

Пористая керамика системы ниобата калия натрия

Д.В. Мамаев, О.В. Малышкина, А.И. Иванова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

Olga.Malyshkina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.219

Аннотация: В работе для изготовления пористых образцов пьезоэлектрической керамики использовался мелкодисперсный полистирол. Изготовлены образцы керамики ниобата калия натрия с концентрацией пор 10, 20, 25, 30 и 40 объемных процентов. Проведен анализ структуры и исследованы температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости полученных образцов. Установлено, что присутствие полистирола в процессе спекания пьезокерамических образцов играет роль связки, которая испаряясь в процессе высокотемпературной обработки, в тоже время способствует стабилизации диэлектрических свойств керамики – в пористых образцах отсутствуют флуктуации диэлектрической проницаемости в низкочастотной области и увеличивается диапазон частот, в котором значения диэлектрической проницаемости не зависят от частоты. Выявлено, что уже 34 объемных процента пор ухудшают механическую прочность образца. Показано, что применение простой задачи теории протекания не позволяет провести оценку механической прочности пористых образцов в зависимости от концентрации пор.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, пористые материалы, ниобат калия-натрия, диэлектрическая проницаемость, наноструктура, композиты связностью 3-3.

1. Введение

В современном мире твердотельной электроники всё чаще требуются материалы с заданными свойствами, обеспечивающие компактность, надёжность и точную настройку рабочих параметров. Одной из актуальных задач современного материаловедения является поиск не содержащих свинец пьезо- сегнетоэлектрических керамических материалов [1-3]. Одной из возможных альтернатив керамики цирконата-титаната свинца является керамика ниобата нитрия-калия (KNN) [4, 5], к основному преимуществу которой относят сравнительно высокую температуру Кюри, высокий коэффициент электромеханической связи и хорошие сегнетоэлектрические свойства. Керамика KNN имеет широкие возможности модифицирования [6, 7]. Одним из вариантов модификации является создание пористой пьезоэлектрической керамики. Поскольку важной характеристикой пьезоэлектрических преобразователей является коэффициент передачи [8], который тем лучше, чем ближе плотность этого преобразователя к плотности среды – морской воды, то использование в качестве источника ультразвуковых волн для осуществления связи в подводных лодках пористой керамики должно улучшить коэффициент механической связи. Получение пористых пьезоэлектрических материалов является одним из способов решения данного вопроса [9, 10].

2. Постановка задачи

При изготовлении пористой керамики, важно понять, как введение порообразователя влияет на структуру керамики, возможно ли получение распределения пор на наномасштабном уровне, при каком процентном содержании пор образец сохраняет механическую прочность, и, что самое важное для практического применения пористой пьезоэлектрической керамики, зависят ли диэлектрические свойства от процентного содержания пор.

Целью настоящей работы являлось изготовление и исследование диэлектрических свойств керамики ниобата натрия-калия с содержанием 0 (*KNN*), 10 (*KNN10*), 20 (*KNN20*), 25 (*KNN25*), 30 (*KNN30*), 40 (*KNN40*) и 50 (*KNN50*) объемных процентов пор. Была изучена и реализована на практике возможность получения пористой керамики с использованием в качестве порообразователя мелкодисперсного (размер гранул менее 2 мкм) полистирола.

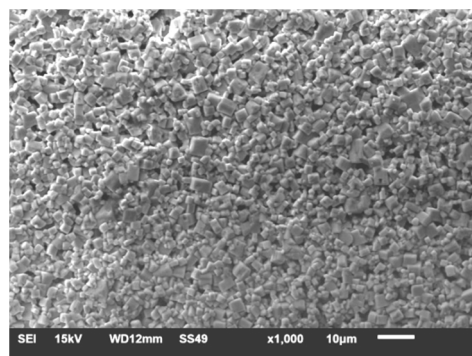
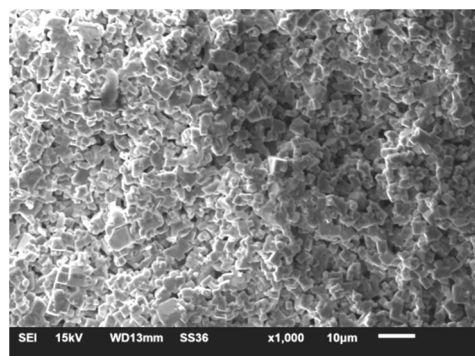
3. Изготовление образцов

Керамика ($K_{0,5}Na_{0,5}$) NbO_3 была изготовлена из карбоната калия, карбоната натрия, оксида ниобия. Твердофазный синтез материалов $KNbO_3$ и $NaNbO_3$ для получения керамики *KNN* осуществлялся отдельно. Синтез производился двумя этапами, для обеспечения максимальной однородности состава. Первый при температуре 650, второй – 700°C. Образцы прессовались в форме таблеток диаметром 10,4 мм и толщиной 1-2 мм под давлением 500 атм. В качестве порообразователя использовался мелкодисперсный (размер гранул менее 2 мкм) полистирол. На стадии получения заготовок для получения объемной доли пор в образцах керамики, был проведен расчет соответствия массовой и объемной долей керамической смеси и полистирола. Заготовки получали из расчета 0, 10, 20, 25, 30, 40 и 50 объемных процентов пор.

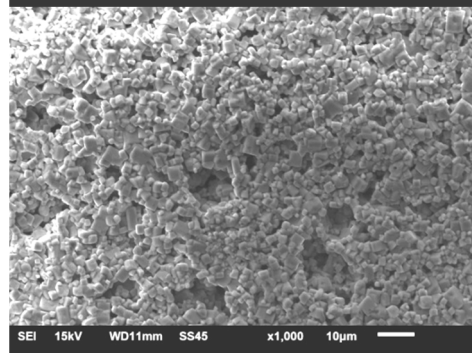
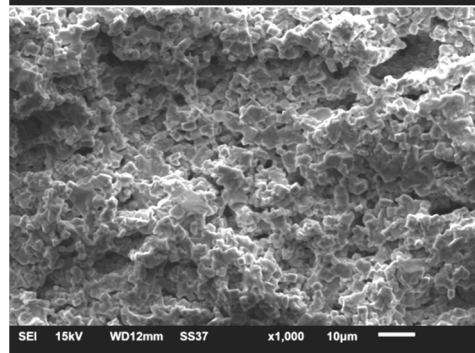
Процесс спекания проводился в два этапа. На первом, при температуре 300 (температура деструкции полистирола) – 350°C, осуществлялось удаление полистирола. Затем заготовки спекались в муфельной печи при температуре 1100°C в течение 4 часов.

4. Структурный анализ

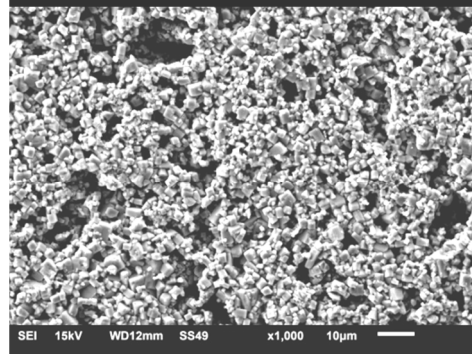
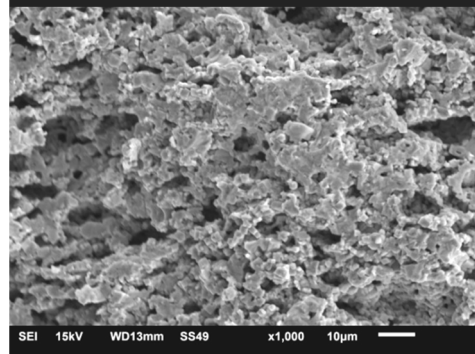
Структура поверхности образцов и боковых сколов (см. рис. 1) исследовалась методом растровой электронной микроскопии (scanning electron microscopy – SEM) с использованием микроскопа JEOL JSM-6610LV (Япония) в режиме вторичных электронов (secondary electron images – SEI) с ускоряющим напряжением 10-14 кВ, рабочим расстоянием 11 мм, током зонда 5 пА.



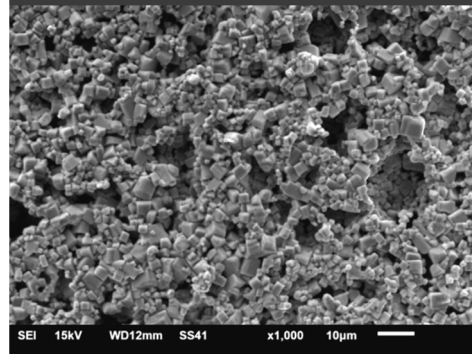
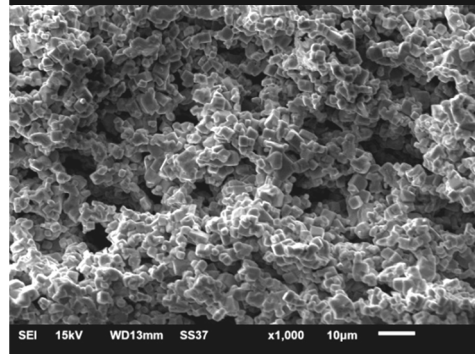
а



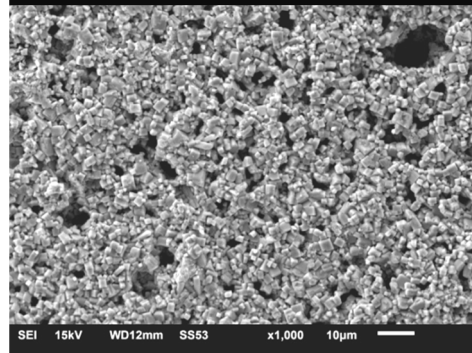
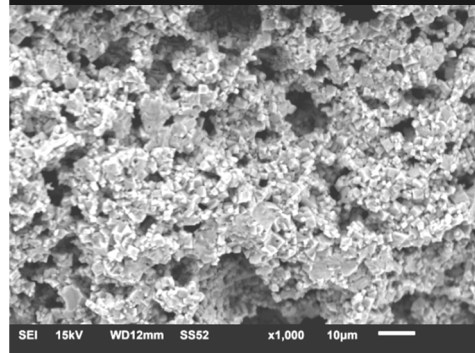
б



в



г



д

Продолжение рис. 1.

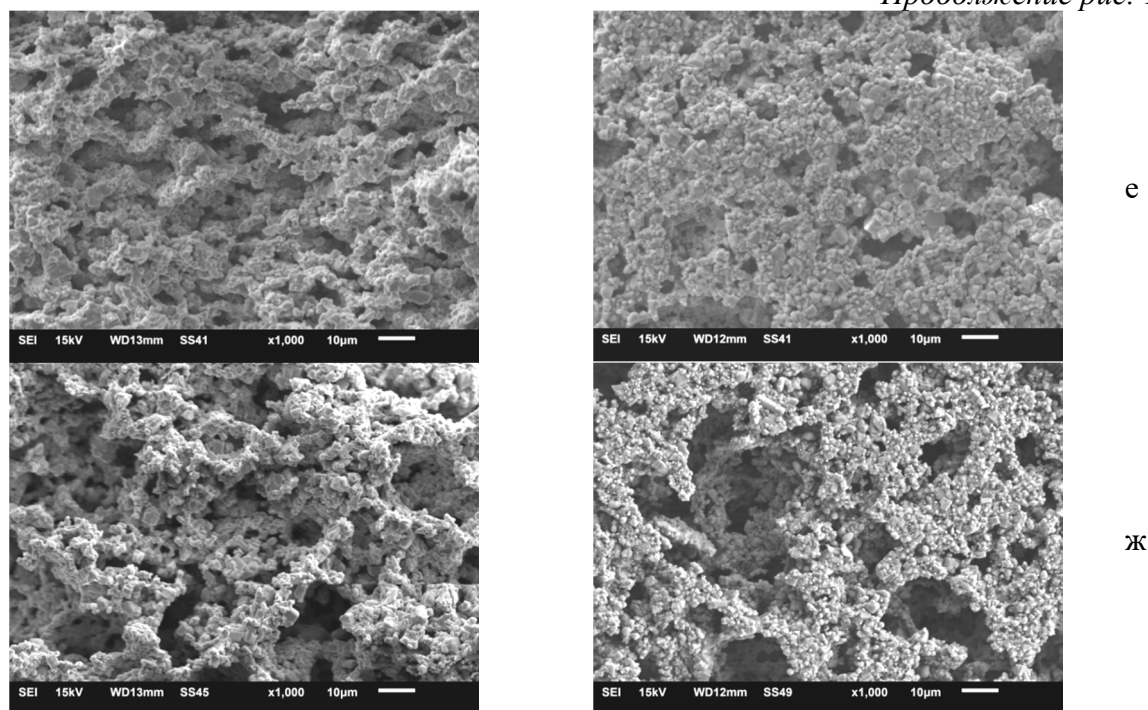


Рис. 1. Изображения поверхности образцов, полученные на растровом электронном микроскопе. Слева – боковой скол, справа – поверхность. а – KNN , б – $KNN10$, в – $KNN20$, г – $KNN25$, д – $KNN30$, е – $KNN40$ и ж – $KNN50$. Масштабная метка – 10 мкм.

Зерна у всех образцов имеют кубическую форму, что согласуется с литературными данными о структуре керамики KNN [11]. Размер зерен не превышает 5 мкм. Для оценки реального процентного содержания пор в полученных образцах, использовался метод капсульной свёрточной искусственной нейронной сети, подробно описанный нами в работе [12]. Результаты представлены в Таблице 1. Как можно видеть, у образцов $KNN10$, $KNN25$ и $KNN40$ имеется расхождение реального и планируемого вхождения пор. Изображения поверхности (рис.1 г, д) подтверждают, что вхождения пор у образцов $KNN25$ и $KNN30$ имеет близкое значение. У всех образцов размер пор в несколько раз превышает размер зерен.

Необходимо отметить, что образец $KNN50$ получился механически не прочным, он расслоился сразу после спекания, поэтому измерения диэлектрических свойств на нем не производились. $KNN40$ можно назвать «условно» прочным, поскольку после температурных измерений он также начал расслаиваться.

В связи с этим представляет интерес попытаться оценить прочность изготовленных образцов в зависимости от процентного содержания пор с использованием математической теории протекания [13]. Применительно к пористым керамическим образцам, процессы протекания (percolation), описываемые в рамках данной теории можно рассматривать как

решёточную задачу узлов и интерпретировать следующим образом: зерна, из которых состоит керамический образец, есть узел некоторой решетки, заполняющей весь объем образца; пора это отсутствие узла.

Таблица 1. Количество пор (в объемных процентах) в спеченных образцах *KNN*.

Планируемое количество пор	без пор	10%	20%	25%	30%	40%	50%
Реальное количество пор	5%	14%	19%	29%	29%	32%	48%

Согласно теории протекания [13], при решении задачи заполнения пространства геометрическими фигурами (в нашем случае это зерна керамики) предел протекания можно приблизительно оценить следующим произведением $f \cdot x$, где f – суть коэффициент заполнения – это объем, занимаемый при заполнении пространства фигурами одного сорта, x – объемная доля данных фигур, при которой возникает протекание. В нашем случае для определения f рассматриваем образец без искусственного введения пор (путем добавления на стадии подготовки заготовки мелкодисперсного полистирола). По сути x – это и есть порог протекания. Автором [13] показано, что в случае объемной (трехмерной) задачи произведение $f \cdot x \approx 0,16 \pm 0,01$, не зависит от геометрических формы объектов и справедливо для условно однородной среды, заполненной двумя различными средами.

Согласно Таблице 1, в образце без искусственного введения пор доля пустот составляет 5%. Следовательно, для оценки порога протекания f принимаем значение $f = 0,95$. В этом случае имеем, что $x = 0,16/f = 0,16/0,95 \approx 0,17$. Данный результат означает, что для существования «пути протекания» от одной поверхности образца к другой, достаточно заполнить пространство образца в отношении: 17 объемных процентов зерен – 83 объемных процентов пор. В тоже время работа с пористыми образцами показала, что даже отношение 68 объемных процентов зерен – 32 объемных процентов пор не обеспечивает достаточной механической прочности образцов. Здесь, по всей видимости, необходимо иметь в виду тот факт, что для формальной «связи» двух поверхностей, определяемой теорией протекания, достаточно одного узла (в нашем случае зерна). Для механической прочности образца их должно быть значительно больше.

5. Диэлектрическая проницаемость

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости проводились с использованием фазочувствительного измерителя иммитанса Вектор-175. Диэлектрические спектры фиксировались в

режиме непрерывного нагрева образца со скоростью не более 1 градуса в минуту. Данная скорость позволяла записывать спектры в диапазоне 1 Гц – 30 МГц за время, не превышающее нагрев образца на один градус. Поскольку измерения проводились в температурном интервале до 500°C, точность в 1 градус является достаточно высокой.

Ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости одинаков для всех образцов (см. рис. 2 и 3). В интервале температур 180-240°C наблюдаются два последовательных максимума, соответствующих, согласно [5], структурным фазовым переходам из ромбоэдрической фазы в орторомбическую, и из орторомбической фазы в тетрагональную. При температурах 410-420°C имеет место сегнетоэлектрический фазовый переход. Необходимо отметить, что значение диэлектрической проницаемости, измеренной на частоте 1 кГц в максимуме тем меньше, чем больше процентное содержание пор (см. рис. 2), а до температуры ~350°C у пористых образцов слабо зависит от концентрации пор и существенно меньше, чем у образца без пор. В тоже время температура максимума от процентного содержания пор не зависит.

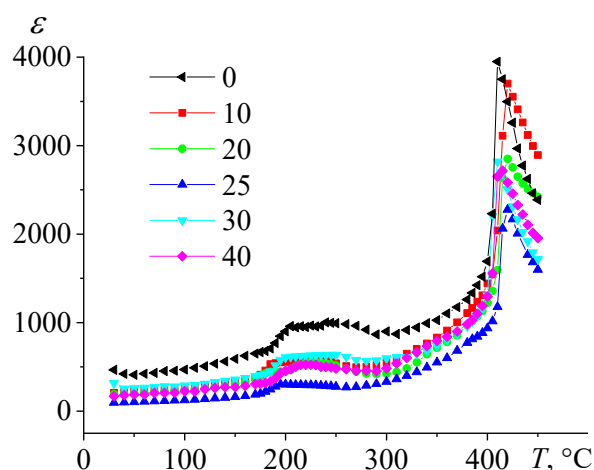


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов *KNN* с различным процентным содержанием пор.

Для всех образцов на низких частотах до 10 Гц наблюдаются флуктуации значений диэлектрической проницаемости, при этом для *KNN*10 такое поведение диэлектрической проницаемости сохраняется до частот порядка 100 Гц, а для *KNN*0 в частотном диапазоне до 1 кГц (см. рис. 4 а). Для *KNN*0 и *KNN*10 в этом частотном диапазоне также имеет место аномально высокие значения диэлектрической проницаемости в отличие от образцов с большим процентным содержанием пор. В то же время, повышенное значение тангенса угла диэлектрических потерь в частотном диапазоне до 1 кГц имеет место у всех исследованных образцов (см. рис. 4 б).

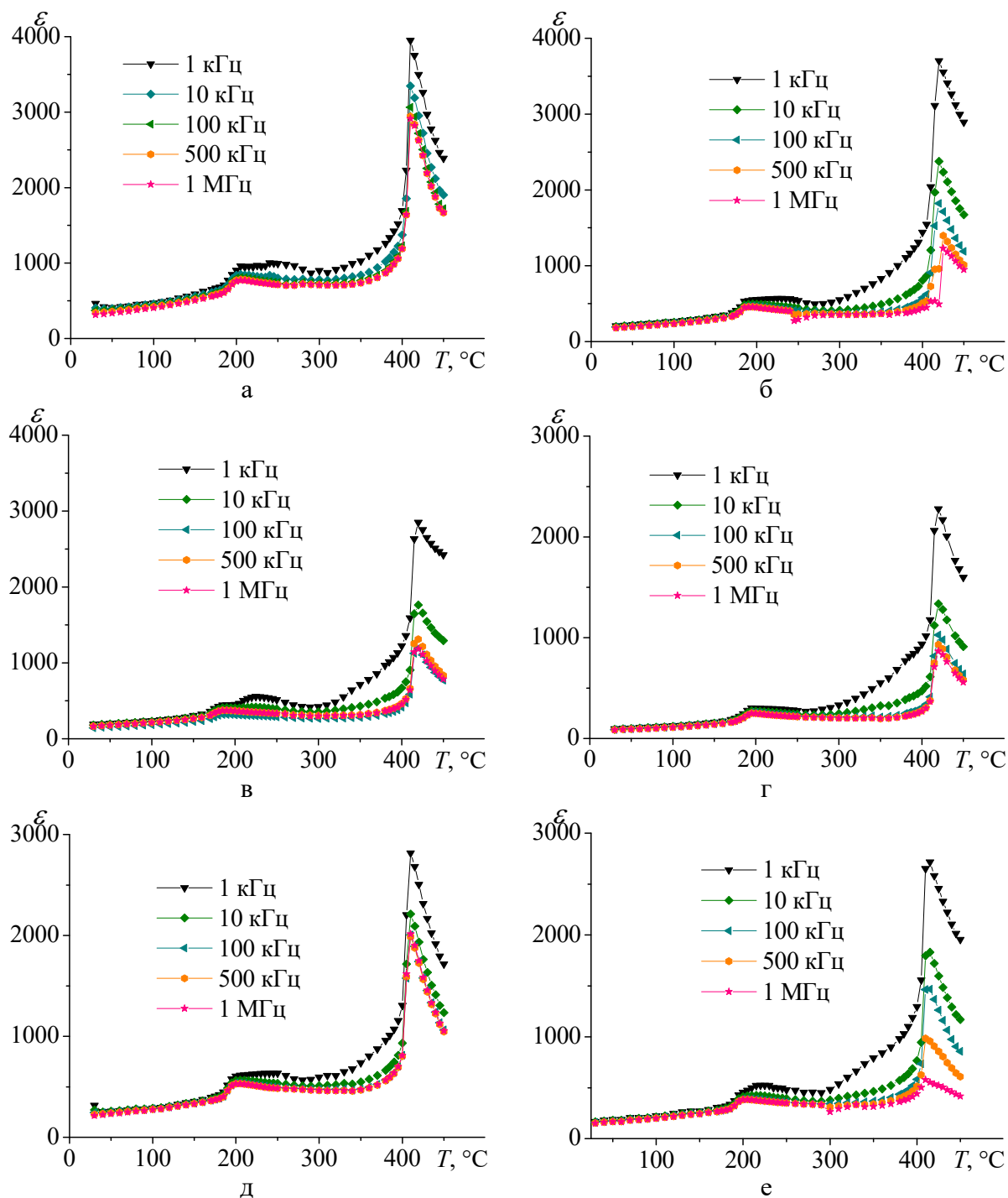


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при различных частотах электрического поля. а – KNN , б – $KNN10$, в – $KNN20$, г – $KNN25$, д – $KNN30$, е – $KNN40$.

Согласно отраслевому стандарту для пьезокерамических материалов, тангенс угла диэлектрических потерь материалов, используемых для изготовления пьезокерамических элементов не должен превышать 0,2. Для изготовленных в настоящей работе образцов данное условие выполняется

в интервале частот 1 кГц – 1 МГц. Поэтому сравнение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, измеренных на различных частотах проводилось для данного частотного диапазона (см. рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что если для образца без пор температурные зависимости диэлектрической проницаемости в данном частотном интервале практически не зависят от частоты электрического поля, то для пористых образцов такая зависимость присутствует.

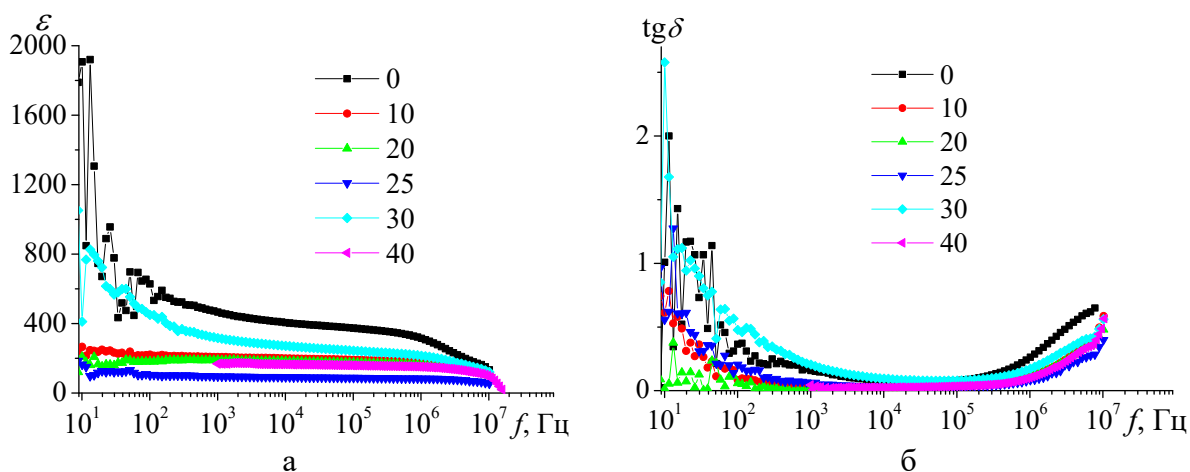


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образцов *KNN* с различным процентным содержанием пор. Температура 25°C.

6. Заключение

Использование в качестве порообразователя мелкодисперсного полистирола позволяет получать пористые пьезокерамические образцы связностью 3–3, обладающие в частотном диапазоне 1 кГц – 1 МГц необходимыми для практического применения диэлектрическими характеристиками. Так, в результате исследований частотных зависимостей диэлектрической проницаемости обнаружено, что наличие пор (присутствие мелкодисперсного полистирола в процессе спекания образцов) стабилизирует диэлектрические свойства в частотном диапазоне от 10 Гц до 1 кГц (см. рис. 4).

Пробная оценка применения математической теории протекания к оценки взаимосвязи механической прочности образцов и процентного содержания пор, выявила не достаточность «классического» подхода по определению порога протекания к определению механической прочности пористых материалов. Для определения критического значения отношения объем пор / объем образца, при котором образец заведомо должен развалиться необходимо ужесточение условия «протекания» (например, введения такого параметра, как количество линий связи двух поверхностей на единицу площади сечения).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Библиографический список:

1. **Резниченко, Л.А.** Бессвинцовые сегнетопъезоэлектрические поликристаллические материалы на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, К.П. Андрияшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2013. – № 11. – С. 30-46.
2. **Znang, Sh.R.** Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? / Sh. Zhang, R. Xia, Th. R. Shrout // *Journal of Electroceramics*. – 2007. – V. 19. – I. 4. – P. 251-257. DOI: 10.1007/s10832-007-9056-z.
3. **Saito, Y.** Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani et al. // *Nature*. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
4. **Shao, T.** Potassium–sodium niobate based lead-free ceramics: novel electrical energy storage materials / T. Shao, H. Du, H. Ma et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2017. – V. 5. – I. 2. – P. 554-563. DOI: 10.1039/c6ta07803f.
5. **Malič, B.** Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics / B. Malič, J. Koruza, J. Hreščak et al. // *Materials*. – 2015. – V. 8. – I. 12. – P. 8117-8146. DOI: 10.3390/ma8125449.
6. **Yang, Z.** A new family of sodium niobate-based dielectrics for electrical energy storage applications / Z. Yang, H. Du, L. Jin et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – V. 39. – I. 9. – P. 2899-2907. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.030.
7. **Su, H.H.** Electric properties of SrTiO₃ modified (Na_{0.48}K_{0.48}Li_{0.04})Nb_{0.89}Ta_{0.05}Sb_{0.06}O₃ lead-free ceramics / H.H. Su, C.S. Hong, C.C. Tsai, S.Y. Chu // *Journal of Solid State Science and Technology*. – 2016. – V. 5. – № 10. – P. N67-N71. DOI: 10.1149/2.0111610jss.
8. **Головнин, В.А.** Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.
9. **Wersing, W.** Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous pzt ceramics / W. Wersing, K. Lubitz, J. Mohaupt // *Ferroelectrics*. – 1986. – V. 68. – I. 1. – P. 77-97. DOI: 10.1080/00150198608238739.
10. **Rybyanets, A.N.** Recent advances in porous piezoceramics applications/ A.N. Rybyanets, D.I. Makarev, N. A. Shvetsova // *Ferroelectrics*. – 2019. – V. 539. – I. 1. – Part II. – P. 101-111 DOI: 10.1080/00150193.2019.1570019
11. **Ahn, C.-W.** Sintering behavior of lead-free (K, Na) NbO₃-based piezoelectric ceramics / C.-W. Ahn, C.-S. Park, C.-H. Choi et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – V. 92. – I. 9. – P. 2033-2038. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03167.x.
12. **Мамаев, Д.В.** Определение процентного содержания пор в пьезоэлектрической керамике по изображениям с РЭМ с помощью КСИНС / Д.В. Мамаев, С.А. Меркурьев, О.В. Малышкина // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 286-293 DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.286.
13. **Эфрос, А.Л.** Физика и геометрия беспорядка. – М.: Наука, 1982. – 176 с.

References:

1. Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Andryushin K.P. Bessvintsovy segnetop'ezoelektricheskie polikristallicheskie materialy na osnove niobatov shchelochnykh metallov: istoriya, tekhnologiya, perspektivy [Lead-free ferroelectric polycrystalline materials based on alkali metal niobates: history, technology, prospects], *Fazovye perekhody, uporyadochennyye sostoyaniya i novyye materialy* [Phase transitions, ordered states and new materials], 2013, no. 11, pp. 30-46. (In Russian).
2. Zhang Sh., Xia R., Shrout Th. R. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?, *Journal of Electroceramics*, 2007, vol. 19, issue 4, pp. 251 -257. DOI: 10.1007/s10832-007-9056-z.
3. Saito Y., Takao H., Tani T. et al Lead-free piezoceramics, *Nature*, 2004, vol. 432, issue 7013, pp. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
4. Shao T., Du H., Ma H. et al Potassium–sodium niobate based lead-free ceramics: novel electrical energy storage materials, *Journal of Materials Chemistry*, 2017, vol. 5, issue 2, pp. 554-563. DOI: 10.1039/c6ta07803f.
5. Malič B., Koruza J., Hreščak J. et al. Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics, *Materials*, 2015, vol. 8, issue 12, pp. 8117-8146. DOI: 10.3390/ma8125449.
6. Yang Z., Du H., Jin L. et al. A new family of sodium niobate-based dielectrics for electrical energy storage applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, vol. 39, issue 9, pp. 2899-2907. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.030.

7. Su H.H., Hong C.S., Tsai C.C., Chu S.Y. Electric properties of SrTiO_3 modified $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.48}\text{Li}_{0.04})\text{Nb}_{0.89}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_3$ lead-free ceramics, *Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, vol. 5, no. 10, pp. N67-N71. DOI: 10.1149/2.0111610jss.
8. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Ped'ko B.B., Malyshkina O.V., Movchikova A.A. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primeneniye p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical application of piezomaterials]. – Moscow, TEKHNOSEFERA Publ., 2013. – 272 p. (In Russian).
9. Wersing W., Lubitz K., Mohaupt J. Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous PZT ceramics. *Ferroelectrics*, 1986, vol. 68, issue 1, pp. 77-97. DOI: 10.1080/00150198608238739.
10. Rybyanets A.N., Makarev D.I., Shvetsova N.A. Recent advances in porous piezoceramics applications. *Ferroelectrics*, 2019, vol. 539, issue 1, part II, pp. 101-111. DOI: 10.1080/00150193.2019.1570019.
11. Ahn C.-W., Park C.-S., Choi C.-H. et al. Sintering behavior of lead-free (K, Na) NbO_3 -based piezoelectric ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, issue. 9, pp. 2033-2038. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03167.x.
12. Mamaev D.V., Merkuryev S.A., Malyshkina O.V. Pore percentage estimation of piezoelectric ceramics using CCANN and image made with SEM, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 286-293. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.286. (In Russian).
13. Efros A.L. *Fizika i geometriya besporyadka* [Physics and Geometry of Disorder]. Moscow, Nauka Publ., 1982. – 176 p. (In Russian).

Original paper

Porous ceramics of sodium potassium niobate system

D.V. Mamaev, O.V. Malyshkina, A.I. Ivanova

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.219

Abstract: In our work, we used the finely dispersed polystyrene to produce porous samples of the piezoelectric ceramics. Samples of the sodium potassium niobate ceramics with pore concentrations of the 10, 20, 25, 30 and 40 volume percent were produced. The structure was analyzed and the temperature and frequency dependences of the dielectric constant of the obtained samples were investigated. It has been established that the presence of polystyrene in the process of sintering piezoceramic samples plays the role of a binder, which evaporates during high-temperature processing. At the same time, the binder contributes to stabilization of the dielectric properties of the ceramics. In the porous samples, there are no fluctuations of the permittivity in the low-frequency region, and the frequency range in which the permittivity values are independent of the frequency increases. It was found that already 34 volume percent of the pores worsen the mechanical strength of the sample. It is shown that the use of a simple problem of percolation theory does not allow assessing the mechanical strength of porous samples depending on the pore concentration.

Keywords: *piezoelectric ceramics, porous materials, potassium sodium niobate, permittivity, nanostructure, 3-3 composites.*

Мамаев Данила Владимирович – аспирант 4 года обучения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Малышкина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры компьютерной безопасности и математических методов управления ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Danila V. Mamaev – 4th year postgraduate student, Tver State University.

Olga V. Malyshkina – Dr. Sc., Professor, Full Professor, Department of Computer Security and Mathematical Control Methods, Tver State University

Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physic Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 17.09.2024; принята/accepted 18.09.2024.