

смешивание. За фронтом реакции идет их взаимодействие с образованием кристаллической структуры NiFe_2O_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 NaO_2 и Na_2O_2 // Укр. хим. журнал, 2000. — Т. 66. — № 4. — С. 77–81.
6. Гороховский А.Н., Шаповалов В.В., Самораспространяющееся взаимодействие 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°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

пьезокерамических материалов наибольшее распространение получила пьезокерамика на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца (ЦТС), благодаря уникальным свойствам и высокой технологичности. Однако из-за высокого содержания (около 60%) высокотоксичного компонента (свинца) сегодня она уже не отвечает современным нормам экологической безопасности, являясь источником загрязнения окружающей среды как при ее изготовлении и эксплуатации, так и утилизации (захоронении). Согласно статье №4 Директивы 2002/95/ЕС Европейского парламента и Совета «Об ограничении использования отдельных вредных веществ в электрическом и электронном оборудовании», в странах Евросоюза ограничивается применение свинецсодержащих материалов в изделиях электронной техники и создаются научные программы, имеющие своей целью разработку и внедрение в промышленное производство высокоэффективных и одновременно экологически чистых материалов, в том числе, бессвинцовых пьезокерамических материалов. Интенсивный поиск бессвинцовых материалов, способных заменить ЦТС-пьезокерамику, ведется в, Японии, США, Китае, России и других странах мира.

Система $\text{KNbO}_3\text{--NaNbO}_3$ считается сегодня одной из наиболее перспективных бессвинцовых оксидных систем [1–3]. Пьезокерамика на основе ниобата калия–натрия $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ проявляет целый ряд ценных свойств, к которым, прежде всего, относится высокая точка Кюри ($\sim 400^\circ\text{C}$) и сочетание низкого значения диэлектрической проницаемости со сравнительно высокими значениями пьезомодулей и коэффициентов электромеханической связи. Однако, в отличие от ЦТС, система $\text{KNbO}_3\text{--NaNbO}_3$ остается малоизученной. Она менее технологична из-за естественной тенденции формирования вторичных фаз [4], очень узкого (около 50°C) температурного интервала спекания и высокой летучести оксида калия, вследствие чего уровень и воспроизводимость ее электрофизических свойств становятся неудовлетворительными.

Целью данной работы является исследование влияния одно-, двухвалентных добавок, а также добавок с переменной валентностью на условия синтеза твердого раствора $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$, спекаемость синтезированных порошков и электрофизические свойства полученной пьезокерамики.

Экспериментальная часть

Для синтеза чистого и модифицированного ниобата натрия-калия $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3$ (KNN) использовали прямое взаимодействие порошкообразных смесей исходных реагентов при нагревании (метод твердофазного синтеза). В качестве сырья использовали оксиды и карбонаты соответствующих металлов реактивной квалификации.

Качество спеченной керамики контролировали путем определения геометрической плотности, а также кажущейся плотности и пористости методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 473.4-81.

Легирующие элементы (Li, Mg, Sr, Mn) выбирали исходя из кристаллохимических соображений. Ионные радиусы основных компонентов твердого раствора $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ и легирующих элементов представлены в табл.1 [5].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного CuK_α излучения.

Микроскопические исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп JEM-200) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM -6490LV фирмы JEOL, Япония).

Таблица 1. Ионные радиусы и координационные числа (КЧ)

Катион	Ионный радиус, Å	КЧ	Спиновое состояние
Li ⁺	0,92	8	
Na ⁺	1,39	12	
K ⁺	1,64	12	
Mg ²⁺	0,72	6	
Sr ²⁺	1,44	12	
Nb ⁵⁺	0,64	6	
Mn ²⁺	0,83	6	HS
Mn ²⁺	0,67	6	LS
Mn ³⁺	0,645	6	HS
Mn ⁴⁺	0,53	6	

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в слабых электрических полях измеряли на частоте 1кГц. Пьезоэлектрические параметры измеряли резонансным методом в соответствии с ОСТ 11044-87 "Материалы пьезокерамические. Технические условия". Пьезомодуль d_{33} определяли статическим методом.

Результаты и обсуждения

Как показали результаты рентгенофазового анализа, до 450°C в реакционной смеси присутствует Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Nb_2O_5 . Затем появляются индивидуальные соединения: KNbO_3 и NaNbO_3 . При 600°C (рис.1) в реакционной смеси в больших количествах содержится твердый раствор с псевдокубической структурой типа перовскита на основе KNbO_3 с периодом решетки $a = 4,00 \text{ \AA}$ и второй твердый раствор тоже с псевдокубической структурой типа перовскита на основе NaNbO_3 с периодом решетки $a = 3,92 \text{ \AA}$.

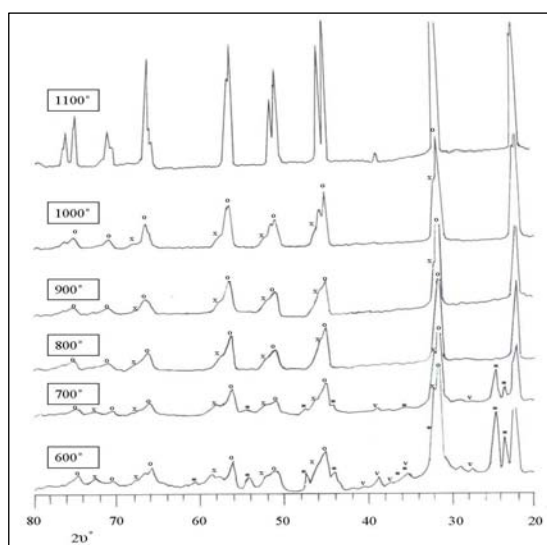


Рис.1. Дифрактограммы порошков KNN: o – тв. р-р на основе KNbO_3 ; * – Nb_2O_5 ; x – тв. р-р на основе NaNbO_3 ; v – Na_2CO_3 . Время синтеза – 1 ч

упорядочивается его структура: кубическая фаза превращается в орторомбическую. Твердый раствор на основе NaNbO_3 еще остается, но его уже сравнительно мало. При 1100°C взаимодействие между двумя твердыми растворами завершается. Получается однофазный продукт состава $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3$ с хорошо выраженной кристаллической структурой и параметрами орторомбической решетки $a = 5,651 \text{ \AA}$, $b = 5,680 \text{ \AA}$, $c = 3,948 \text{ \AA}$, что находится в полном соответствии с диаграммой фазового состояния [1].

Морфологические характеристики синтезированных порошков представлены на рис. 2 и в табл. 2.

Из таблицы видно, что расчетные средние диаметры частиц порошка, вычисленные из значений $S_{уд.}$, ниже, чем из данных ПЭМ. Это связано с тем, что по методу БЭТ измеряется вся удельная поверхность частиц, включая, трещины и поры, выходящие на поверхность частицы. Из таблицы следует также, что каждая микрочастица синтезированного порошка состоит из наноструктурных элементов — кристаллитов размером от 20 до 50 нм, определяемых при рентгеновских исследованиях как области когерентного рассеяния (ОКР).

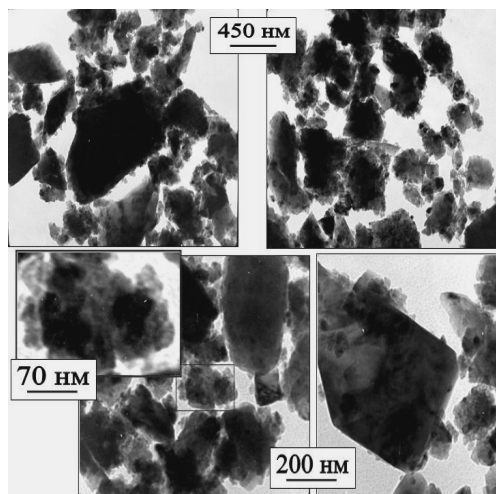


Рис.2. Электронные микрофотографии (ПЭМ) KNN-порошка, синтезированного при 1100°C

Как показал РФА, при синтезе твердого раствора $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$, модифицированного Li, Mg, Sr или Mn, наблюдается такая же последовательность фазовых превращений, как и в

случае чистого твердого раствора. Синтезированные при 1100°C порошки представляют собой однофазный продукт с ромбической структурой перовскита.

Таблица 2. Условия синтеза и характеристика KNN-порошка

Условия синтеза		Метод измерения			
Температура, °C	Время, ч	БЭТ		ПЭМ	Метод ОКР
		$S_{уд.}, м^2/г$	$d_{ср}, мкм$	$d_{ср}, мкм$	Размер областей когерентного рассеяния, $d_{окр}, нм$
900	1	2,55	0,52	0,60	23,5
1100	1	1,86	0,70	0,80	23,4

Плотность и микроструктура спеченных при 1100–1125°C керамических образцов немодифицированного и модифицированного ниобата калия-натрия представлены в табл. 3 и на рис. 3, соответственно.

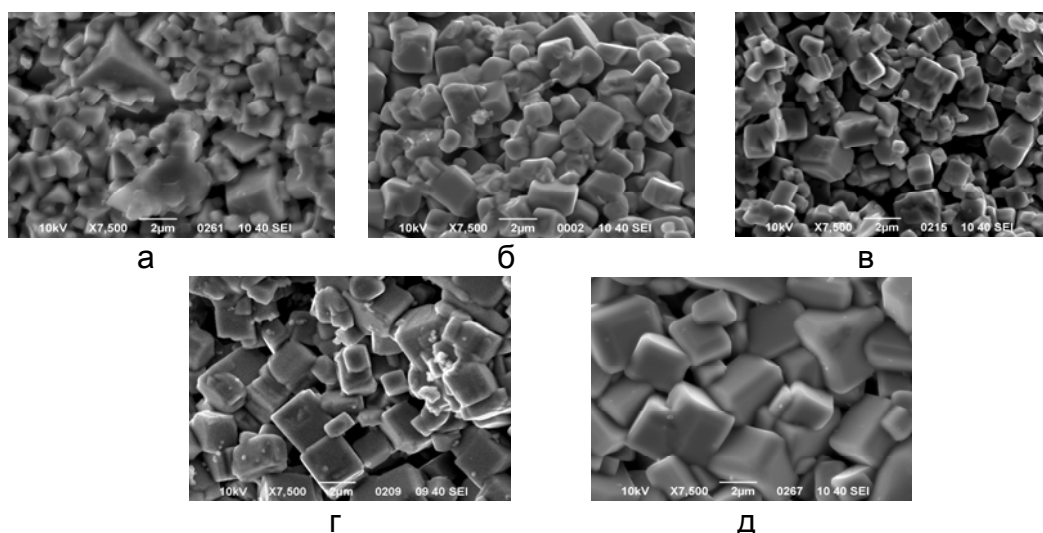


Рис. 3. Микроструктура немодифицированной (а) и модифицированной добавками Li (б), Mg (в), Sr (г) и Mn (д) KNN-керамики по данным РЭМ

Максимальное уплотнение при спекании порошков достигается в случае введения добавок Sr и Mn, тогда как Mg, наоборот, снижает плотность спеченной керамики.

Таблица 3. Плотность немодифицированной и модифицированной керамики KNN

Легирующий элемент	-	Li	Mg	Sr	Mn
ρ , г/см ³	4,14	4,19	4,02	4,27	4,29
Относительная плотность, $\rho_{\text{отн.}}$ %	91,8	92,9	89,1	94,7	95,1

Как следует из рис. 3, зерна керамики имеют кубическую морфологию, хаотично расположены. Наиболее крупные и хорошо сформированные зерна наблюдаются в случае керамики, модифицированной Sr и Mn. Размер кристаллитов, по данным ОКР, составляет 37–42 нм.

Анализ кривых температурной зависимости диэлектрической проницаемости чистой и легированной KNN–керамики (рис. 4) указывает на наличие в диапазоне температур 170–190°C и 390–430°C аномалий в виде относительно слабых и острых пиков соответственно. Низкотемпературные аномалии на кривых отвечают фазовому переходу ромбической фазы $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ в тетрагональную, а высокотемпературные пики — тетрагональной фазы в кубическую (температура Кюри T_c). Из анализа кривых следует, что добавки Li и Mn снижают температуру ромбическо-тетрагонального перехода T_{P-T} , но при этом повышают температуру тетрагонально-кубического перехода T_c , расширяя таким образом область существования тетрагональной фазы. Добавка Sr, наоборот, снижает T_c и несколько снижает T_{P-T} .

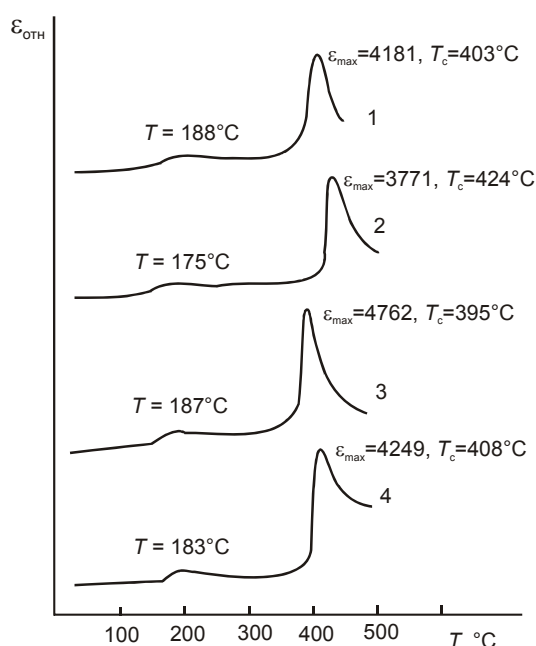


Рис. 4. Кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости KNN-керамики: 1 - без добавки; 2 - добавка Li; 3 - добавка Sr; 4 - добавка Mn

Электрофизические характеристики чистой и модифицированной пьезокерамики на основе твердого раствора $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ представлены в табл. 4, из которой следует, что добавка стронция, как типично сегнетомягкая добавка, повышает диэлектрическую проницаемость ϵ , пьезомодули d_{31} и d_{33} , коэффициент электромеханической связи K_r , пьезочувствительность g_{33} , снижает температуру Кюри. Катион Sr^{2+} имеет большую валентность, чем замещаемый ион (K^+ , Na^+) и ведет к образованию вакансий в подрешетке А перовскита (общая формула ABO_3) в соответствии с квазихимическим уравнением (обозначения Крегера [6]):

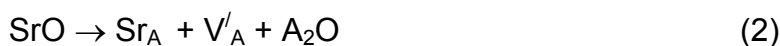


Таблица 4. Электрофизические характеристики пьезокерамики на основе $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$

Состав	ϵ_{33}/ϵ_0 (1 кГц)	$tg\delta, \%$ (1 кГц)	d_{31} , пКл/Н	K_r	d_{33} , пКл/Н	g , мВ*м/Н	$V_{зв.}$ м/с	T_c , °С	ρ , г/см ³
<i>Бесвинцовая пьезокерамика</i>									
KNN	250	5,66	27	0,31	160	72	3890	405	4,14
KNN+Li	245	4,97	25	0,28	180	74	3472	425	4,19
KNN+Sr	293	4,85	33	0,36	220	84	3570	395	4,27
KNN+Mn	182	2,13	13	0,15	300	186	3488	410	4,29
<i>Свинцоводержащая пьезокерамика</i>									
ЦТСС _Т -9 сегнетомягкая	2000±200	≤2	≥200	≥0,65	≥600	35-50	2200	≥265	≥7,5
ЦТСС _Т -3 сегнетожесткая	1400±140	≤0,55	≥140	≥0,55	270-350	35-50	2900	290±10	≥7,5

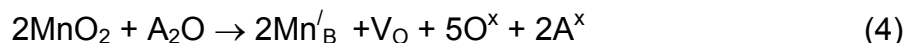
Предполагается, что доминирующими дефектами при высоких температурах являются вакансии К (Na) и кислорода.

Изовалентная добавка Li тоже проявляет сегнетомягкие свойства, но они выражены слабее. В отличие от замещаемых ионов, катион лития имеет электронную структуру $2S^1$.

Процесс растворения Li в кристаллической решетке стехиометрического ниобата калия–натрия $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ можно представить следующим образом:



Добавка Mn увеличивает пьезомодуль d_{33} , как сегнетомягкая добавка, но уменьшает ϵ и $tg\delta$ как сегнетожесткая добавка. Очевидно, сегнетомягкие и донорные свойства марганца могут проявиться при замещении марганцем узлов А в том случае, когда степень окисления Mn равняется +2. При степени окисления марганца +4 и выше наиболее вероятно по кристаллохимическим соображениям замещение узлов В. Процесс растворения Mn^{4+} в кристаллической решетке стехиометрического ниобата калия–натрия $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ можно представить следующим образом:



Из-за малости ионного радиуса возможно также внедрение Mn^{4+} в междоузлие.

Анализ результатов по модифицированию ниобата калия–натрия добавкой марганца показывает, что полученная величина пьезоэлектрического модуля d_{33} превосходит значения зарубежных аналогов [7], а пьезочувствительность g_{33} почти в 4 раза превосходит пьезочувствительность лучших образцов ЦТС-материалов.

Выводы

Добавки Li, Mg, Sr и Mn влияют на температуру спекания KNN-порошков и плотность керамики. Максимальное уплотнение при спекании достигается в случае введения добавок Sr и Mn, тогда как Mg, наоборот, снижает плотность спеченной керамики.

Все исследованные нами легирующие элементы входят в кристаллическую структуру перовскита. Наиболее вероятно, что катионы Li и Sr занимает узлы А в решетке. Ион Mn в зависимости от степени окисления может занимать как положение А, так и В, а также междоузлия.

Добавка Sr проявляет сегнетомягкие свойства, снижая температуру Кюри T_c . Добавка Li, наоборот, повышает T_c , но снижают температуру ромбическо-

тетрагонального перехода. Введение Mn уменьшает ϵ и $\text{tg}\delta$, но почти в 2 раза, по сравнению с немодифицированной пьезокерамикой, увеличивает пьезомодуль d_{33} и пьезочувствительность g_{33} . Полученные значения пьезомодуля d_{33} превосходят значения зарубежных аналогов, а пьезочувствительность g_{33} почти в 4 раза превосходит пьезочувствительность лучших образцов ЦТС-материалов. Бессвинцовая пьезокерамика с высокой пьезочувствительностью является особенно перспективной для применения в медицинской диагностической технике, а также в приборах неразрушающего контроля легких сплавов, высокотемпературных датчиках, высокочастотных преобразователях и других технических устройствах.

Литература

1. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. — М.: Мир, 1974. — 290 с.
2. Fairbrothers F. The Chemistry of Niobium and Tantalum. — London: Elsevier Publishing Company, 1967. — 227 p.
3. Erling Ringgaard, Thom Wurlitzer. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates // Journal of the European Ceramic Society, 2005. — Vol. 25. — P. 2701–2706.
4. Amauri J. Paula, Rodrigo Parra, Maria A. Zagheze and José A. Varela Study on the $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ formation during the production of $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{(1-x)}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics at the morphotropic phase boundary // Solid State Comm., 2009. — Vol. 149. — № 39. — P. 1587–1590.
5. Shannon R.D., Prewitt C. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Cryst.B. — Vol. 25. — P. 925–946.
6. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. — М: Мир, 1969. — 654 с.
7. Saito Y., Takao H., Tan T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T. and Nakamura M. Lead-free piezoceramics // Nature, 2004. — Vol. 432. — P. 84–87.

© Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Кузенко Д.В., Кисель Н.Г., Ищук В.М., 2010

Поступила в редакцию 22.02.2010 г.

УДК 547.521.68

Александров В.Д.¹, Постников В.А.¹, Щебетовская Н.В.¹, Редько А.Н.²
(¹ДонНАСА, ²ИнФОРУ НАНУ)

ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ РЕЗОРЦИН–ПИРОКАТЕХИН МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В работе методами термического анализа построена диаграмма состояния резорцин–пирокатехин с указанием метастабильных областей. Установлено увеличение предкристаллизационных переохлаждений в системе резорцин–пирокатехин по мере роста концентрации компонентов как с одной, так и с другой стороны. Результаты трактуются с точки зрения молекулярного строения смесей в данной системе и эффектами кластеризации между молекулами $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{2-1,2}$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{2-1,3}$.

Ключевые слова: резорцин, пирокатехин, кристаллизация, переохлаждения, диаграмма состояния, термический анализ.

Ввиду отсутствия в литературе фазовой диаграммы резорцин (Р)–пирокатехин (П), в работе ставилась цель методами термического анализа построить данную диаграмму и изучить переохлаждения при кристаллизации.

Исследованы смеси $\text{P}_{100-x}\text{П}_x$, где $x = 0$ (образец I — чистый резорцин Р), 10 (II), 18 (III), 25 (IV), 32 (V), 40 (VI), 45 (VII), 50 (VIII), 58 (IX), 65 (X), 75 (XI), 82 (XII), 90 (XIII), 100 вес. % П (XIV — чистый пирокатехин П). Сплавы готовили