delta d = \frac{100 \sum_{i=0}^n \frac{\Delta D_i}{D_0}}{n}, \quad K_p = \frac{\Delta D}{\Delta l},$$

где n – количество экспериментальных точек в одной серии ($P, T - \text{const}$), Δl и ΔD – осевая и радиальная усадка каждого образца в серии, L_0, D_0 – исходные длина и диаметр образцов керамики, G – масса образца, ρ – рентгеновская плотность. Учитывая найденные коэффициенты, можно получить приближенное уравнение для пересчета пористости в усадку:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{K_p} \left[1 - \left(\frac{4(\varphi_0 - \varphi) \cdot D_0^2 L_0}{\pi \frac{K_p G}{\rho}} + K_p \right)^{-\frac{1}{3}} \right], \quad (19)$$

где G – масса керамики, ρ – рентгеновская плотность материала.

Результаты экспериментальных исследований

Адекватность разработанной математической модели показана на примере спекания прессовок пьезокерамического материала ЦТС.

Для нанодисперсных порошков: $d_{3(0)} = d_{K(0)}$ и до $\tau = \tau_{\text{инд}}$ диаметр зерна $d_{3(\tau)}$ можно численно охарактеризовать, но он является виртуальной величиной. С момента формирования зерна рост кристаллитов резко замедляется.

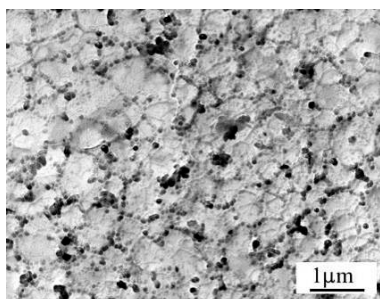
Прессовки получали одноосным прессованием при $P = 10$ МПа/см², после чего их взвешивали и измеряли геометрические формы каждого образца и пористость методом гидростатического взвешивания.

Образцы помещали в разогретую до необходимой температуры печь КО-14 и выдерживали в изотермических условиях заданное время. Далее образцы извлекали и закаливали на воздухе. Измеряли геометрические размеры образцов и определяли осевую и радиальную усадку.

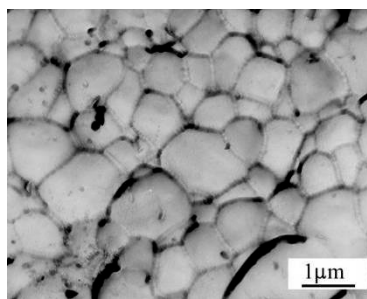
Размер кристаллитов определяли оценкой ОКР по данным РФА выполненном на дифрактометре ДРОН – 3 в отфильтрованном $\text{CuK}\alpha$ – излучении. Размер зерен определяли на трансмиссионном электронном микроскопе (ТЭМ) Jem 200 A Jeol.

Эволюция морфологии керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) в процессе спекания представлена на фотографиях рисунка 2, эволюция размеров кристаллитов и зерен керамики на рисунке 3. Экспериментальные и расчетные значения усадки представлены на рисунке 4.

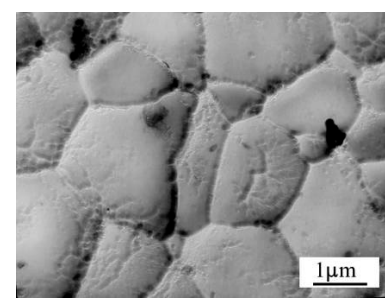
Зерна керамики появляются не в результате нормального роста исходных нанокристаллических частиц, а в результате их объединения в предзеренные агломераты сопровождаемого аккомодацией кристаллических решеток исходных наночастиц и их ростом. В процесс спекания происходит уменьшение пористости и, как следствие, увеличение усадки образца сопровождаемой увеличением размеров структурных элементов керамики – зерен и кристаллитов, что хорошо видно на рисунке 2.



850 °C, 30 мин,
 $d_k = 41$ нм



850 °C, 60 мин,
 $d_k = 43,5$ нм



850 °C, 180 мин,
 $d_k = 44,5$ нм

Рис. 2. Морфология керамики ЦТС 52/48 на разных стадиях спекания. d_k – размер кристаллитов по ОКР ($d_{\text{исх}} = 25$ нм).

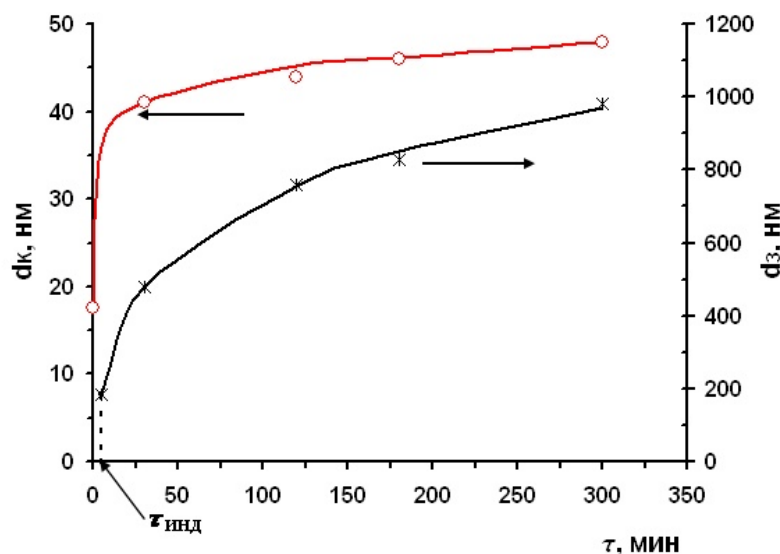


Рис. 3. Кинетика роста зерен и кристаллитов керамики ЦТС 52/48.

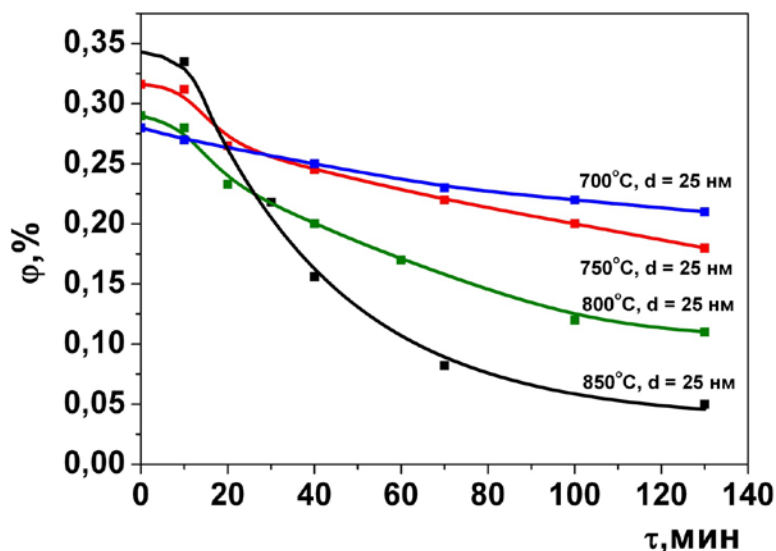


Рис. 4. Кривые усадки при изотермическом спекании нанопорошка ЦТС, $d_{исх} = 25$ нм.
 ■ – эксперимент, — - расчет

Расхождение, наблюдаемое для кривых усадки нанодисперсных порошков на первом этапе спекания, по-видимому, можно объяснить неравномерностью условий спекания, обусловленной прогревом образцов и процессом формирования первичных зерен керамики и перешейков спекания.

Линеаризация кинетических кривых уплотнения (рис. 4) в полулогарифмических координатах показывает возможность ее описания уравнением:

$$\varphi_0 - \varphi = B_{(T)} \ln \tau = \frac{K \cdot \Delta\sigma \cdot D_V a^3}{AkT} \ln \tau, \quad (20)$$

предложенным Коблом [21] для модели уплотнения за счет объемной диффузии в переходной и конечный периоды спекания и росте зерен керамики по кубическому закону: $d_{3(\tau)}^3 - d_{3(0)}^3 = A_{(T)} \tau$.

Коэффициенты Кобла для промежуточной стадии спекания (связанные поры) $K = 10$ и $K = 3\pi$ для конечной стадии спекания (изолированные поры) близки к значению объёмно-центрированной тетрагональной упаковке ($KЧ = 10$).

Рассчитанная по уравнению (20) энергия активации спекания нанокристаллической пресовки составляет $E_A = 75,2 \pm 4,2$ кДж/моль [22, 23].

Из экспериментальных данных ТЭМ образцов полученных при изотермическом спекании, при $T = 700; 750; 800; 850^\circ\text{C}$, для разного времени обжига и обработанных методом сеток, получены статистические оценки размеров зерен керамики. Из уравнения (16) найдены коэффициенты диффузии: $D_{V(T)} =$

$$1,24 \cdot 10^{-14}; 2,74 \cdot 10^{-14}; 5,56 \cdot 10^{-14}; 1,096 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Подставив в (18) рассчитанные значения $D_{V(T)}$ и решив систему трех уравнений для трех температур (четвертое уравнение проверочное), найдем значения констант: $A = 2,69 \cdot 10^{-9}$, $n = 0,51$, $E_V = 128 \pm 5$ кДж/моль. Последняя величина близка к значению, полученному в [24] – $E_V = 140$ кДж/моль.

Различие между энергией активации термоактивированной диффузии $E_V = 128 \pm 5$ кДж/моль и энергией активации спекания $E_A = 75,2 \pm 4,2$ кДж/моль вполне закономерно. До тех пор, пока в керамическом образце существует открытая пористость, термическая усадка осуществляется как за счет пластической деформации структурных элементов керамики и выхода пористости по перколяционным каналам, так и по механизму объемной диффузии и роста перешейков спекания частиц.

Обсуждение результатов.

При термическом синтезе керамических материалов типа ЦТС в них, как правило, присутствуют посторонние фазы – полтитанаты и ортитанаты – Pb_2TiO_4 , PbTi_2O_5 , PbTi_4O_9 и PbZrO_3 со структурой пирохлора. Фазовая микрогетерогенность керамики приводит к увеличению брака при производстве пьезоэлементов. Поэтому при керамическом синтезе из микродисперсных порошков необходимо повышать температуру и длительность термообработки, со всеми вытекающими негативными последствиями для дальнейших стадий изготовления пьезоэлементов – помола и спекания. Граница кристаллитов – по определению является стоком вакансий бесконечной мощности [12], удельная поверхность границ зерен и кристаллитов керамики, при прочих равных условиях, определяет интенсивность фазовой гомогенизации материала при спекании.

Относительную интенсивность процесса – $I_{омн}$ можно количественно оценить по соотношению эффективных размеров частиц керамики – $d_{эф}$ (12). Если пренебречь тригонометрической частью уравнения Шокли – Рида для границ – $f(\theta)$ в уравнении (12), то в результате преобразований получим простое выражение для оценки $I_{омн}$:

$$I_{омн} = \frac{S_{y\theta(1)}}{S_{y\theta(2)}} = \left(\frac{d_{з(1)}}{d_{з(2)}} \right)^{3/7} \left(\frac{d_{к(1)}}{d_{к(2)}} \right)^{4/7} \quad (21)$$

Подставив в полученное выражение данные ТЭМ и ОКР для пьезо-материала $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3 + 0,7\%$ моль. MnO_2 и ЦТССт – 3 найдем, что $I_{омн} = 6,22$, то есть, однофазность в наноструктурной керамике, спеченной при $T = 850^\circ\text{C}$ ($d_{з(2)} = 750$ нм, $d_{к(2)} = 35$ нм) достигается в шесть раз быстрее, чем в керамике полученной по керамическому способу и спеченной при $T = 1200^\circ\text{C}$ ($d_{з(2)} = 6500$

нм, $d_{k(2)} = 170$ нм). Реальная интенсивность процесса гомогенизации в наноструктурной керамике значительно выше, так как в уравнении (21) не учитывается весьма большая дисперсия размеров микродисперсных порошков, синтезированных традиционным керамическим методом. При значительных размерах кристаллитов зерен устранение фазовой микрогетерогенности может вообще оказаться технически неразрешимой проблемой.

Реальное преимущество получения керамики ЦТС из нанокристаллических порошков, в отличие от керамики, полученной традиционным керамическим методом, состоит в контролируемом обеспечении регулярной и оптимальной структуры нанокристаллитов (ОКР) и, тем самым, наноструктурного характера консолидированного материала, влияющего на электрофизические характеристики пьезокерамики [25].

Выводы

На основании теории спекания и особенностей наноструктурных порошков с учетом двух видов микроструктурных элементов керамики (наноразмерных кристаллитов и более крупных суб- или микрометровых зерен), а также связанных с ними двух видов пористости разработана математическая модель эволюции nano- и микроструктурных элементов и усадки материала керамики при спекании. Модель может быть использована для расчета и оптимизации кинетики спекания и формирования оптимальной по электрофизическим свойствам nano- и микроструктуры керамики в широком диапазоне размеров для различных сложных наноструктурных систем.

Список использованной литературы

1. Веневцев Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. — М.: Химия, 1985. — 266 с.
2. Alt G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics / Alt G., Hennings D., de With G. // J. Appl. Phys. — 1985. — Vol. 58, № 4. — P. 1619–1625.
3. Okazaki K. Effects of grain size on the electrical properties of PLZT ceramics / K. Okazaki, H. Igarashi, K. Nagata, A. Hasegawa // Ferroelectrics. — 1974. — Vol. 7. — P. 153–155.
4. Ischenko V. Barium titanate via thermal decomposition of Ba,Ti-precursor: The nature of intermediate phases / V. Ischenko, E. Pippel, R. Kofenstein, H.-P. Abicht, J. Woltersdorf // Solid State Sci. — 2007. — Vol. 9. — P. 21–26.
5. Уэрт Ч. Физика твердого тела / Ч. Уэрт, Р. Томсон / Пер. с англ., под ред. С.В. Тябликова. — М.: Мир, 1969. — 558 с.
6. Глинчук М.Д. Розмірні ефекти в сегнетоелектричних матеріалах / М.Д. Глинчук, Є.А. Єлісеєв, Г.М. Морозовська. // Укр. Фіз. Журн. Огляд. — 2009. — Т. 5, № 1. — С. 34–60.
7. Deng X. Phase transitions in nano-crystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering / X. Deng, X. Wang, H. Wen, et al. // J. Am. Ceram. Soc., 89 [3] 10059-1064 (2006)
8. Гуткин М.Ю. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. — Санкт-Петербург: Янус. 2000. — 178 с.
9. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен / Б.Б. Страумал. — М.: Мир, 2003. — 328 с.
10. Шпак А.П. Кластерные и наноструктурные материалы / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. — Киев: Академперіодика, 2001. — 588 с.
11. Пинес Б.Я. Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах / Б.Я. Пинес // Успехи физических наук. — 1954. — Т. LII, вып.4. — С. 502–559.
12. Пинес Б.Я. О спекании в твердой фазе / Б.Я. Пинес // ЖТФ. — 1946. — Т. 16. — С. 737–749.
13. Гегузин Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. — М.: Наука, 1984. — 310 с.
14. Харт Дж. Теория дислокаций / Дж. Харт, И. Лоте. — М.: Атомиздат, 1972. — 600 с.
15. Харгиттаи И. Симметрия глазами химика / И Харгиттаи, М. Харгиаттаи. — М.: Мир, 1989. — 494 с.

16. Гусев А.И. Нано- материалы, структуры, технологии / Гусев А.И. — М.: Физмат., 2005. — 410 с.
17. Погибко В.М. Математическая модель. Кинетика спекания нано- и микродисперсных порошков ЦТС / В.М. Погибко, Л.Г. Гусакова, [и др.] // Тезисы докладов. Международная конференция «Мезоскопические явления в твердых телах». Украина. Донецк: — 2007. — С. 56.
18. Погибко В.М. П'єзокераміка в екстремальних умовах: формування нано-структури, електрофізичні властивості, технологічні аспекти / В.М. Погибко // Зб. Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» НАН України на 2007-2009 роки. — Україна, Київ: — 2010. — С. 135.
19. Петров Ю.И. Физика малых частиц / Ю.И. Петров. — М.: Наука, 1982. — 360 с.
20. Погибко В.М. Синтез нанодисперсных порошков і наноструктурної кераміки на основі SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 , BaZrO_3 та PbZrO_3 з оксалатних прекурсорів: авторефер. дис на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / В.М. Погибко ; ДВНЗ Донецький національний технічний університет. — Донецьк, 2011 — 19 с.
21. Coble R.L. Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts / R.L. Coble // — J. Appl. Phys. — 1961. — Vol. 32., No. 5. — P. 793–799.
22. Приседский В.В. Получение и свойства наноструктурной металлооксидной пьезокерамики ЦТС / В.В. Приседский, В.М. Погибко, В.С. Полищук // Порошковая металлургия. — 2013. — № 9/10. — С. 24–35.
23. Приседский В.В. Свойства пьезокерамики цирконата-титаната свинца, консолидированной из нанопорошка / В.В. Приседский, В.М. Погибко // Сб. научн. статей. НАН Беларуси. Наноструктуры в конденсированных средах. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. Минск, Белоруссия: — 2013. — С. 203–208.
24. Приседский В.В. Кинетика начальной стадии спекания керамики циркона та-титаната свинца / В.В. Приседский, Л.Г. Гусакова, В.В. Климов // Ж. неорган. материалы. — 1976. — Т. 12, № 11. — С. 1905–1999.
25. Приседский В.В. Синтез наноструктурной сегнетокерамики на основе цирконата-титаната свинца / В.В. Приседский, В.М. Погибко, В.С. Полищук // Сб. научн. статей. VIII Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки. 11–12 сентября. — г. Непряхино, Челябинской обл. — 2013. — С. 108–114.

Надійшла до редколегії 07.12.2013.

В.М.Погибко МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ СПІКАННЯ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ

Використання прийомів нанотехнологій на всіх стадіях технологічного процесу одержання п'єзокерамічних елементів і, в першу чергу, процесу спікання нанодисперсних матеріалів дозволяє керувати мікроструктурою і, як наслідок, електрофізичними властивостями функціональної кераміки.

На підставі теорії спікання та особливостей наноструктурних порошків з урахуванням дворівневої структури полікристалічної кераміки і рівняння об'ємної самодифузії розроблено математичну модель еволюції нано- та мікроструктурних елементів і усадки матеріалу при спіканні. Запропонована модель ґрунтується на припущенні еквівалентного вкладу меж розділу кристалітів в загальну структуру контактного перешийка спікання зерна.

Електронно-мікроскопічні (СЕМ) дослідження показують, що при спіканні ці процеси призводять до формування збільшеної мікрокристалічної зернистої структури. Підкреслимо, що такі зерна з'являються не в результаті нормального росту вихідних нанокристалічних частинок, а в результаті їх переорієнтації та об'єднання. В результаті мікроструктура спечених зразків включає як нанорозмірні (d_k) кристаліти, розділені малокутовими межами і генетично пов'язані з частинками вихідних нанокристалічних порошків, так і розділені великокутовими межами зерна суб- або навіть мікрометрового розміру (d_s). Нанорозмірні кристаліти експериментально визначаються як області когерентного розсіяння (ОКР).

Ключові слова: наноструктура, зерно, кристаліт, спікання, електрофізичні властивості.

V. Pogibko SINTERING KINETICS MODELING OF NANODISPERSED POWDERS

The use of nanotechnology techniques at all stages of the technological process of the piezoelectric elements production and first of the nanosized materials sintering makes it possible to control the microstructure and, as a consequence, the functional ceramic electrophysical properties.

A mathematical model of the nanostructural and microstructural elements evolution and of the material shrinkage during the sintering was developed based on the sintering theory and

nanostructured powders specifics, taking into account the polycrystalline ceramics bilevel structure. The proposed model is based on the assumption that there is an equivalent contribution of the crystallites boundaries to the overall structure of the grain sintering contact neck.

Submicroscopic studies indicate that during the sintering, these processes lead to the formation of an enlarged microcrystalline grain structure. That such grains appear not as a result of normal growth of the initial nanocrystalline particles, and as a result of their reorientation and integration. As a result, the microstructure of the sintered samples includes both the nanoscale (d_c) crystallites separated by low-angle boundaries and genetically related to the initial particles of nanocrystalline powders and separated by grain boundaries with large angles or even with sub-micron size (d_g). The nanosized crystallites are experimentally defined as coherent scattering regions.

Key words: *the nanostructural, grain, crystallites, sintering, electrophysical properties.*

Погибко Владимир Михайлович – кандидат химических наук, заместитель директора по научным вопросам, заведующий отделом наноструктурных функциональных материалов Государственного учреждения Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной Академии Наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: V.Pogibko@nas.gov.ua.

УДК 537.9

В.П. Комаров, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., **Н.М. Лавриненко**, д-р физ.-мат.наук, профессор, **А.Н. Пересадченко**, **А.Н. Бушная** (Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины), **А.О. Хребтов**, канд. физ.-мат.наук (Институт магнетизма НАН Украины)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВОВ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС НА ВЕЛИЧИНУ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРИТ- ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Рассмотрен физический механизм возникновения магнитоэлектрического эффекта (МЭ) в композиционных структурах. Описаны технологии получения материалов и изделий на их основе для исследований МЭ эффекта, обоснован их выбор. Приведены результаты экспериментальных исследований и сравнительный анализ величины магнитоэлектрического эффекта в композиционных двухслойных структурах, состоящих из попарных слоев магнитострикционного магнитомягкого никель-цинкового феррита и пьезокерамики разных составов (ЦТССт-2, ЦТССт-3, ЦТСтБС-2). Выявлена зависимость величины магнитоэлектрического эффекта от состава материала пьезоэлектрического слоя композита.

Ключевые слова: *магнитоэлектрический эффект, керамическая технология, феррит-пьезоэлектрические композиционные структуры, электромеханический резонанс.*

Введение

Динамика развития исследований в области поиска новых способов преобразования переменных магнитных и электрических полей обусловлена возрастающей тенденцией в электронике к применению монолитных твердотельных элементов, их миниатюризации и расширению функциональных возможностей. Одним из наиболее перспективных направлений в данной области поиска является исследование и использование магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в феррит-пьезоэлектрических композиционных структурах.

Магнитоэлектрический эффект относится к перекрестным эффектам и заключается в возникновении поляризации под действием магнитного поля и, наоборот, в возникновении намагниченности под действием электрического поля. В феррит-пьезоэлектрических композитах МЭ-эффект отсутствует по