

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е.В. Карюков

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНО-ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ

(учебно-методическое пособие)

Ростов-наДону
2008

Карюков Е.В.

«Современные методы получения nano-пьезоматериалов»:

Учебно-методическое пособие. – Ростов-на-Дону, 2008. – 48 с.

Пособие «Современные методы получения nano-пьезоматериалов» предназначено для студентов Факультета высоких технологий, состоит из 48 страниц, в том числе 5 рисунков, 32 литературных источников. Содержит анализ литературных данных по проблеме получению и исследованию nano-пьезоматериалов материалов, предназначенных для использования в керамической промышленности. Подробно рассмотрены основные современные методы синтеза пьезоматериалов, такие как: твердофазный, механохимический, самораспространяющийся высокотемпературный и химические методы (совместного осаждения, осаждение компонентов из растворов на твердую фазу (полукерамический метод), оксалатный, золь-гельный, гидротермальный). Помимо этого, рассмотрены основные структуры пьезоматериалов (типа перовскита, типа тетрагональной кислородной калиево-вольфрамовой бронзы, Структура типа пирохлора). Приведены области применения наноматериалов и нанотехнологий по отношению к пьезоматериалам. Имеются тесты рубежного контроля знаний в конце каждого модуля. Пособие составлено с использованием кредитно-модульной рейтинговой технологии.

Содержание

Введение	5
Модуль №1 Теоретические основы явления пьезоэффекта, основные структуры пьезоматериалов, нанотехнологии и наноструктурные материалы.	6
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Характеристика явления пьезоэффекта	6
1.2 Основные сведения о сегнето- и пьезоэлектриках	7
1.3 Структуры пьезоматериалов.....	9
1.3.1 Структура типа перовскита	9
1.3.2 Структура типа тетрагональной кислородной калиево-вольфрамовой бронзы	12
1.3.6 Структура типа пироклора	14
2.1 Нанотехнологии и наноструктурные материалы	16
2.2 Свойства наноструктурных материалов	18
Тест рубежного контроля №2.....	21
Модуль №2 Методы синтеза пьезоматериалов	23
3 Методы синтеза пьезоматериалов	23
3.1 Основные методы создания активных прекурсоров и материалов на их основе	23
3.2 Твердофазный синтез.....	24
3.3 Кинетика и методы активации при твердофазном синтезе.....	27
3.4 Легирование.....	30
3.5 Механохимический синтез.....	31
3.6 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	35
3.7 Химические методы синтеза исходных соединений	36

3.7.1 Метод совместного осаждения	37
3.7.2 Осаждение компонентов из растворов на твердую фазу	37
3.7.3. Оксалатный метод.....	38
3.7.4. Золь-гельный метод.....	39
3.7.5 Гидротермальный синтез.	40
3.7.6 Плазмохимический синтез	41
Тест рубежного контроля №2.....	42
Литература.....	45

Введение

Пьезокерамические материалы находят широкое применение, для трансформации механических колебаний в электрические (прямой пьезоэффект) или электрических в механические (обратный пьезоэффект). Практика проектирования преобразователей энергии показывает, что уже сейчас многие традиционные электромеханические системы могут быть с успехом заменены пьезоэлементами. Среди пьезоматериалов особое место занимают изделия на основе фаз кислородно-октаэдрического типа в связи с их стабильностью к внешним воздействиям (температура, давление и др.). Основной причиной мешающей широкому использованию таких преобразователей является низкая воспроизводимость их электрофизических и механических параметров. Это, в первую очередь, предопределяется несовершенством общепринятых методов синтеза указанных фаз, заключающегося во взаимодействии при 800-1600°С оксидов, карбонатов и других фаз, содержащих атомы элементов входящих в состав конечного продукта. В связи с высокими температурами синтеза, в процессе взаимодействия возможно удаление части прекурсоров за счет испарения и изменения степеней окисления атомов, входящих в состав исходных веществ, что ведет к нарушению состава шихты и создает условия для формирования дефектных фаз как по катионной, так и по анионной подрешеткам. Неконтролируемая дефектность шихты приводит к изменению величины спонтанной поляризации зерен керамики и изменению механических характеристик материалов, что и объясняет существенную вариацию свойств конечных изделий. Изложенное выше свидетельствует о необходимости использования альтернативных методов получения данных фаз, лишенных недостатка твердофазного синтеза.

Управление составом и структурой керамических материалов при синтезе многокомпонентных оксидных соединений с точным соблюдением стехиометрического соотношения элементов - вот ключевые задачи, в успешном решении которых керамические прекурсоры выходят на первый план. Оптимизация технологических про-

цедур требует развития и совершенствования методов контроля как используемых растворов, порошков, так и параметров процесса. Продвижение в этом направлении позволит говорить о прекурсорах как о важных слагаемых, обеспечивающих внедрение высоких технологий в производстве керамических изделий.

Целью данного методического пособия являлась ознакомление слушателей курса с современными способами получения пьезоматериалов с использованием в процессе синтеза активных прекурсоров.

Модуль №1 Теоретические основы явления пьезоэффекта, основные структуры пьезоматериалов, нанотехнологии и наноструктурные материалы.

1 Теоретическая часть

1.1 Характеристика явления пьезоэффекта

Пьезоэлектричество (от греч. *piezo* — давлению и электричество) – явление возникновения поляризации диэлектрика под действием механических напряжений (прямой пьезоэлектрический эффект) и возникновения механических деформаций под действием электрического поля (обратный пьезоэлектрический эффект). Первое подробное исследование пьезоэлектрических эффектов сделано в 1880 братьями Ж. и П. Кюри на кристалле кварца. Под действием механических напряжений на пластинке, вырезанной из кристалла кварца, возникали электростатические заряды. Эти заряды пропорциональны механическому напряжению, меняют знак вместе с ним и исчезают после снятия напряжений.

В дальнейшем пьезоэлектрические свойства были обнаружены более чем у 1500 веществ, из которых широко используются титанат бария, твердые растворы цирконата-титаната свинца и другие.

Пьезоэлектрические свойства кристаллов связаны с их структурой. Справедливо общее утверждение: кристаллы, обладающие центром симметрии, не могут быть пьезоэлектриками. Это объясняется тем, что при деформации кристалла центр симметрии сохраняется, и при наличии центра симметрии кристалл не может быть поляризован. Наличие других элементов симметрии (оси, плоскости симметрии) может «запрещать» появление поляризации в определённых направлениях или при некоторых определённых деформациях.

1.2 Основные сведения о сегнето- и пьезоэлектриках

В некоторых кристаллах суммарный дипольный момент отличен от нуля даже в отсутствии внешнего электрического поля. Такого рода кристаллы называют самопроизвольно или спонтанно поляризованными кристаллами. Другое название этих кристаллов - пироэлектрики. Это название появилось потому, что пироэлектрики обнаруживают по возникновению заряда на их поверхности при нагревании. Эти заряды при стандартных условиях компенсируются зарядами из атмосферы и зарядами, притекающими из объема в результате электропроводности. При нагревании или охлаждении спонтанная поляризация изменяется и возникает заряд, который может быть обнаружен. Следует заметить, что в пироэлектриках спонтанная поляризация существует во всем интервале температур до температуры плавления.

Сегнетоэлектрики являются частным случаем пироэлектриков. Название «сегнетоэлектрики» произошло от сегнетовой соли, двойной калий-натрий соли виннокаменной кислоты ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$). В сегнетоэлектриках также самопроизвольно возникает поляризация, но в некотором интервале температур. Выше этой температуры дальний порядок в расположении дипольных моментов разрушается тепловым движением. Температура, при которой происходит исчезновение спонтанной поляризации, получила название сегнетоэлектрической температуры Кюри. Изменение типа кристаллической решетки при переходе через точку Кюри принято называть фазовым

переходом. При температуре Кюри наблюдается максимум диэлектрической проницаемости. Подобная зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков от напряженности поля позволяет использовать такие материалы для изготовления датчиков напряженности электрического поля и варикондов – нелинейных конденсаторов, емкость которых зависит от приложенного напряжения.

Выше температуры Кюри кристалл находится в параэлектрическом состоянии. Таким образом, в сегнетоэлектриках имеет место переход из поляризованного (упорядоченного) состояния в неполяризованное (неупорядоченное). Таким образом, сегнетоэлектриками называются вещества, в которых ниже некоторой температуры (или в некотором интервале температур) в отсутствие внешнего поля самопроизвольно (спонтанно) возникает поляризация.

Ниже точки Кюри в отсутствие внешнего поля сегнетоэлектрики разбиты на области, называемые доменами, в которых спонтанная поляризация имеет одно и то же направление. Когда кристалл представляет собой один домен, то вне его возникает электрическое деполяризующее поле. Поэтому оказывается энергетически выгоднее, когда кристалл разбивается на домены; при этом, поскольку суммарный момент кристалла становится равным нулю из-за различной поляризации доменов, деполяризующее поле практически исчезает. Поскольку ниже температуры Кюри симметрия кристаллической решетки уменьшается, то число направлений, вдоль которых выгодна спонтанная поляризация соседних кристаллических решеток, сравнительно мало. Такими направлениями будут направления типа $\langle 111 \rangle$. Соответственно соседние домены могут быть разориентированы на 180 или на 90 градусов. Поскольку суммарные электрические моменты соседних доменов антипараллельны или перпендикулярны, то в целом кристалл сегнетоэлектрика не обладает электрическим моментом.

В некоторых кристаллах при определённых температурах происходит фазовый переход, требующий кратного увеличения параметра ячейки. При этом ионы одного

сорта смещаются не параллельно друг другу, как в сегнетоэлектриках, а антипараллельно, что приводит к антипараллельной ориентации дипольных моментов в пределах новой сверхструктурной ячейки. Кристаллы с антипараллельно упорядоченными дипольными моментами называются антисегнетоэлектриками. Антисегнетоэлектрики можно рассматривать как совокупность двух и более вставленных одна в другую подрешеток, в каждой из которых дипольные моменты направлены параллельно друг другу. Спонтанная поляризация каждой подрешетки не равна нулю, но суммарная спонтанная поляризация кристалла оказывается равной нулю. При наложении достаточно сильного электрического поля антисегнетоэлектрик может перейти в сегнетоэлектрическое состояние. Такие полевые переходы зачастую сопровождаются не только скачками поляризации, но и резким изменением других характеристик (линейных размеров, диэлектрической проницаемости и т.д.).

1.3 Структуры пьезоматериалов.

1.3.1 Структура типа перовскита

Наиболее распространенным среди пьезоматериалов является семейство кристаллов ABO_3 со структурой типа перовскита характеризуется трехмерным каркасом из октаэдров BO_6 , атомы В находятся в центре октаэдра из 6 атомов О. Ионами В занята всего $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот, все тетраэдрические пустоты свободны. Кислородно-титановые октаэдры соединяются друг с другом вершинами.

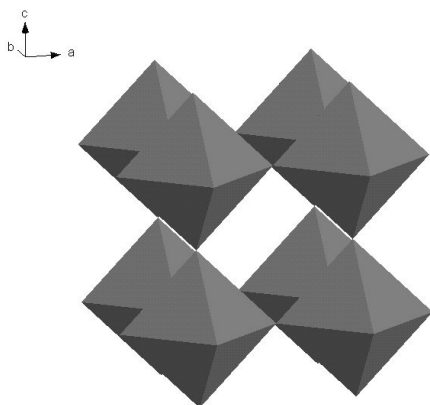


Рисунок 1 Октаэдры

В пустотах между октаэдрами располагаются крупные катионы А (Координационное число $A = 12$).

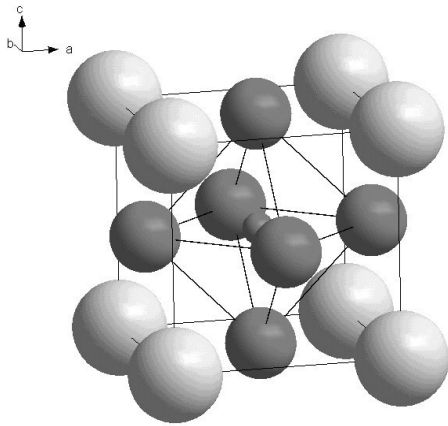


Рисунок 2 Элементарная ячейка перовскита

Структурный тип перовскита характерен для соединений ABO_3 в тех случаях, когда размеры иона В позволяют ему разместиться в октаэдрах из ионов О, а большой катион А по своим размерам близок к ионам О.

Структура типа перовскита характерна для высокотемпературной параэлектрической фазы обширного семейства соединений, ниже температуры Кюри они переходят в сегнетоэлектрическую фазу. При фазовом переходе кубическая ячейка слегка искажается и становится тетрагональной или ромбической, в результате атомных сдвигов возникает спонтанная электрическая поляризация.

В качестве примера соединения, имеющего при обычных условиях идеальную перовскитную структуру, можно указать $SrTiO_3$. Для этого соединения $a=3,90\text{\AA}$, число формульных единиц $z=1$, пр. гр. $Rm3m$. Расстояния $Ti-O$ в октаэдре TiO_6 составляют $1,952\text{\AA}$. Каждый катион Sr окружён 12 анионами с расстояниями $Sr-O$ $2,761\text{\AA}$.

Используя представления о плотнейшей упаковке ионов, рассмотрим геометрические соотношения, характеризующие устойчивость перовскитной структуры. В связи с тем, что рассматриваемые ABX_3 соединения имеют преимущественно ионный характер связи, геометрические закономерности их строения устанавливают,

исходя из ионных радиусов R_A , R_B , R_X . Из многочисленных систем ионных радиусов наиболее полной и универсальной считается система Шеннона и Прюитта. Параметр перовскитной ячейки определяется межатомными расстояниями А-Х и В-Х :

$$a = 2\sqrt{2} R_x = 2(R_x + R_B) = \sqrt{2} (R_A + R_x) \quad (1)$$

Для характеристики устойчивости структуры перовскитных оксидов часто используют геометрический фактор устойчивости t (толеранц-фактор), введённый Гольдшмидтом:

$$t = R_A + R_0 / \sqrt{2} (R_B + R_0) \quad (2)$$

Для существования соединений ABX_3 со структурой перовскита обязательно выполнение двух геометрических условий, обеспечивающих плотную упаковку атомов и определяющих допустимые размеры составляющих структуру ионов:

$$R_B \geq 0,41; \quad t_1 < t = R_A + R_X / \sqrt{2} (R_B + R_X) < t_2 \quad (3)$$

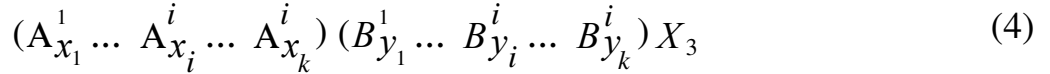
Где R_B и R_X – соответственно значения ионных радиусов для к.ч.=6; t_1 и t_2 – некоторые постоянные.

Большое практическое значение для синтеза перовскитов имеет экспериментальное установление возможных границ структурного поля, определяемого средними радиусами катионов А и В. Структурное поле перовскита, очевидно, ограничено следующими значениями радиусов катионов А и В (для перовскитов сложного состава даются усредненные значения):

$$\bar{R}_A \geq 0,80 \text{ \AA}; \quad 0,51 \leq \bar{R}_B \leq 1,10 \text{ \AA}; \quad \bar{R}_A \geq \bar{R}_B.$$

По мере синтеза новых соединений одного геометрического фактора \bar{t} , определяющего границы существования структуры перовскита, стало недостаточно, и для анализа структуры стали учитывать склонность катионов к той или иной конфигурации анионного окружения, напряженность и степень ковалентности связей.

Для сложных перовскитов общая химическая формула имеет вид:



где A^k, B^j – катионы; X – анион;

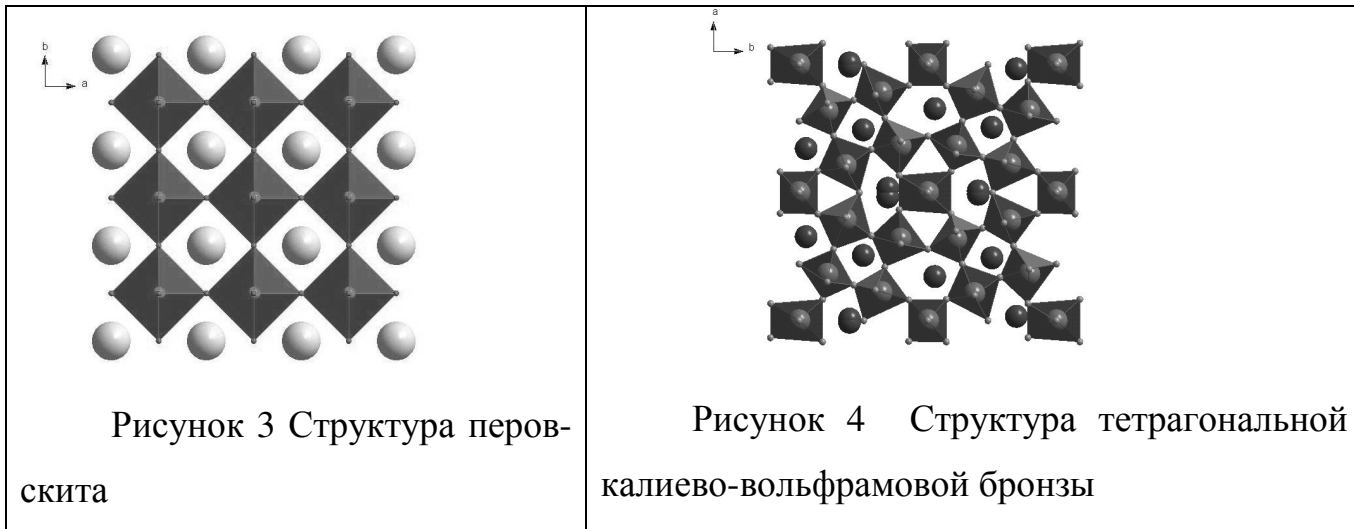
$$\sum_{i=1}^k x_i = 1, \quad \sum_{j=1}^l y_j = 1 \quad (x_i > 0, y_j > 0) \quad (5)$$

Должно соблюдаться требование электронейтральности кристалла, а также выполнение условий, ограничивающих размеры ионов A^i и B^j и средние радиусы R_A и R_B [4]. Отнесение сложных перовскитов $(A_{x_1}^1 \dots A_{x_i}^i \dots A_{x_k}^i)(B_{y_1}^1 \dots B_{y_i}^i \dots B_{y_l}^l)X_3$ к твёрдым растворам или индивидуальным соединениям может быть решено на основании структурных данных. Если у сложного перовскита имеется сверхструктура, связанная с упорядоченным размещением катионов и отличающаяся от сверхструктуры менее сложных составляющих перовскитов (у последних её может и не быть), то такой сложный перовскит необходимо классифицировать как индивидуальное соединение.

1.3.2 Структура типа тетрагональной кислородной калиево-вольфрамовой бронзы

В структуре типа тетрагональной кислородной калиево-вольфрамовой бронзы кристаллизуются многие соединения с общей формулой AB_2O_6 и $A_6B_{10}O_{30}$. В этой структуре октаэдры BO_6 , как и в перовските, соединяются своими вершинами в параллельные прямолинейные цепочки октаэдров. Однако эти цепочки соединяются между собой иначе, чем в перовските. Если в перовските между цепочками, направленными вдоль оси c , образуются четырехугольные каналы, то в структуре типа тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы образуются трех-, четырех- и пятиугольные каналы. При этом, в перовските, в направлениях, перпендикулярных соединенным цепочкам, образуются такие же бесконечные прямолинейные цепочки октаэдров, а в структуре ТКВБ в этих направлениях такие цепочки не бесконечны и

не прямолинейны. Они состоят из четырех октаэдров каждая и связываются между собой через октаэдр, использующий для связи с соседними участками цепочек прилежащие вершины.



Как видно из рисунка, октаэдры в структуре ТКВБ в отличие от октаэдров перовскита неодинаковы, имеются октаэдры более и менее правильной формы.

В решетке ТКВБ ионы А могут занимать свободные пространства в пяти-, четырех- и треугольных каналах. Характерно, что почти у всех соединений со структурой ТКВБ в положениях А имеется большее или меньшее число вакансий, предполагают, что распределение ионов среди положений А случайное. Практически у всех этих соединений не заняты пустоты в треугольных каналах и химическая формула имеет вид $A_6V_{10}O_{30}$. У соединений типа AB_2O_6 ($A_5V_{10}O_{30}$) на каждые шесть пустот в четырех- и пятиугольных каналах имеется только пять атомов А. С другой стороны также известны соединения типа ТКВБ в которых можно предположить полное заполнение пустот во всех каналах, включая треугольные, например $K_6Li_4Nb_{10}O_{27}$. Предопределяющим фактором в данном случае является небольшой радиус иона А.

Соединения AB_2O_6 со структурой ТКВБ выше температуры Кюри имеют тетрагональную решетку и относится к пространственной группе $D_{4h}^5 - P4/mbm$. Ниже температуры Кюри их симметрия может быть как тетрагональной (когда спонтанная

поляризация устанавливается вдоль прямолинейных цепочек октаэдров и происходит переход от одной тетрагональной пространственной группы к другой, также тетрагональной), так и ромбической (когда спонтанная поляризация возникает вдоль зигзагообразных цепочек и происходит деформация элементарных ячеек). Прототипом этих соединений является калиево-вольфрамовая бронза K_xWO_3 , где $0,57 \geq x \geq 0,43$.

1.3.6 Структура типа пирохлора

В структуре типа пирохлора кристаллизуются соединения с общей формулой $A_2B_2O_7$.

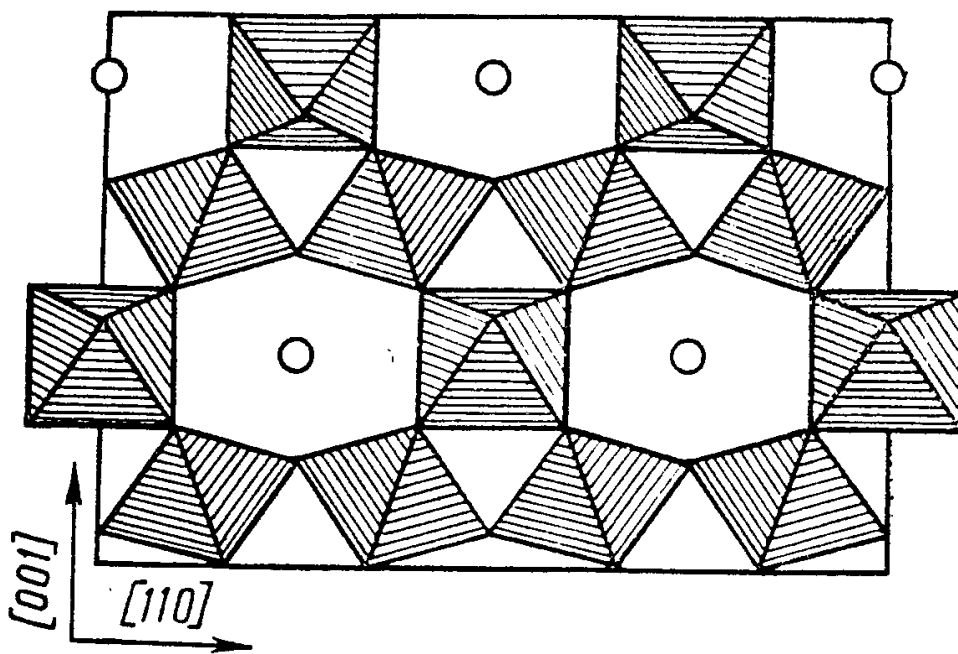


Рисунок 5 Проекция структуры типа пирохлора на плоскость [110]

В этой структуре ряды взаимно параллельных цепочек из октаэдров, соединенных вершинами, чередуются с рядами взаимно параллельных цепочек, перпендикулярных цепочкам первого ряда. Соединены октаэдры соседних цепочек вершинами. При таком соединении цепочки —О—В—О— становятся зигзагообразными. Соеди-

няясь между собой, цепочки образуют трехмерный остов из октаэдров, имеющий состав $(B_2O_6)_\infty$. В промежутках между октаэдрами размещаются ионы А и $1/7$ часть ионов кислорода, не вошедшая в остов из октаэдров. В результате получается кубическая решетка, относящаяся к пространственной группе $O_h^7 - Fd3m$. При фазовом переходе кубическая ячейка слегка искажается, в результате атомных сдвигов возникает спонтанная электрическая поляризация.

Соединения со структурой типа пирохлора могут образовываться, если геометрический критерий:

$$t = 0,866 \cdot \frac{R_A^{(8)} + R_0}{R_B + R_0},$$

где $R_A^{(8)}$ - иус иона А для координационного числа 8 ($R_A^{(8)} = 1.03R_A^{(6)}$) имеет величину от 0,94 до 1,16.

Единственным сегнетоэлектрическим соединением со структурой типа пирохлора известным на сегодняшний день из доступных нам источников является пирониобат кадмия $Cd_2Nb_2O_7$. при комнатной температуре он имеет кубическую решетку с $a = 10,372 \text{ \AA}$. При температуре от -80 до $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ он переходит в сегнетоэлектрическое состояние. Для пирониобата кадмия характерна аномальная зависимость диэлектрической поляризации от напряженности электрического поля, которая указывает на возможность сегнетоэлектрического состояния ниже температуры Кюри.

Нанотехнологии и наноструктурные материалы

Под термином «нанотехнология» понимают создание и использование материалов, устройств и систем, структура которых регулируется в нанометровом масштабе, т. е. в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований. Нанотехнология подразумевает умение работать с такими объектами и создавать из них более крупные структуры, обладающие принципиально новой молекулярной (точнее надмолекулярной) организацией. Такие наноструктуры характеризуются новыми физическими, химическими и биологическими свойствами и связанными с ними явлениями. В связи с этим возникли понятия наноауки, нанотехнологии и наноинженерии (наноаука занимается фундаментальными исследованиями свойств наноматериалов и явлений в нанометровом масштабе, нанотехнология — созданием наноструктур, наноинженерия — поиском эффективных методов их использования).

Исследования последних лет продемонстрировали важную роль наноструктур в различных областях науки и техники (физика, химия, материаловедение, биология, медицина и т. д.). Например, было обнаружено, что углеродные нанотрубки на порядок прочнее стали (имея при этом в шесть раз меньший удельный вес), наночастицы способны избирательно проникать в раковые клетки и поражать их, некоторые наноструктуры могут в миллионы раз повысить быстродействие ЭВМ и т. д. Следует отметить, что в связи с углублением знаний о строении и функционировании природных объектов и живых организмов на молекулярном уровне исследователи пытаются разработать общий подход к получению и использованию искусственных материалов с наноразмерной структурой.

В сущности, представляется очевидным, что все природные материалы и системы построены из нанообъектов. Именно в интервале наноразмеров, на молекулярном уровне, природа «программирует» основные характеристики веществ, явлений и процессов. Нанотехнологический подход означает такое же, но целенаправленное регули-

рование свойств объектов на молекулярном уровне, определяющем фундаментальные параметры.

Специфичность свойств вещества в нанометровом масштабе и связанные с этим новые физические явления обусловлены тем, что характерные размеры элементов структуры нанообъектов лежат в диапазоне 10^{-9} — 10^{-7} м, соответствующем средним размерам атомов и молекул в обычных материалах. С этой точки зрения следовало бы рассматривать наноструктуры в качестве особого фазового состояния вещества. Свойства веществ и материалов, образованных структурными элементами с размерами в нанометровом интервале, в объемной фазе не определяются однозначно. Однако уже сейчас очевидны некоторые будущие применения нанотехнологий: новое поколение химических и биологических сенсоров с мономолекулярными покрытиями; наноразмерные переключатели, позволяющие увеличить память компьютеров в миллионы раз; миниатюрные медицинские зонды, не повреждающие ткани организма; принципиально новая система введения лекарств и даже генов в живые организмы; создание керамических, полимерных, металлических и других материалов с наноструктурой, что значительно повышает их механические характеристики; упрочнение полимеров наночастицами, что позволяет резко снизить вес изготавливаемых из них деталей; создание наноструктурных силикатов и полимеров, прекрасно абсорбирующих многие вещества, загрязняющие окружающую среду. В настоящее время исследователи переходят от наблюдения и открытия новых явлений к конструированию и изготовлению довольно сложных устройств на основе наноструктур. Для обеспечения быстрого и непрерывного прогресса в этой области в ближайшем будущем должен быть выработан системный подход к нанотехнологиям, основанный на организации междисциплинарных исследований.

3.1 Свойства наноструктурных материалов

К наноструктурным материалам относят кристаллические материалы со средним размером зерен или других структурных единиц менее 100 нм. По геометрическим признакам их можно разделить на ноль-мерные атомные кластеры и частицы, одно- и двумерные мультислои, покрытия и ламинарные структуры, трехмерные объемные нанокристаллические и нанофазные материалы. Поликристаллические сверхмелкозернистые материалы со средним размером зерен от 100-150 до 40 нм называют обычно субмикрокристаллическими, а со средним размером зерен менее 40 нм – нанокристаллическими .

В наноструктурных материалах часто изменяются фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные характеристики, что открывает перспективы улучшения существующих и создания принципиально новых конструкционных и функциональных материалов. По сравнению с массивными телами изменяются параметры кристаллической решетки и атомная динамика; тепловые, магнитные и электронные свойства; наблюдаются скачкообразные фазовые переходы .

Малый размер зерен обуславливает большую развитость и протяженность межзеренных границ раздела, которые при размере зерна от 100 до 10 нм содержат от 10 до 50 % атомов нанокристаллического твердого тела. Кроме того, сами зерна могут иметь различные атомные дефекты – например, вакансии или их комплексы, дисклинации и дислокации, количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах размером 5-10 мкм и более. Наконец, если размеры твердого тела по одному, двум или трем направлениям соизмеримы с некоторыми характерными физическими параметрами, имеющими размерность длины (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны и т.д.), то на соответствующих свойствах будут наблюдаться размерные эффекты. Таким образом, в самом широком смысле слова под размерными эффектами следует понимать

комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие собственно изменения размера частиц и одновременного возрастания доли поверхностного вклада в общие свойства системы. Благодаря отмеченным особенностям строения, нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов. По этой причине в настоящее время уменьшение размера зерен рассматривается как эффективный метод изменения свойств твердого тела. Действительно, имеются сведения о влиянии наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков (температуру Кюри, коэрцитивную силу, намагниченность насыщения) и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков, о появлении эффектов памяти на упругих свойствах металлов и существенном изменении оптических и люминесцентных характеристик полупроводников, о появлении пластичности боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии являются достаточно хрупкими. Сочетание в нанокристаллических материалах высокой твердости с пластичностью обычно объясняют затруднениями в активации источников дислокации из-за малых размеров кристаллитов, с одной стороны, и наличием зернограничной диффузионной ползучести, с другой стороны. Наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на 5-6 порядков превосходящей таковую в обычных поликристаллических веществах понята далеко не полностью, и в литературе по этому поводу имеются противоположные объяснения. До сих пор остается дискуссионным вопрос о микроструктуре нанокристаллов, т.е. о строении границ раздела и их атомной плотности, о влиянии нанопор и других свободных объемов на свойства нанокристаллов.

Обычно, когда речь идет о неравновесном метастабильном состоянии, предполагается, что в соответствие ему можно поставить некоторое реально существующее равновесное состояние - например, метастабильному стеклообразному (аморфному) состоянию соответствует равновесное жидкое состояние (расплав). Особенность на-

нокристаллического состояния, по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями вещества, заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре и развитости границ равновесного состояния.

Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества — макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами.

Главный вопрос при изучении нанокристаллического состояния — это вопрос о том, существует ли резкая, отчетливая граница между состоянием массивного вещества и нанокристаллическим состоянием, есть ли некоторый критический размер зерна или частицы, ниже которого проявляются свойства, характерные для нанокристалла, а выше — для массивного (объемного) вещества? Иначе говоря, является ли с точки зрения термодинамики переход от массивного вещества к нанокристаллическому фазовым переходом первого рода? Ответ на этот вопрос важен для методически правильной постановки экспериментальных исследований наносостояния, для правильного понимания полученных результатов.

На первый взгляд переход к нанокристаллическому состоянию не является фазовым переходом, так как размерные эффекты на всех свойствах проявляются постепенно и постепенно нарастают по мере уменьшения размера изолированных наночастиц или размера зерен в компактных наноматериалах. Однако все без исключения экспериментальные исследования выполнены на материалах со значительной дисперсией размеров частиц или зерен и вполне естественно предположить, что дисперсия размеров размывает фазовый переход, если таковой имеется.

ТЕСТ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ №1

Тест содержит 6 заданий, на выполнение которых отводится 3 минуты. Выберите наиболее правильный, по Вашему мнению, вариант ответа и отметьте его любым значком в бланке ответов.

1. температуры Кюри называют :			
1)	температуру спекания сегнетоэлектрика	2)	температуру поляризации сегнетоэлектрика
3)	температура, при которой происходит появление спонтанной поляризации, получила название сегнетоэлектрической	4)	температура, при которой происходит исчезновение спонтанной поляризации, получила название сегнетоэлектрической
2. Пьезоэлектричество- это			
1)	явление возникновения поляризации диэлектрика под действием теплового нагрева	2)	явление возникновения поляризации диэлектрика под действием механических напряжений и возникновения механических деформаций под действием электрического поля
3)	возникновения механических деформаций под действием электрического поля	4)	явление возникновения поляризации диэлектрика под действием электромагнитных колебаний
3. Структуры типа тетрагональной кислородной калиево-вольфрамовой бронзы имеют общую формулу:			
1)	AB_2O_6 и $A_6B_{10}O_{30}$	2)	ABO_3
3)	BO_6	4)	$A_2B_2O_7$.
4. К наноструктурным материалам относят кристаллические материалы со средним размером зерен или других структурных единиц			
1)	менее 100 нм	2)	менее 1 нм
3)	менее 10 нм	4)	менее 1000 нм
5. Нанокристаллические материалы представляют собой			
1)	поверхностно активные вещества с кристаллической структурой	2)	кристаллические вещества с размером в несколько нм
3)	особое состояние вещества при котором появляются новые свойства и исчезают старые	4)	особое состояние конденсированного вещества — макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких

			нанометров
6. Соединения со структурой типа пирохлора могут образовываться, если геометрический критерий $t = 0,866 \cdot \frac{R_A^{(8)} + R_0}{R_B + R_0}, \text{ равен:}$			
1)	больше 1	2)	меньше 1
3)	0,94 до 1,16	4)	от 0.61 до 1,1

Бланк ответов

№	1	2	3	4	5	6
1)						
2)						
3)						
4)						

Комбинированная весомость вопросов 1-4 0,08балла, вопросов 5,6 - 0,09 балла.

Комбинированная весомость модуля №2 0.5 балл.

Модуль №2 Методы синтеза пьезоматериалов

3 Методы синтеза пьезоматериалов

В настоящее время оксидные материалы, обладающие активными свойствами, широко используются в виде керамики, тонких пленок и монокристаллов. Все эти тела отличает разная степень упорядочения атомов, отражающая особенности их взаимодействия. Под свойствами материалов принято понимать их отклик (реагирование) на то или иное воздействие: изменения температуры, механические напряжения, внешние электрические или магнитные поля, облучение различными частицами и т.д. Активность вещества определяется характером и величиной сигнала отклика вещества на изменение условий его существования.

Наиболее продуктивно исследование сегнетокерамики. Несмотря на то, что эти материалы изучаются с конца 1950-х г.г., ряд вопросов остается открытым. В частности, недостаточно полно изучены возможности управления физическими процессами получения керамических объектов, их механической и температурной обработки и поляризации.

Технология активного оксидного материала включает в себя: синтез, спекание, механическую обработку, нанесение электродов и поляризацию.

Рассмотрим методы синтеза пьезоматериалов.

3.1 Основные методы создания активных прекурсоров и материалов на их основе

Современные оксидные керамические материалы имеют многокомпонентный состав и сложную структуру. Поэтому при спекании керамики из смеси оксидов, солей и других исходных веществ, взятых в определенных пропорциях, происходит множество физико-химических процессов и превращений: твердофазные реакции, образование твердых растворов, разложение солей с выделением газов и т.д. Эти процес-

сы приводят к усадке при спекании, вызывающей недопустимые деформации изделий и повышение их пористости. В связи с этим, необходимо, чтобы как можно больше физико-химических превращений произошло до окончательного обжига. Для достижения этой цели в большинстве случаев исходные соединения или твердые растворы синтезируют заранее.

Существует два принципиально разных способа синтеза исходных соединений:

- 1) термический синтез, т.е. образование соединений в процессе твердофазной реакции при высоких температурах (значительно ниже температуры плавления);
- 2) химический синтез, при котором соединения образуются при реакциях в растворах, а затем избыточная влага удаляется посредством прокалки, вымораживания и т.д.

3.2 Твердофазный синтез.

Полнота протекания твердофазного синтеза, а значит и качество конечного продукта, существенно зависят от предыстории шихты. Важно учитывать следующие факторы: модификации исходных веществ, их дисперсность и гранулометрические характеристики, наличие намола материала мелющих тел и футеровки мельницы, время и температуру синтеза, состав атмосферы, при которой происходит синтез и т.д.

Начальным процессом твердофазного метода приготовления керамики является создание порошка однородной смеси тонкодисперсных сырьевых компонентов, в качестве которых обычно используют оксиды, карбонаты, нитраты, оксалаты и некоторые другие, легко разлагающиеся соли различных металлов. Необходимо выбирать модификации исходных веществ, имеющие наименьшую энергию активации, поскольку они будут более реакционно-способны, что снизит температуру синтеза.

Порошки, взятые в стехиометрических соотношениях, подвергают гомогенизации и измельчению в специальных помольных агрегатах:

- ротационные шаровые мельницы;
- вибрационные мельницы сухого помола;
- вибрационные мельницы мокрого помола.

В лабораторных условиях используют фарфоровые или яшмовые ступки.

В современном керамическом производстве применяют высокодисперсные порошки с размерами частиц порядка 1000 нм и менее. Такие порошки часто выделяют в отдельный класс материалов, т.к. им присущ ряд характерных свойств, не зависящих от химической природы вещества. Специфика этих свойств усиливается по мере уменьшения размера частиц и заключается в доминировании поверхностных свойств над другими физико-химическими свойствами, чем объясняется высокая активность порошков при разного рода взаимодействиях. Свойства поверхности обусловлены методами получения и природой материала.

По мере повышения дисперсности усиливается взаимодействие между частицами порошка, приводящее к их агрегированию. Основной причиной агрегирования порошков является стремление системы к уменьшению ее поверхностной энергии под действием сил когезии (сил Ван-дер-Ваальса), кулоновского (для заряженных частиц) или механического взаимодействий. Связь между частицами может оказаться настолько прочной, что разъединить их невозможно, и тогда приходится иметь дело с частицами – агрегатами как с целым. Каждый такой агрегат помимо некоторого среднего размера и внешней поверхности имеет еще и развитую внутреннюю поверхность, которую необходимо учитывать. Для предотвращения слипания частиц при помоле в систему вводят ПАВ (воду или спирт), которые оказывают расклинивающее действие и понижают энергию системы.

К характеристикам дисперсности относят гранулометрический состав порошка, т.е. относительное содержание фракций частиц того или иного размера, и удель-

ную поверхность, представляющую собой суммарную поверхность частиц порошка массой 1 г.

Среди методов определения характеристик порошков наибольшее распространение имеют седиментационный анализ и метод определения удельной поверхности по газопроницаемости и по адсорбции газов (метод БЭТ). Седиментационный анализ основан на законе Стокса, выражающем зависимость между скоростью оседания микроскопических частиц в вязкой среде и параметрами частиц и среды. Адсорбционные методы являются более точными и информативными. Они сводятся к измерению количества газа, физически сорбированного мономолекулярным слоем на поверхности твердого тела. Расчеты проводят по методу Брауна-Эммета-Теллера – методу БЭТ. В качестве адсорбируемого газа (адсорбата) применяют инертные газы или азот.

При выборе способа синтеза необходимо учитывать специфическую особенность твердых тел, которая заключается в том, что их реакционная способность не определяется однозначно их химическим или фазовым составом. Активность твердофазных реагентов существенно зависит от состояния кристаллической решетки и значительно возрастает в случае наличия неравновесных дефектов.

Мерой активности твердой фазы является избыток ее свободной энергии по отношению к фазе тождественного состава, дефектность которой обусловлена собственной разупорядоченностью решетки:

$$\Delta G^{\text{изб}} = G_T^* - G_T,$$

где G_T^* и G_T – свободная энергия фазы в активном и обычном состоянии соответственно.

Наиболее распространенный и эффективный метод активирования реагентов связан с варьированием термической и химической предыстории приготовления реагентов, что позволяет изменять тип его кристаллической структуры (получать метастабильные, полиморфные модификации, генерировать различного вида несовер-

шенства структуры, получать соединения аномального химического состава с повышенным химическим потенциалом одного из компонентов и т.п.). Для активирования твердых фаз широко используют легирование, механоактивацию, термообработка (тепловой взрыв, самораспространяющийся высокотемпературный синтез).

1.3 Кинетика и методы активации при твердофазном синтезе.

Кинетика образования при твердофазном синтезе новых структур определяется коэффициентами диффузии атомов и их зависимостью от температуры, образованием в реакционной зоне фаз постоянного и переменного состава, зарождением зон конечного продукта с системой протяженных и точечных дефектов и т.д. К сожалению, несмотря на исследования физико-химических процессов образования оксидных перовскитов, до настоящего времени не проведены теоретические оценки необходимой совокупности термодинамических параметров для успешного синтеза перовскитов любого задаваемого состава. Определены лишь некоторые общие требования к атмосфере, в которой проводится синтез (окислительные, восстановительные, нейтральные среды), области параметров устойчивого синтеза некоторых перовскитов, а также очевидные требования к гомогенизации смесей.

Накопленный обширный экспериментальный материал позволил в ряде случаев выяснить закономерности кинетики синтеза. В то же время физика и химия реакций образования новых кристаллических фаз развиты относительно слабо. В общем виде рассмотрены лишь отдельные энергетические условия стабилизации промежуточных и конечных структур, а также диффузионные механизмы массопереноса в процессах синтеза. К сожалению, многофакторность этих процессов и трудности теоретических моделей твердофазного синтеза пока не приводят к выработке априорных рекомендаций по оптимальному синтезу тех или других перовскитовых соединений и их твердых растворов. Однако большой эмпирический опыт и относительная близость условий кристаллизации перовскитовых материалов позволяют довольно близко

экспериментально уточнять оптимальные условия их синтеза. Для прохождения твердофазных реакций структурообразования новых фаз важными являются два вида параметров: структура исходных компонентов и система внешних факторов (температура, давление и т.д.). Процесс химической реакции начинается с образования вещества на границах раздела частиц компонентов. При этом происходит перестройка исходных структур. Очевидно, что для успешного синтеза необходимы большие пути массопереноса. Причем необходима диффузия атомов к новым реакционным поверхностям сквозь уже образовавшееся вещество. В макроскопическом представлении скорости реакций определяются встречными диффузиями атомов через образовавшиеся слои вещества.

Факторами твердофазных реакций являются: площади контактов кристаллитов исходных компонентов, скорости зародышеобразования новых фаз, скорости диффузии (особенно в продукте реакции). Площади реагирующих поверхностей определяются пределами перемешивания реагентов. Их увеличению способствует прессование заготовленной шихты перед синтезом. Зародышеобразование облегчается при структурном подобии фаз. Реакционная способность зависит от дефектов структур как исходных компонентов, так и образующегося вещества, которые могут быть вакансиями, межузельными ионами, дислокационными трубками и т.д. Весьма важны при синтезе возможности образования фаз переменного состава, изменения скоростей диффузии при скалывании фаз из-за разностей молярных объемов. Эти эффекты могут возникать на последних стадиях реакций и при охлаждении.

При нагреве смеси исходных компонентов происходит твердофазная реакция, которая осуществляется диффузионным путем, причем парциальные коэффициенты диффузии компонентов, как правило, различны. Это накладывает определенные особенности на протекание реакции и является причиной перемещения фронта между контактирующими веществами (эффект Киркендалла) и одновременно возникнове-

ния диффузионной пористости благодаря коагуляции вакансий в веществе, обладающем большим коэффициентом диффузии (эффект Френкеля).

В предположении действия только эффекта Френкеля суммарный объем пор, приходящийся на единичную поверхность контакта:

$$V_n = D_A D_B t^{1/2} / \{D\}^{1/2} ,$$

где D_A и D_B – парциальные коэффициенты диффузии компонентов А и В; t – время; $\{D\}$ – коэффициент взаимной диффузии.

Увеличение пористости вследствие действия эффекта Френкеля оказывает существенное влияние на последующее спекание, поэтому после синтеза необходимо производить помол продукта до мелкодисперсного состояния. Это, во-первых, уменьшает влияние диффузионной пористости образцов при спекании, во-вторых, сокращает время гомогенизации твердого раствора, которое определяется выражением:

$$t_r = r^2 / \{D\} ,$$

где t_r - время гомогенизации; r – радиус частицы порошка.

Однако достижение высокой дисперсности требует специальных методов тонкого помола, которые в настоящее время недостаточно разработаны. Наиболее рациональным способом сокращения времени гомогенизации является спекание при высоких температурах. Недостаток этого метода состоит не только в том, что высокие температуры приводят к большим потерям летучих компонентов твердых растворов и нарушению вследствие этого стехиометрии состава, но и в том, что с ростом температуры увеличивается интенсивность процессов роста кристаллитов. Последнее может привести к ухудшению стабильности пьезоэлектрических свойств и уменьшению механической прочности керамики.

Следует иметь в виду, что при высокотемпературном синтезе большой вклад в структурообразование новых фаз могут вносить газотранспортные реакции. образо-

вание промежуточных фаз обычно снижает температуры синтеза, т.к. такие фазы являются более близкими к структурам конечных веществ. Известны приемы синтеза с использованием высоких давлений и гидротермальные методы.

Большинство сложнооксидных материалов получают по твердофазной технологии в реакциях типа оксид-оксид, оксид-гидроксид, оксид-соль углекислоты и т.п. В реакциях последних двух типов легко образуемые при термообработке газы в общем случае могут осложнять процесс структурообразования.

Следует отметить, что отсутствие до настоящего времени систематического подхода к изучению процесса синтеза сегнетоматериалов, приводит к плохой повторяемости результатов при массовом производстве того или иного материала.

При синтезе свинец содержащих перовскитов, которые являются основой многих сегнетокерамических материалов, особое внимание следует уделить заданной стехиометрии составов. Это связано в первую очередь с повышенной способностью возгонки оксидов свинца при повышенных температурах обжига. На этом пути апробированы различные способы: заведомое нарушение стехиометрии смесей исходных продуктов с ожидаемой коррекцией на потери при температурах синтеза, создание замкнутых капсул для компенсации потерь избыточным давлением паров оксида свинца или применение различных засыпок и т.д.

1.4 Легирование.

Легированием называют введение в твердую фазу микродобавок.

Влияние легирования на активность твердой фазы определяется природой микродобавки, концентрацией и характером ее распределения в матрице. Растворяясь в матрице, добавка изменяет концентрацию точечных и протяженных дефектов, изменяя диффузионную подвижность составных частей решетки и зависящие от нее свойства. Концентрируясь в дислокациях и в поверхностном слое, примесные атомы изменяют подвижность дислокаций и тем самым влияют на скорость процессов, имею-

щих дислокационный механизм (начальные стадии твердофазного взаимодействия, усадка при спекании). Оставаясь в нерастворенном состоянии, включения примеси препятствуют диффузионным потокам вакансий от мелких кристаллитов к крупным, предотвращая тем самым рекристаллизацию материала. Относительная доля этих явлений определяется тем, насколько микродобавки способны реагировать с матрицей и как быстро происходит этот процесс.

Особую группу микродобавок составляют легкоплавкие соединения, не растворимые в матрице и не образующие с ней химических соединений, но сами заметно растворяющие вещество матрицы. Такие добавки, равномерно распределяющиеся по границам зерен и образующие жидкие пленки, способствуют интенсивной усадке порошковых прессовок при нагревании. Вследствие этого в реакционных смесях твердых фаз увеличивается степень контакта между реагирующими частицами и скорость взаимодействия между ними растет.

1.5 Механохимический синтез.

Механоактивация неорганических веществ может быть представлена как основная часть их механохимии, изучающей химические процессы, происходящие в момент механического воздействия на твердое вещество (трение, удар, прессование, взрывная волна и т.д.), и влияние предварительной механической обработки на реакционную способность и характеристики веществ. Собственно механоактивация представляет собой обработку порошков в мельницах с высокой энергонапряженностью, позволяющую достичь высоких степеней их диспергирования.

Широкие возможности механохимии как химии нетепловых низкотемпературных реакций иллюстрирует тот факт, что в твердой фазе без растворения или плавления реагентов были синтезированы тугоплавкие вещества и интерметаллиды, неорганические и органические соединения, молекулярные комплексы, модифицированы полимеры и фармацевтические препараты, созданы композиционные материа-

лы. Механохимические синтезы осуществляются при сравнительно низких температурах, когда формирование совершенной кристаллической структуры затруднено. Это открывает путь к синтезу веществ и материалов в нанокристаллическом и аморфном состояниях.

Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов.

В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества создается поле напряжений. Релаксация поля напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, образования различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе. Преимущественное направление релаксации зависит от свойств вещества, условий нагружения (мощность подведенной энергии, соотношение между давлением и сдвигом), размеров и формы частиц. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Наконец, каналом релаксации поля напряжений может быть химическая реакция, инициируемая разными механизмами. Среди таких механизмов — прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины; локальный тепловой разогрев; безызлучательный распад экситонов и др.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. По этой причине при механохимиче-

ском синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов.

Механическое воздействие является не только импульсным, но и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений. Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: оксидов, металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала.

При механическом истирании порошков деформация первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокации с высокой плотностью. При достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют и рекомбинируют с малоугловыми границами, разделяющими отдельные зерна; на этом этапе истирания уже образуются зерна диаметром 20-30 нм и их количество растет по мере истирания. На следующем этапе истирания ориентация отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения границ зерен.

Деформационное перемешивание на молекулярном уровне открыло возможность проведения химических реакций в смесях твердых веществ при комнатной температуре, когда диффузия практически заморожена. В литературе описаны сотни таких реакций, которые осуществлены на наковальнях Бриджмена, в различных мельницах, атриторах, дезинтеграторах, на вальцах в ударных волнах.

Очевидно, что существуют условия, в которых деформационное перемешивание смеси твердых реагентов завершается образованием новой кристаллической фазы продуктов реакции. Следовательно, упорядочение фазы продукта происходит в

тех же условиях, что и разупорядочение кристаллической структуры исходных веществ.

Классическим примером механохимического синтеза является реакция образования феррониобата свинца при обработке оксидов в высокоэнергонапряженных (до 40 кВт/кг) активаторах с подводимыми к ним дозами механической энергии (до 200 МДж/кг). В этих условиях выход продукта составил ~50%. Это дает возможность исключения из технологических операций процедуры предварительного обжига.

Особенностью превращений упругой энергии в твердых телах является то, что в этом процессе в одних и тех же условиях тесно переплетены два на первый взгляд несовместимых процесса – распад и упорядочение кристаллических структур.

Для перемешивания компонентов на молекулярном (атомном) уровне благоприятным оказывается дестабилизирующее действие на кристаллы упругих напряжений. Образование кристаллических продуктов реакции свидетельствует о существовании тенденции к упорядочению. Чем больше равновесие реакции сдвинуто в сторону продуктов, тем сильнее проявляется эта тенденция.

В экзотермических реакционных смесях образование продукта сопровождается выделением тепла. В таких системах, варьируя интенсивность механической обработки и скорость теплоотвода, можно создать условия для механического инициирования теплового взрыва.

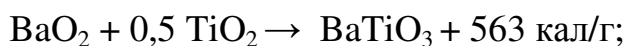
На начальной стадии механической обработки происходит уменьшение размеров частиц порошка, смесь перемешивается, растет площадь контакта реагентов. При этом в приповерхностной зоне начинает развиваться реакция и выделяется тепло. Пока частицы велики, степень их превращения мала и температура сохраняется на низком уровне. По мере увеличения поверхности контакта до нескольких квадратных метров на грамм скорость реакции увеличивается настолько, что тепло не отводится и реакция переходит в режим самоускорения.

В реакционных смесях, для которых адиабатическая температура реакции равна или превышает температуру плавления одного из компонентов, а мощность дозы выше некоторого критического уровня, режим самоускорения сменяется тепловым взрывом.

С химической точки зрения наиболее перспективны реакции в смесях порошков и процессы механической активации твердых реагентов. В настоящее время в малых масштабах осуществляется синтез карбидов, боридов, силицидов, восстановление оксидов металлами, синтез ферритов, сверхпроводящей керамики и различных оксидных материалов. Однако накопленный в лабораториях опыт медленно осваивается в технике.

1.6 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Разновидностью термического синтеза можно считать самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), или технологическое горение. Сущность этого метода заключается в том, что в качестве исходных веществ берутся активные компоненты, приводящие к экзотермической реакции получения требуемого соединения. В качестве примера можно привести СВС-синтез BaTiO_3 из смеси BaO_2 , Ti и TiO_2 , который проходит при одновременном протекании трех экзотермических реакций:



Соответствия состава и структуры получаемых продуктов заданным значениям можно добиться рациональным выбором соотношения компонентов и режима синтеза. Однако продукты получают грубодисперсными и не имеют преимуществ перед термически синтезированными соединениями. Так же для метода СВС используется более дорогое сырье.

К преимуществам рассматриваемого метода можно отнести значительно меньшие затраты энергии и энергоносителей, увеличение производительности труда, меньшее загрязнение окружающей среды. Энергия, необходимая для активации процессов массопереноса при синтезе и формировании структуры, берется из запасов внутренней энергии в исходном материале, который представляет собой смесь порошков металлов (горючее), оксидов и (или) нитратов (окислители) и теплового разбавителя (инертные оксиды металлов). При синтезе материалов происходит самоочистка конечного продукта от легкокипящих примесей, к которым относится и вода.

1.7 Химические методы синтеза исходных соединений

Химические методы синтеза исходных соединений основаны на том, что их получают путем выделения из растворов за счет различных химических реакций. Преимущества химических методов перед термическими в основном заключается в следующем.

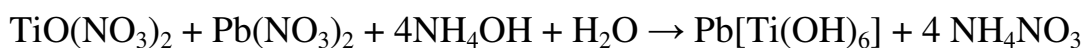
- за счет одновременного выделения всех компонентов из раствора достигается большая однородность их распределения (на молекулярном уровне);
- изменением условий осаждения регулируется дисперсность прокаленных порошков, размер частиц уменьшается до субмикронных значений;
- отсутствие помольных операций при изготовлении исходной смеси обеспечивает высокую чистоту конечных продуктов;
- выделенные из растворов соединения отличаются повышенной реакционной способностью, что приводит к образованию заданных составов при более низких температурах.

Существует большое число методов химического синтеза сложных оксидных соединений .

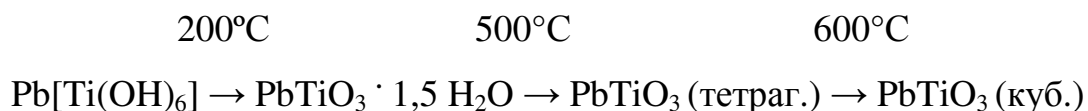
1.7.1 Метод совместного осаждения

Этот метод основан на взаимодействии щелочных реагентов с водными растворами солей, содержащих катионы различных металлов в необходимом соотношении. В качестве осадителей чаще всего применяют растворы щелочей, соды, гидроксида аммония и его смесей с карбонатом аммония. Полученный осадок подвергают термообработке. Совместным осаждением получают составы на основе цирконата-титаната свинца, титаната бария и т.д.

Рассмотрим подробно синтез метатитаната свинца. Для его проведения готовят водные растворы азотнокислого титанила (~ 0,02 г/мл) и концентрированный раствор азотнокислого свинца. В полученных растворах определяют содержание титана и свинца. В лабораторных условиях синтез проводят в двугорлой колбе, в которую помещают 10-12% раствор аммиака (для осаждения необходимо избыточное количество). В капельную воронку, укрепленную над реакционным сосудом, наливают раствор смеси нитратов свинца и титанила. Быстро по каплям при непрерывном перемешивании добавляют раствор смеси нитратов в раствор аммиака. Схема процесса:



После вливания всего объема раствора суспензию продолжают перемешивать в течение 1-2 часов. Затем осадок созревает и отстаивается 10-12 часов. Полученный осадок отфильтровывают, промывают, сушат и прокаливают, при этом происходят следующие процессы:



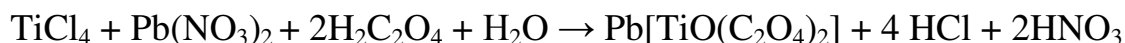
1.7.2 Осаждение компонентов из растворов на твердую фазу (полукерамический метод)

Полукерамический метод заключается в осаждении различных соединений из растворов на заранее суспензированные в этих растворах твердые оксиды, гидроксиды или карбонаты металлов. При этом между компонентами происходит физико-химическое взаимодействие, поэтому для образования из нее соединений и твердых растворов требуются более низкие температуры прокаливания. Наибольший интерес представляет процесс выделения соединений из растворов на твердую фазу путем взаимодействия с осадителем. Этот процесс особенно эффективен при синтезе ниобатов. При осаждении на оксид ниобия карбонатов двухвалентных металлов получают шихту для синтеза пирониобата, магнониобата свинца, метаниобатов свинца и щелочных металлов и другие соединения.

1.7.3. Оксалатный метод.

Оксалатный метод основан на выделении из растворов труднорастворимых щавелевокислых комплексов, содержащих титан, цирконий, алюминий, щелочноземельные и другие металлы, и последующим их термическим разложением.

Наибольшее значение этот метод приобрел при синтезе титаната бария. Титанилоксалат бария $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ синтезируют взаимодействием хлоридов бария и титана со щавелевой кислотой на холоду или при нагревании до $60\text{--}80^\circ\text{C}$. В промышленных условиях титанилоксалат бария производят сливанием растворов хлоридов бария и титана с нагретым до 80°C раствором щавелевой кислоты или путем вливания раствора щавелевой кислоты в смесь хлоридов:



Важное значение имеет термический режим обработки полученных оксалатов. Необходимо учитывать, что при нагревании оксалатов сначала происходит их обезвоживание при $200\text{--}300^\circ\text{C}$, затем разложение ($\sim 700^\circ\text{C}$) с образованием промежуточных соединений, которые при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ превращаются в искомое соеди-

нение. Режим прокаливания предопределяет дисперсность полученного порошка: повышение температуры прокаливания приводит к спеканию частиц и уменьшению удельной поверхности порошка от 3-4 до 1-2 м²/г.

1.7.4. Золь-гельный метод.

Золь-гельный метод основан на переводе свежееосажденных соединений (обычно гидроксидов) в коллоидное состояние. Для образования золь используют длительную пептизацию осадков в воде, кислотах, растворах солей или электроионизацию (электродиализ). Удаление воды из золь с переводом их в гели, а затем в сыпучие порошки проводится сушкой или экстракцией воды органическими растворителями с последующей прокаливанием. Метод дает возможность получать мелкодисперсные порошки соединений заданного состава. Он может быть подразделен на две разновидности: с использованием в качестве исходных веществ неорганических соединений и с использованием металлоорганических соединений – алкоксидов (алкоксидный синтез).

С использованием неорганических веществ можно получать титанаты и цирконаты щелочноземельных металлов, а также других твердых растворов на их основе. Например, для синтеза титаната бария к водному раствору хлорида титана при непрерывном перемешивании добавляют водный раствор осадителя (NH₄OH, NaOH и др.). Затем к суспензии образовавшегося гидроксида добавляют при перемешивании водный раствор, содержащий катионы Ba²⁺. Образующийся осадок фильтруют, промывают, высушивают и прокаливают. Полученный после сушки порошок имеет высокую удельную поверхность (~200 м²/г), которая резко уменьшается с повышением температуры и времени термообработки.

Перспективным направлением золь-гельного метода является также алкоксидный синтез, который включает в себя следующие стадии:

- приготовление смешанных сложных растворов в органическом растворителе, содержащих в себе все необходимые элементы в заданной пропорции;
- гидролиз растворов;
- термообработка продуктов гидролиза.

В качестве исходных веществ в алкоксидном синтезе применяют этилаты, бутилаты, пропионаты металлов. Полученные порошки отличаются высокой дисперсностью (~20-30 м²/г), которая уменьшается при прокалке. Алкоксидная технология успешно применяется для синтеза титанатов щелочноземельных металлов и свинца, сложных перовскитов, твердых растворов на основе ЦТС и ВаTiO₃ и других композиций.

1.7.5 Гидротермальный синтез.

Гидротермальный синтез основан на реакциях гетерогенного взаимодействия, протекающих в специальных условиях между гидроксидами или оксидами, находящимися в твердой фазе, или ионами металлов, присутствующими в растворах солей или оснований. В качестве специальных условий выступают высокая температура (200-400°С) и высокое давление (до 300-500 атм.), т.е. реакция проходит в автоклавах.

Гидротермальным синтезом можно получать различные композиции на основе ЦТС. Порошки полученных соединений имеют высокую дисперсность, форму частиц, близкую к сферической, и узкое распределение частиц по размерам.

Химический синтез исходных соединений не исчерпывается перечисленными методами. Успешно применяются также разновидности распылительной сушки растворов или обжига, плазмохимический синтез, криохимический процесс вымораживания солей и некоторые другие технологии. Выбор метода синтеза определяется технико-экономическими соображениями в каждом конкретном случае.

1.7.6 Плазмохимический синтез

Одним из самых распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является плазмохимический синтез. Основными условиями получения высокодисперсных порошков этим методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы; благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000-8000°K) азотная, аммиачная, углеводородная, аргонная плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверх высокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 - 200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью.

Главные недостатки плазмохимического синтеза — широкое распределение частиц по размерам (от 5 нм до 5000 нм) и, вследствие этого, наличие довольно крупных (до 1-5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке.

Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводится путем испарения металла с последующим окислением паров или окислением частиц металла в кислородсодержащей плазме.

Получаемые плазмохимическим синтезом порошки имеют правильную форму и размер частиц от 10 до 100 нм и более. С помощью плазмохимического синтеза можно получать также многокомпонентные ультрадисперсные порошки. В целом плазмохимический синтез с разными способами создания плазмы – один из наиболее перспективных методов получения разнообразных наноструктурных материалов.

ТЕСТ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ №2

Тест содержит 6 заданий, на выполнение которых отводится 5 минуты. Выберите наиболее правильный, по Вашему мнению, вариант ответа и отметьте его любым значком в бланке ответов.

1. Укажите два основных способа синтеза пьезоматериалов:			
1)	физический и биологический	2)	методом сплавления и химический способ
3)	выделением из природных минералов и термическим способом	4)	термический и химический способы
2. Нагреванием до наибольших температур при синтезе пьезоматериала прекурсоры подвергаются при			
1)	синтезе твёрдофазным методом	2)	синтезе гидротермальным методом
3)	синтезе золь-гельным методом	4)	синтезе плазмохимическим методом
3. Основной причиной агрегирования порошков является стремление системы к уменьшению ее поверхностной энергии под действием			
1)	сил когезии (сил Ван-дер-Ваальса)	2)	механического взаимодействий
3)	кулоновского взаимодействия	4)	всё перечисленное выше верно
4. При самораспространяющийся высокотемпературный синтез используются			
1)	активные компоненты, приводящие к экзотермической реакции получения требуемого соединения	2)	высокотемпературные печи

3)	горючие компоненты вводимые вместе с прекурсорами	4)	компоненты, приводящие к эндотермической реакции получения требуемого соединения
5. Механохимические процессы при синтезе пьезоматериалов проводят для			
1)	получения наноразмерных материалов	2)	активируется химическое взаимодействие твердых реагентов
3)	перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне	4)	более тщательного смешения компонентов
6. Мерой активности твердой фазы является			
1)	является избыток свободной энергии выделяемой при разложении данной фазы	2)	является избыток ее свободной энергии по отношению к фазе тождественного состава, дефектность которой обусловлена собственной разупорядоченностью решетки
3)	способность данной фазы вступать во взаимодействие с другими фазами	4)	способность данной фазы к разложению

Бланк ответов

№	1	2	3	4	5	6
1)						
2)						
3)						
4)						

Комбинированная весомоть вопросов 1-4 0,08балла, вопросов 5,6 - 0,09 балла.

Комбинированная весомоть модуля №2 0.5 балл.

Оценочные нормы усвоения материала всего курса [32]

Рейтинг состоит из суммы баллов набранных за тест рубежного контроля №1, тест рубежного контроля №2 и выполненные лабораторные работы.

Рейтинг	0	0,35	0,50	0,55	0,65	0,8	0,9
Оценка	F	FX	E	D	C	B	A

A (отлично) – принятие ответственных решений на основе критической оценки новых идей, способов их доказательств и экспериментальных данных;

B (очень хорошо) – разрешение проблемных ситуаций на основе анализа их причин с учетом специальных умений и навыков;

C (хорошо) – разрешение проблемных ситуаций прикладного характера на основе обширной базы знаний, умений и навыков;

D (удовлетворительно) – совершение осознанного выбора из большого числа вариантов в сложных видах деятельности;

E (посредственно) – применение знаний, умений и навыков в условиях общепринятой практики;

F и FX (плохо и плохо с правом пересдачи) – ограниченное применение небольшого диапазона прикладных знаний и умений.

Литература

- 1 Смоленский Г. А., Крайник Н. Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Изд-во «Наука», 1968.
- 2 Иона Ф. и Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. Изд-во «Мир» 1965.
- 3 Фесенко Е.Г., «Семейство перовскита и сегнетоэлектричество». М. Атомиздат., -1972-., с.7-15.
- 4 Гринёва Л.Д., Фесенко Е.Г., «Кристаллизация и свойства кристаллов».Новочеркасск, 1974.
- 5 Мазуркевич Я.С., Кобаса И.М., Химия и хим. технология., -1998-, 4, с. 59.
- 6 Нестеров А.А., Лупейко Т.Г., Нестеров А.А., Труды международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезокерамического приборостроения». Ростов-на Дону, -1999-, т. 1, с. 254.
- 7 Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир,-1989-Т 3.
- 8 Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000.- 272с.
- 9 Гусев А.И. Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы / М.: «Физматлит».2000. С.222
- 10 http://intra.rfbr.ru/pub/vestnik/V1_99/2_3.htm Нанокластеры и нанокластерные системы. С.14. 2001
- 11 Inoue A. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №1-4. P.53
- 12 Овраменко Н.А., Швец Л.И., Овчаренко Ф.Д., Корнилович Б.Ю. Кинетика гидротермального синтеза метатитаната бария. / Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1979. Т.15, №11. С.1982-1985.

- 13 Venigalla S., Clancy D.J., Miller D.V., Kerchner J.A., Costantino S.A. Hydrothermal BaTiO₃ – based aqueous slurries. / Amer. Cer. Soc. Bull. V.78, №10. 1999. P.51-54.
- 14 Скороход В.В., Паничкина В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Дисперсные порошки тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка. 1979. 172с.
- 15 Болдырев В.В. Механохимия неорганических веществ. / Изв. СО АН СССР. Сер. Химических наук. 1978. №14(229). Вып.6. С.3-11.
- 16 Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии. / Успехи химии. №63(12). 1994. С.1031-1043.
- 17 Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Наука, Новосибирск. 1988.
- 18 Koch C.C. Nanostruct. Mater., Vol.2, P.109. 1993.
- 19 Стрелецкий А.Н., Борунова А.Б., Козина Н.П., Лапшин В.И., Релушко П.Ф. В кн. Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. СО АН СССР (Под ред. Аввакумова Е.Г.). Наука. Новосибирск. 1991. С.66
- 20 Попович А.В., Василенко В.Г. В кн. Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. СО АН СССР (Под ред. Аввакумова Е.Г.). Наука. Новосибирск. 1991. С.168
- 21 Лимарь Т.Ф., Борщ А.Н., Слатинская И.Г., Мудролюбова Л.П., Ненашева Е.А. Химические методы получения современных керамических конденсаторных материалов. М.: НИИТЭХИМ. 1998.62с.
- 22 Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. /Пер. с яп. М.: Энергия. 1976. С. 61-67

- 23 Лимарь Т.Ф., Барабанщикова Р.М., Савоськина А.И., Величко Ю.Н. Сравнительная оценка титаната бария, полученного разными способами. / Электронная техника. Сер.8. «Радиодетали». 1971. Вып.2.(23). С.33-41.
- 24 Bauer A., Buhling D., Gesemann H.-J., Helke G., Screckenbach W. Technologie und Anwendungen von Ferroelectrica. Leipzig.: Academie Ferlagssgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1976. S.548.
- 25 Турова Н.Я., Яновская М.И., Оксидные материалы на основе алкоголятов металлов. / Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1983. Т.19, №5. С.693-706.
- 26 Yanovskaya M.I., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Obvintseva I.E., Turova N.A., Application of metal alkoxides in the synthesis of oxides. / Integrated Ferroelectrics. 1992.Vol.1. P.343-352.
- 27 Туревская Е.П., Яновская М.И., Лымарь В.К., Турова Н.Я. Биметаллические алкоголяты бария – титана и реакция их распада с образованием оксокомплексов. / ЖНХ. 1993ю Т.38., №4, С. 609-617.
- 28 Z. Surowiak. Application of the sol-gel method for piezoceramic. / Molecular and Quantum Acoustics. Vol.21. 2000. P. 267-284
- 29 Овраменко Н.А., Швец Л.И., Овчаренко Ф.Д., Корнилович Б.Ю. Кинетика гидротермального синтеза метатитаната бария. / Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1979. Т.15, №11. С.1982-1985.
- 30 Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. Изд-во «Наука»,1968.
- 31 Дж. Уайтсайдс, Д. Эйглер, Р. Андерс и др. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./ Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. — М.: Мир, 2002. — 292 с.
- 32 Сафонцев С.А. Кредитно-модульная рейтинговая технология. [текст] методическое пособие/ - Ростов-на-Дону : ЮФУ, 2008. - 18 с.

