

**Рис. 5.** Зависимость массовой доли компонентов в системе  $\text{LiNO}_3\text{-CaO-CO}_2$  от температуры (скорость нагрева 13 град/мин.). Исходное содержание  $\text{LiNO}_3$  10% мас.: 1 – CaO; 2 –  $\text{LiNO}_3$ ; 3 –  $\text{CaCO}_3$ ; 4 –  $\text{LiNO}_3(\text{ж})$ ; 5 –  $\text{LiNO}_3^*$ ; 6 –  $n\text{CaO}\cdot\text{LiNO}_3$

Таким образом, установлено, что интенсивное взаимодействие в системе  $\text{LiNO}_3\text{-CaO-CO}_2$  начинается при температуре около 190 °C. Взаимодействие смеси  $\text{LiNO}_3\text{-CaO}$  с  $\text{CO}_2$  начинается в области тех же температур, что и разупорядочивание структуры азотнокислого лития. Нитрат лития выполняет функцию катализатора реакции CaO с  $\text{CO}_2$ . Предложенная математическая (кинетическая) модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Авторы выражают благодарность проф. В.В. Шаповалову за ряд ценных советов, сделанных при подготовке данной работы к публикации.

### Литература

1. Куликовская О. В., Шаповалов В.В. Активация оксида кальция солями лития // Тезисы международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы». — Донецк: НТЦ НАНУ «Реактивэлектрон», 2009. — С. 17.
2. Гороховский А.Н., Шаповалов В.В. Экспериментальное и теоретическое моделирование термического анализа // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2000. — Вып. 13. — С. 50–56.
3. Калинин В.Т., Локшин Э.П., Иваненко В.И., Громов О.Г. Исследование и разработка методов получения порошков сложных оксидов редких элементов IV-V групп и щелочных или щелочноземельных элементов заданного гранулометрического состава // Статьи трудов конференции к 75-летию КНЦ «Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе». — Апатиты: КНЦ, 2005. Доступный с: <http://www.kolasc.net.ru/russian/innovation/ksc-75.html>.

© Куликовская О.В., Шаповалова Т.В., 2010

Поступила в редакцию 25.02.2010 г.

УДК 546.723/742:662.611:54.061:66.011

**Берестовая А.А., Шаповалов В.В. (ДонНТУ)**

### САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕЕСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NiO-NaO}_2$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NiSO}_4\text{-NaO}_2$

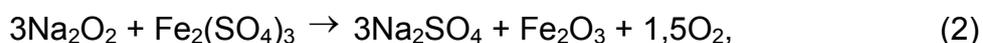
Методами ИК-спектроскопии, термического (ДТА и ТГ) и рентгенофазового анализа изучено самораспространяющееся взаимодействие в никельсодержащих системах. Основными продуктами взаимодействия являются  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{O}_2$ .

*Ключевые слова: сульфат железа, сульфат никеля, оксид никеля, пероксид натрия, самораспространяющееся взаимодействие, скорость СРВ, ИК-спектр, рентгенофазовый анализ, феррит.*

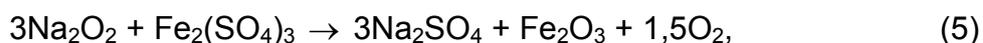
В современном толковании, самораспространяющееся взаимодействие (СРВ) — это разновидность горения, в котором образуются ценные в практическом отношении твердые вещества (материалы). СРВ представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи.

Изучение сложных реакций, способных протекать в режиме СРВ, представляет интерес для развития новых методов получения неорганических соединений или простых веществ. Главным преимуществом СРВ является то, что получения продукта удается осуществить за счет выделяющегося в процессе тепла. При этом можно обойтись без внешних источников энергии и даже использовать часть выделяющейся энергии для других целей. Ранее обнаружено [1], что при нагревании безводных солей с  $\text{NaO}_2$  между этими веществами в режиме СРВ протекают обменные реакции, сопровождающиеся выделением значительного количества кислорода.

Настоящая работа посвящена изучению самораспространяющегося взаимодействия в системах  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NiO--NaO}_2$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NiSO}_4\text{--NaO}_2$ , где все компоненты системы вступают в реакцию с супероксидом натрия, при этом образуются оксиды, которые способны взаимодействовать между собой. По нашему предположению энергии, которая выделяется при СРВ, достаточно, чтобы между оксидами прошла реакция и сформировался феррит. Исходя из этого, была предложена схема протекания реакций:



и



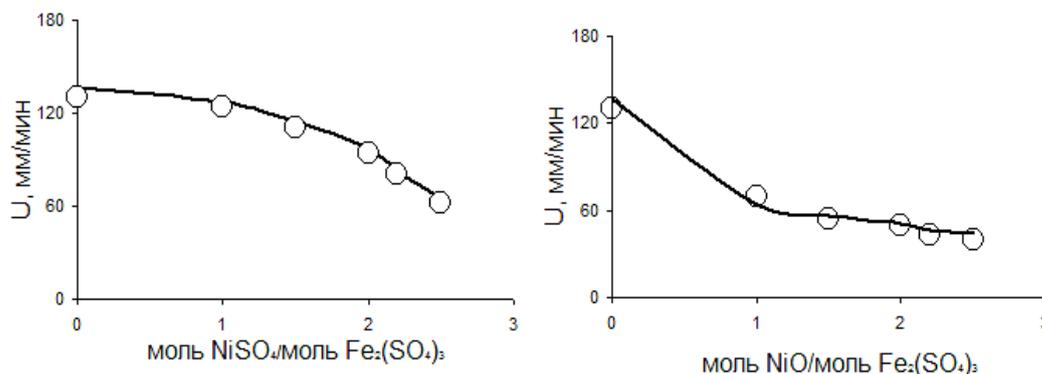
Исходными реагентами для приготовления реакционных смесей служили: сульфат никеля (II) квалификации „ч.“, который сушили до постоянного веса при температуре  $300^\circ\text{C}$ ; сульфат железа (III) квалификации „ч.“, который сушили под вакуумом при температуре  $200^\circ\text{C}$ . Качество получаемых  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  контролировалась дифференциально-термическим анализом (ДТА), термогравиметрическим анализом (ТГ) и ИК-спектроскопией. Для приготовления образцов использовали фракцию  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  0,05–0,1 мм. Супероксид натрия  $\text{NaO}_2$ , с содержанием активного кислорода 41%, использовали без дополнительной подготовки. Содержание  $\text{NaO}_2$  в смесях рассчитывали таким образом, чтобы содержащийся сульфат-ион связывался в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Образцы для определения скорости СРВ имели диаметр 42 мм и высоту 70–85 мм. Они изготовлялись прессованием порошкообразных композиций

$\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с супероксидом натрия при удельном давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$ . Относительная плотность образцов составляла 1,35–1,37. Линейную скорость СРВ определяли, исходя из длины образца и времени реакции после инициирования процесса СРВ керамической пластинкой, разогретой до  $800^\circ\text{C}$ .

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре ДРОН-УМ1. ИК-спектры снимали на ИК-спектрофотометре «Specord 75IR» с использованием методики растирания образцов с вазелиновым маслом. Кривые термического анализа (ДТА и ТГ) записывали в интервале температур  $20\text{--}550^\circ\text{C}$  с использованием стеклянных и стеклянно-никелевых тиглей и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве эталона. Во избежание влияния влаги воздуха все образцы для исследований готовили в изолированном боксе с пероксидом натрия в качестве осушителя.

В условия ДТА, при нагревании со скоростью 15 град/мин, взаимодействие в системах  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NiO--NaO}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NiSO}_4\text{--NaO}_2$  начинается при  $250\pm 5^\circ\text{C}$  и сопровождается сильным экзотермическим эффектом. В условиях эксперимента скорость распространения фронта СРВ в системе  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NaO}_2$  составляла 127 мм/мин. При добавлении в систему NiO или  $\text{NiSO}_4$  скорость уменьшается (рис. 1).



**Рис.1.** Зависимость скорости перемещения фронта СРВ ( $U$ , мм/мин) от содержания NiO и  $\text{NiSO}_4$  в системах  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NiO--NaO}_2$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NiSO}_4\text{--NaO}_2$ . Линии – эксперимент; точки – расчет по системе уравнений (7–14)

Для установления возможности влияния образования никелевого феррита на скорость СРВ в исследуемых системах, был выполнен расчет скорости распространения фронта СРВ при разных соотношениях исходных веществ в предположении, что реакции (3) и (7) не оказывают влияния на скорость процесса.

В основу расчета положены кинетические уравнения:

$$\text{для } \text{NaO}_2: dm_1/d\tau = -m_1^0 \cdot k_{01} \cdot \exp(-E_1/RT) \cdot f_1(\alpha), \quad (7)$$

$$\text{для } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3: dm_2/d\tau = -m_2^0 \cdot k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT) \cdot f_2(\alpha), \quad (8)$$

$$\text{для } \text{NiSO}_4: dm_3/d\tau = -m_3^0 \cdot k_{03} \cdot \exp(-E_3/RT) \cdot f_3(\alpha), \quad (9)$$

$$\text{для } \text{Na}_2\text{O}_2: dm_4/d\tau = -\nu_1 \cdot (dm_1/d\tau) + \nu_3 \cdot (dm_2/d\tau) + \nu_7 \cdot (dm_3/d\tau), \quad (10)$$

$$\text{для } \text{Na}_2\text{SO}_4: dm_5/d\tau = -\nu_5 \cdot (dm_2/d\tau) - \nu_9 \cdot (dm_3/d\tau), \quad (11)$$

$$\text{для } \text{O}_2: dm_6/d\tau = -\nu_2 \cdot (dm_1/d\tau) - \nu_6 \cdot (dm_2/d\tau) - \nu_{10} \cdot (dm_3/d\tau). \quad (12)$$

$$\text{для Fe}_2\text{O}_3: dm_7/d\tau = -\nu_4 \cdot (dm_2/d\tau) - (dm_9/d\tau) \cdot 1/\nu_7 \quad (13)$$

$$\text{для NiO: } dm_8/d\tau = -\nu_8 (dm_3/d\tau) - (dm_3/d\tau) \cdot \nu_{11}/\nu_{12}, \quad (14)$$

где  $m_1$ – $m_8$  — массовые доли веществ, которые вступают в реакцию и образуются в результате реакции;  $f(\alpha)$  — кинетическая функция;  $\alpha$  — степень превращения исходных веществ;  $m_1^0, m_2^0, m_3^0$  — исходные массовые доли  $\text{NaO}_2$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NiSO}_4$  соответственно;  $k_{01}$  и  $k_{02}$  — предэкспоненциальный множитель соответствующих реакций;  $E_1$  и  $E_2$  — энергия активации соответствующих реакций;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  $\tau$  — час.

Вследствие неизотермичности процессов анализ соответствующих кинетических уравнений проведен с участием уравнения теплового баланса, учитывающего условия СРВ [2–4]:

$$U \frac{dT}{dx} = a \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{U}{C} \sum_{i=1}^n \left( Q_i \frac{dm_i}{dx} \right) - \frac{4}{C\rho D} [\beta(T - T_o) + \sigma_o \varepsilon (T^4 - T_o^4)], \quad (15)$$

$$U = dx/d\tau,$$

$$U \cdot dm_i / dx = -m_{oi} k_{oi} \exp(-E_i/RT) f(\alpha_i), \quad (16)$$

граничные условия:

1)  $x = 0: m_i = m_{oi}; \alpha_i = 0, T = T_o;$  2)  $x \rightarrow \infty: \alpha_i = 1, m_i = 0; T_o < T \leq T_{адб};$

где  $U$  — скорость распространения фронта экзотермической реакции;  $x$  — линейная координата;  $m_i$  — массовая доля компонента в системе пероксид–соль,  $T_o, T$  — начальная и текущая температура во фронте реакции,  $\alpha_i$  — степень превращения компонента.  $a, \rho, C, D$  — коэффициент температуропроводности, плотность, теплоемкость и диаметр образца.  $f(\alpha)$  — кинетическая функция;  $\alpha$  — степень превращения исходных веществ;  $m_{oi}$  — исходные массовые доли компонентов смеси;  $k_{oi}$  — предэкспоненциальные множители соответствующих реакций;  $E_i$  — энергия активации соответствующих реакций;  $Q$  — тепловой эффект  $i$ -й реакции;  $T$  — температура;  $\tau$  — время.

Расчет проведен с помощью программы [4] при использовании кинетических параметры ( $E/R$  и  $k_0$ ) приведенных в табл. 1.

**Таблица 1.** Значения кинетических параметров использованных в расчете

Реакция	$E/R,$ К	Предэкспоненциальный множитель, $k_0, \text{с}^{-1}$
$2\text{NaO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ [3]	15500	$9,7 \cdot 10^7$
$3\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\text{O}_2$ [5]	9400	$1,6 \cdot 10^6$
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiO} + 0,5\text{O}_2$ [6]	9300	12,3

Сопоставление экспериментально полученных скоростей с данными расчета, не учитывающего стадию образования  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (рис.1), показывает, что реакция образования феррита никеля не может существенно влиять на скорость СРВ в данных системах. Следовательно, что определяющими стадиями, которые формируют фронт СРВ, являются реакции взаимодействия сульфатов железа и никеля с пероксидными соединениями натрия. Образование  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , вероятно, протекает за фронтом реакции и скорость СРВ не является индикатором, свидетельствующим об образовании феррита. Это,

вероятно, связано с тем, что вклад реакции (3, 7) в общее тепловыделение системы, незначителен.

С помощью ИК-спектроскопии было установлено, что в продуктах взаимодействия систем присутствует сульфат натрия. Для более полного установления состава продуктов взаимодействия в изученных системах был использован рентгенофазовый анализ. Данные РФА продуктов СРВ, отмытых от сульфата натрия водой (табл. 2), показывают, что наиболее интенсивные рефлексы соответствуют  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . В продуктах присутствуют также различные модификации оксида железа(III) и оксид никеля, а также некоторые не идентифицированные нами фазы.

**Таблица 2.** Результаты РФА продуктов самораспространяющегося взаимодействия в системе  $\text{NiSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NaO}_2$  после промывки от сульфата натрия

Образец	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	η-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
d, Å (I,%)	d, Å (I,%)	d, Å (I,%)	d, Å (I,%)	d, Å (I,%)	d, Å (I,%)	d, Å (I,%)
4,792(58,1)						4,83(30)
4,15(83,7)				4,15(40)		
3,989(44,2)						
2,660(44,2)			2,7(100)			
2,219(43)			2,207(3)			
2,427(44,2)	2,412(60)					2,418(10)
2,977(74,4)		2,993(3)				
2,5989(72,1)			2,532(100)			
<b>2,521(100)</b>						<b>2,520(100)</b>
2,347(46,5)				2,40(10)		
2,189(37)						
2,1661(33,7)						
2,102(86)			2,099(20)			
2,0915(25,6)	2,088(100)		2,099(20)		2,08(24)	2,091(40)
1,721(29)			1,715(10)			
1,605(24,4)		1,6033(5)				
1,564(39,5)				1,58(10)		
1,5105(33,7)						
1,484(54,6)		1,4859(30)	1,485(40)		1,48(53)	1,479(60)
1,419(22,1)			1,419(2)			
1,393(18,6)						
1,360(19,8)						
1,349(18,6)		1,3497(3)				
1,331(14)			1,328(4)			
1,298(15,1)						1,276(15)
1,262(17,4)	1,260(18)					1,264(5)

Система  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NiO--NaO}_2$ , как свидетельствуют данные РФА, не представляет особого интереса с точки зрения получения феррита никеля, так в продуктах наблюдаются рефлексы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{FeO}_3$  и  $\text{NiO}$ . Рефлексы, соответствующие никелевому ферриту, имеют интенсивность на уровне фона.

Таким образом, можно сделать вывод, что наилучшие условия получения феррита никеля в процессе СРВ достигаются в том случае, когда как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , так и  $\text{NiO}$  образуются одновременно во фронте СРВ (реакции 5 и 6), где достигается большое диспергирование компонентов и интенсивное их

смешивание. За фронтом реакции идет их взаимодействие с образованием кристаллической структуры  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Повышенная реакционная способность оксидов связана, вероятно, либо с малыми размерами зерен, либо с высокой дефектностью образующихся кристаллов.

### Литература

1. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Закономерности самораспространяющегося взаимодействия сульфатов металлов с пероксидными соединениями натрия // Укр. хим. журнал, 2001. — Т. 67. — № 2. — С. 85–88.
2. Гороховский А.Н. Балансовая термодинамическая модель расчета технологических параметров СРВ // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2008. — Вип. 134(10). — С. 53–66.
3. Шаповалов В.В., Ванин В.И., Мнускина Ю.В. Кинетика термического разложения супероксида натрия // Вопросы химии и хим.технологии, 2002. — № 2. — С. 23–26.
4. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. К вопросу о моделировании процесса горения в гетерогенных твердофазных системах / Донец. гос. техн. ун-т. — Донецк, 1996. — 43 с. — Рус. — Деп. в ГНТБ Украины 29.04.96, № 1066-УК96. Анот. в: Реф. журн. Депоновані наукові роботи. — 1997. — № 1.
5. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Кинетика и механизм самораспространяющегося взаимодействия  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с  $\text{NaO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}_2$  // Укр. хим. журнал, 2000. — Т. 66. — № 4. — С. 77–81.
6. Гороховский А.Н., Шаповалов В.В., Самораспространяющееся взаимодействие  $\text{NiSO}_4$  с пероксидными соединениями натрия // Укр. хим. журнал, 1999. — Т. 65. — № 4. — С. 94–99.

© Берестовая А.А., Шаповалов В.В., 2010

Поступила в редакцию 24.02.2010 г.

УДК 669.018:621.762

**Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Кузенко Д.В., Кисель Н.Г., Ищук В.М.**  
(НТЦ Реактивэлектрон НАН Украины)

### ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕССВИНЦОВОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ

*Исследовано влияние легирующих элементов (Li, Mg, Sr, Mn) на условия синтеза, спекаемость и электрофизические свойства бессвинцовой пьезокерамики на основе твердого раствора  $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ . Полученные эффекты хорошо согласуются с развитыми представлениями о сегнетомягких и сегнетожестких добавках. На основе модифицированного марганцем твердого раствора ниобата калия-натрия  $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$  была получена бессвинцовая пьезокерамика с высокой температурой Кюри ( $410^\circ\text{C}$ ), пьезомодулем  $d_{33}$ , превосходящим значения зарубежных аналогов, и пьезочувствительностью  $g_{33}$ , почти в 4 раза превосходящей пьезочувствительность лучших образцов ЦТС-керамики.*

*Ключевые слова: бессвинцовая пьезокерамика, твердый раствор, перовскит, синтез, спекание, электрофизические свойства, сегнетомягкие и сегнетожесткие добавки.*

Пьезоэлектрическая керамика является важнейшим материалом для целого ряда областей техники — радиоэлектроники, телефонии, гидроакустики, атомной энергетики, автоматике, приборостроения, космической и авиационной техники, медицины и т.д. Среди разработанных еще в середине прошлого века