

УДК 546.831+541.4

В.М. Погибко, И.Л. Сидак

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ОКСАЛАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, г. Донецк

На основании закономерностей термодеструкции оксалатных прекурсоров оксидных систем семейства перовскита в неизотермических условиях разработана формально – кинетическая математическая модель образования перовскитовой фазы. На основании анализа уравнения теплопередачи в условиях скоростного нагрева разработана методика синтеза перовскита. На примере оксалатного прекурсора цирконата бария показано, что по низкотемпературным ветвям процесса при температуре 870°C и скорости нагрева 180°C/мин образуется однофазный BaZrO₃ со средним размером наночастиц 35 нм.

Введение

С уменьшением структурных элементов керамики до наномасштабного уровня проявляются эффекты, радикально изменяющие свойства этих материалов, сохраняя их основной химический и фазовый состав [1,2]. Наноструктурные материалы обладают целым рядом уникальных свойств, которые зависят от размеров и дисперсии наномасштабных элементов, структуры и свойств границ, разделяющих их [3]. У них выше твёрдость, модуль Юнга, модуль сдвига, диэлектрическая проницаемость, скорость распространения продольных и поперечных акустических волн и т.д. [4].

Для создания пьезокерамики с однородной наноструктурой необходимо изучить закономерности синтеза нанодispersных порошков. Одним из наиболее перспективных методов синтеза нанодispersных порошков пьезоматериалов является оксалатный способ. Он позволяет получать не только простые перовскиты [5–7], но и сложные системы типа A₁A₂(B₁B₂)O₃, что особенно важно при синтезе твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) [8] или его бессвинцовых аналогов [9].

Цель исследования – создание математической модели процесса образования перовскита

в продуктах термического разложения оксалатного прекурсора в зависимости от скорости нагрева материала и определение оптимальных условий синтеза нанопорошка с минимальным размером частиц.

Экспериментальная часть

Для уточнения схемы термического распада были синтезированы промежуточные продукты термодеструкции: Ba[ZrO(C₂O₄)CO₃], ZrOCO₃, продукты соосаждения BaCO₃–ZrOCO₃; BaCO₃–ZrO₂ и исследован процесс их термического разложения [10].

Необходимо заметить, что в литературе [11,12] описаны методы химического синтеза карбонатов циркония ZrOCO₃ и Zr₂O₃CO₃, а об образовании полицирконилкарбонатов с общей формулой Zr_nO_{2n-1}CO₃, свидетельствуют характерные S-образные перегибы на термогравиметрических кривых термического разложения цирконилоксалата и его аналога – титанилоксалата [7].

Методами термогравиметрического, рентгенофазового (РФА), рентгенофлуоресцентного и химического анализов и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) была определена схема термического распада оксалатного прекурсора рис. 1.

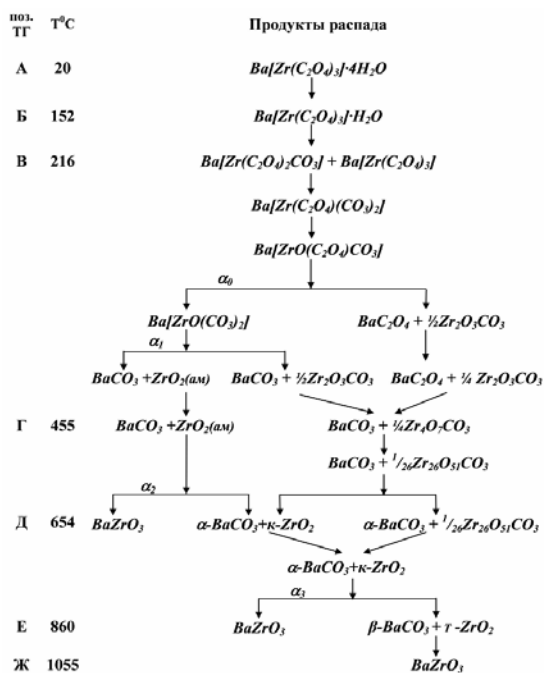


Рис. 1. Схема термического распада цирконилтриоксалата бария тетрагидрата $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$

В результате исследований [13–15] было установлено, что при термодеструкции оксалатных прекурсоров происходит фазовая сегрегация $AlCO_3$ и VO_2 и образование их твердых растворов [16]. Образование перовскитовой фазы в продуктах разложения происходит по нескольким параллельным ветвям, сопряженных с фазовыми переходами нанодисперсного диоксида VO_2 [5–7,10], а ее количество зависит от скорости нагрева образца.

По данным РФА (оценка областей когерентного рассеивания) средний размер частиц перовскита, образующегося по низкотемпературным ветвям синтеза при $660^\circ C$, находится в пределах 5–10 нм, при $860^\circ C$ он составляет в плоскости [111] 47 нм, в плоскости [200] 43 нм. При нагреве образцов до $T=1150^\circ C$ средний размер

частиц составляет в плоскости [111] 204 нм и в плоскости [200] – 207 нм. Сопоставление размеров кристаллов в разных кристаллографических плоскостях указывает на изометрическую кубическую структуру частиц перовскита. Результаты РФА были подтверждены данными ПЭМ.

Из приведенной на рис. 1 схемы видно, что образование перовскитовой фазы происходит по нескольким параллельным ветвям, среди которых можно выделить две низкотемпературные, с образованием перовскита с мольной долей X_1 и X_{HT} (т. Д и Е, рис. 1), и одну высокотемпературную – X_{BT} (т. Ж, рис. 1).

В результате экспериментальных исследований было установлено, что количество перовскитовой фазы, образующейся по различным ветвям, зависит от скорости нагрева образцов. С увеличением скорости нагрева количество перовскита, образующегося по низкотемпературным ветвям, возрастает [10], табл. 1 и 2.

Можно ли найти условия, при которых весь перовскит образуется по низкотемпературным ветвям в нанодисперсном состоянии?

Рассмотрим схему термического распада прекурсора (рис.1). Степень превращения $Ba[Zr(C_2O_4)_2] \rightarrow \alpha-BaCO_3 + ZrO_2(аморф)$, интервал В–Г, равна:

$$\alpha_1 = 1 - X_{\Gamma(AlCO_3 + 1/26B_{26}O_{51}CO_3)} \quad (1)$$

Степень образования перовскита по первой низкотемпературной ветви синтеза $\alpha-BaCO_3 + ZrO_2(аморф.) \rightarrow BaZrO_3$, интервал Г–Д, пропорционален мольной доли образующегося перовскита:

$$\alpha_2 = \alpha_{p(1)} = X_{p(1)} / \alpha_1 \quad (2)$$

Степень кристаллизации $ZrO_2(аморф.) \rightarrow \kappa-ZrO_2$ равна:

Таблица 1

Состав продуктов термодеструкции

Точка ТГ кривой	Состав продуктов термодеструкции
Г	$X_1(\alpha-BaCO_3 + ZrO_2(аморф.)) + X_2(\alpha-BaCO_3 + 1/4Zr_4O_7CO_3)$
Д	$X_3BaZrO_3 + X_4(\alpha-BaCO_3 + \kappa-ZrO_2) + X_5(\alpha-BaCO_3 + 1/26Zr_{26}O_{51}CO_3)$
Е	$X_6BaZrO_3 + X_7(\alpha-BaCO_3 + \tau-ZrO_2)$

Таблица 2

Состав продуктов термодеструкции в зависимости от скорости нагрева

$\beta, ^\circ C/мин$	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
5	0,422	0,578	0,228	0,380	0,392	0,709	0,291
10	0,524	0,476	0,321	0,409	0,270	0,741	0,259
15	0,649	0,351	0,412	0,427	0,161	0,761	0,239
20	0,820	0,180	0,498	0,437	0,065	0,780	0,220

$$\alpha_{c(i)} = X_{c(i)} / \alpha_1,$$

где $X_{p(i)}$, $\alpha_{p(i)}$, – мольная доля образовавшегося перовскита и соответствующая ей степень превращения, $X_{c(i)}$, $\alpha_{c(i)}$, – мольная доля образовавшегося диоксида ZrO_2 , претерпевшего фазовое превращение по i – ветви механизма распада прекурсора и соответствующая ей степень превращения.

Степень образования перовскита по второй низкотемпературной ветви – интервал Д–Е рис. 1, по реакции $\alpha\text{-BaCO}_3 + \kappa\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{BaZrO}_3$ равна:

$$\alpha_3 = \alpha_{p(2)} = (X_{p(2)} - X_{p(1)}) / (1 - X_{p(1)}). \quad (3)$$

Степень превращения в результате фазового превращения $\kappa\text{-ZrO}_2 \rightarrow \gamma\text{-ZrO}_2$:

$$\alpha_{c(2)} = X_{c(2)} / (1 - X_{p(1)}). \quad (4)$$

Количество цирконата бария, образующегося по третьей – высокотемпературной ветви, по реакции $\beta\text{-BaCO}_3 + \tau\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{BaZrO}_3$ – интервал Д–Е рис.1, зависит от кинетики первой и второй ветвей синтеза перовскита.

Наиболее общее уравнение кинетики неизотермического разложения твердого вещества имеет вид [17]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} (1-\alpha)^n, \quad (5)$$

где α – доля прореагировавшего вещества, β – скорость нагрева, A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, n – кажущийся порядок реакции.

Разделив переменные и проинтегрировав уравнение (5), получим:

$$\frac{\beta}{A} \int_0^1 (1-\alpha)^{-n} d\alpha = \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT.$$

Интеграл правой части равен:

$$I = Te^{-E/RT} - \frac{E}{R} \ln T + \frac{E}{R} \left\{ \sum_{n=1}^N (-1)^n \frac{1}{n \cdot n!} \left(\frac{E}{RT} \right)^n \right\} \Bigg|_{T_0}^T.$$

Поскольку рассматриваемые параллельные реакции протекают в узких интервалах температур при одних и тех же условиях, можно предположить, что значения интегралов I изменяются незначительно. Тогда решением уравнения (5) будет выражение:

$$\alpha = 1 - \left[(1-n) \frac{A'}{\beta} \right]^{1/(1-n)}.$$

Обозначив $A' = A I$, $A = [(1-n)A']^{1/(1-n)}$, $n = -\frac{1}{1-n}$, получим:

$$\alpha = 1 - A\beta^n.$$

В соответствии с принципом независимости протекания параллельных химических реакций [18] и основным законом кинетики для неизотермических процессов для реакций синтеза и кристаллизации, кинетика процесса может быть формализована уравнениями вида (5):

$$\begin{cases} \frac{d\alpha_{(i)}}{dT} = \frac{A_i}{\beta} e^{-E_i/RT} (1-\alpha_{(i)})^{n_i} = \frac{d\alpha_{p(i)}}{dT} + \frac{d\alpha_{c(i)}}{dT} \\ \frac{d\alpha_{p(i)}}{dT} = \frac{A_{p(i)}}{\beta} e^{-E_{p(i)}/RT} (1-\alpha_{(i)})^{n_{p(i)}} \\ \frac{d\alpha_{c(i)}}{dT} = \frac{A_{c(i)}}{\beta} e^{-E_{c(i)}/RT} (1-\alpha_{(i)})^{n_{c(i)}} \end{cases} \quad (6)$$

Первое дифференциальное уравнение описывает кинетику превращения исходного вещества по обеим реакциям.

Используя предыдущие выводы уравнений, получим решение дифференциального уравнения для доли прореагировавших аморфных BaCO_3 и ZrO_2 , интервал Г–Д, рис. 1:

$$\alpha_{(i)} = 1 - A_i \beta^{n_i^*} \text{ и } A_{p(i)}^* = A'_{p(i)} I$$

Подставив полученное выражение в дифференциальные уравнения скорости синтеза перовскита и кристаллизации диоксида, получим:

$$\begin{aligned} \alpha_{p(i)} &= A_{p(i)}^* \beta^{n_{p(i)}^*}, \\ \alpha_{c(i)} &= A_{c(i)}^* \beta^{n_{c(i)}^*} \end{aligned}$$

Механизм синтеза перовскита, кристаллизации и фазовых переходов ZrO_2 по второй – низкотемпературной и третьей – высокотемпературной ветви процесса подобен механизмам, протекающим по первой низкотемпературной ветви.

Таким образом, решением дифференциальной системы уравнений (6) является выражение:

$$\alpha_{p(i)} = A_{p(i)}^* \beta^{n_{p(i)}^*} - A_{c(i)}^* \beta^{n_{c(i)}^*}. \quad (7)$$

Искомое выражение содержит четыре не-

известных, поэтому для решения обратной кинетической задачи необходимы четыре уравнения, которые можно получить из экспериментальных данных для четырех скоростей нагрева образцов исходного прекурсора. Для упрощения записи кинетического уравнения представим выражение (7) в виде:

$$\alpha_j = A\beta_j^n - B\beta_j^m,$$

где все значения переменных относятся к одной, конкретной ветви синтеза перовскита, а индекс j – к заданной скорости нагрева. Тогда:

$$\begin{cases} \alpha_1 = A\beta_1^n - B\beta_1^m \\ \alpha_2 = A\beta_2^n - B\beta_2^m \\ \alpha_3 = A\beta_3^n - B\beta_3^m \\ \alpha_4 = A\beta_4^n - B\beta_4^m \end{cases} \quad (8)$$

Систему уравнений (8), в результате преобразований можно свести к системе двух уравнений с двумя неизвестными. Для этого преобразуем первое уравнение системы уравнений (8) относительно A :

$$A = \frac{\alpha_1 - B\beta_1^m}{\beta_1^n}. \quad (9)$$

Подставим полученное выражение во второе уравнение системы (8) и преобразовав его относительно B , получим:

$$B = \frac{\alpha_1 \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^n - \alpha_2}{\beta_1^m \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^n + \beta_2^m}. \quad (10)$$

Тогда для третьего и четвертого уравнения системы, получим:

$$\begin{cases} \alpha_3 = \alpha_1 \left(\frac{\beta_3}{\beta_1} \right)^n - \left[\alpha_1 \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^n - \alpha_2 \right] \frac{\beta_1^m \left(\frac{\beta_3}{\beta_1} \right)^n + \beta_3^m}{\beta_1^m \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^n + \beta_2^m} \\ \alpha_4 = \alpha_1 \left(\frac{\beta_4}{\beta_1} \right)^n - \left[\alpha_1 \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^n - \alpha_2 \right] \frac{\beta_1^m \left(\frac{\beta_4}{\beta_1} \right)^n + \beta_4^m}{\beta_1^m \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^n + \beta_2^m} \end{cases} \quad (11)$$

Решение системы трансцендентных уравнений (18) будем искать численным методом, при условии, что все значения α_j и β_j известны. В окончательном виде зависимость долей перовскита, образовавшегося по различным ветвям процесса, от скорости нагрева, описывается системой:

$$\begin{cases} \alpha_{p(1)} = A_1\beta^{n_1} - B_1\beta^{m_1} \\ \alpha_{p(2)} = A_2\beta^{n_2} - B_2\beta^{m_2} \\ \alpha_{p(3)} = 1 - \alpha_{p(1)} - \alpha_{p(2)} \end{cases}.$$

Критическую скорость нагрева прекурсора, при которой весь перовскит образуется по низкотемпературным ветвям процесса, найдем из равенства:

$$1 = \alpha_{p(1)} + \alpha_{p(2)} = A_1\beta^{n_1} - B_1\beta^{m_1} + A_2\beta^{n_2} - B_2\beta^{m_2}.$$

В соответствии со схемой термического распада оксалатного прекурсора (рис. 1) выход перовскита в мольных долях по первой, второй, общей низкотемпературной и высокотемпературной стадиям синтеза можно определить из уравнений:

$$\begin{aligned} X_1 &= \alpha_1\alpha_2 \\ X_2 &= \alpha_3(1 - X_1) = \alpha_3 - \alpha_1\alpha_2\alpha_3 \\ X_{HT} &= X_1 + X_2 = \alpha_3 + \alpha_1\alpha_2 - \alpha_1\alpha_2\alpha_3. \\ X_{BT} &= 1 - X_{HT} \end{aligned}$$

Для определения зависимости выхода перовскита $BaZrO_3$ от скорости нагрева достаточно данных о составах продуктов распада только для точек Г, Д и Е ТГ – кривых. Найдем значения степеней превращения по уравнениям (1–4) и определим значения коэффициентов уравнений (9–11) в программной среде Mathcad 14. Результаты расчета представлены в табл. 3, где α_1 – степень образования аморфного ZrO_2 , α_2 и α_3 – степень образования перовскита по первой и второй низкотемпературной ветви процесса соответственно. Графическая интерпретация результатов расчетов приведена на рис. 2.

Анализ результатов расчетов (рис. 2,а, кривая α_1) показал, что при скорости нагрева прекурсора $\beta > 24^\circ\text{C}/\text{мин}$ в продуктах термолитиза будет присутствовать только α - $BaCO_3$ и аморфный ZrO_2 (при $T=469^\circ\text{C}$ точка Г).

При скорости нагрева $103^\circ\text{C}/\text{мин}$ степень образования перовскита по второй низкотемпературной ветви процесса становится равной нулю (рис. 2,а, кривая α_3). При скорости нагрева $\beta > 177^\circ\text{C}/\text{мин}$ при $T \approx 850^\circ\text{C}$ весь перовскит образуется только по обеим низкотемпературным ветвям.

Таблица 3

Значения степеней превращения и коэффициентов уравнений кинетической модели по отдельным ветвям синтеза перовскита

$\beta, ^\circ\text{C}/\text{с}$	α_1	α_2	α_3
0,08333...	0,608	0,375	0,6231
0,16666...	0,730	0,4397	0,6186
0,25	0,839	0,4911	0,5935
0,33333...	0,935	0,5326	0,5618
A_i	1,4480	$1,67 \cdot 10^{-4}$	1,8693
B_i	0,0272	0,7305	-1,5895
n_i	0,4545	-1,9173	0,2347
m_i	-0,6587	0,2899	0,5355

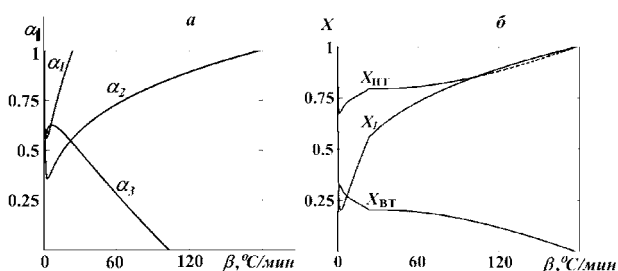


Рис. 2. Зависимости степеней превращения α_i (а) и мольной доли перовскита X_i (б) в реакционной системе от скорости нагрева β по различным ветвям процесса синтеза BaZrO_3

Поскольку найденная скорость нагрева образца $\beta=177^\circ\text{C}/\text{мин}$, находится далеко за пределами факторного пространства эксперимента, $5 < \beta < 20^\circ\text{C}/\text{мин}$, то для проверки адекватности полученной математической модели необходимо было разработать способ, позволяющий реализовать расчетную скорость нагрева материала.

Известно, что для пластины решение уравнения теплопроводности имеет вид [19]:

$$\frac{T_{(x,t)} - T_c}{T_0 - T_c} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n} (-1)^{n+1} \cos \mu_n \frac{x}{R} \exp(-\mu_n^2 Fo), \quad (12)$$

где $T_{(x,t)}$ – температура в точке x , отсчитанной от плоскости симметрии в сторону поверхности пластины; T_c – температура поверхности; T_0 – начальная температура; R – полутолщина пластины (или, что тоже самое, толщина слоя продукта); m_n – корни характеристического уравнения, Fo – критерий Фурье:

$$\mu_n = (2n-1) \frac{\pi}{2}, \quad Fo = \frac{a\tau}{R^2},$$

где a – коэффициент температуропроводности; c – удельная теплоемкость; ρ – плотность; λ – коэффициент теплопроводности материала.

Пренебрегая членами высших порядков уравнения (12), получим:

$$R = \sqrt{\frac{(T_c - T_R) \pi^2 \lambda}{4c\rho\beta_R}}. \quad (13)$$

Анализ кинетических кривых показывает, что при $\beta > 103^\circ\text{C}/\text{мин}$ степень образования перовскита по второй низкотемпературной ветви $\alpha_3=0$. Следовательно в интервале температур $655-860^\circ\text{C}$ при скоростях нагрева $103-180^\circ\text{C}/\text{мин}$ перовскит преимущественно образуется по первой низкотемпературной ветви, а при $\beta > 180^\circ\text{C}/\text{мин}$ $\alpha_2=1$.

Значения параметров $\rho=3110 \text{ кг}/\text{м}^3$; $\lambda=0,2 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$; $c=240 \text{ Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$; $\beta_R=3^\circ\text{C}/\text{с}$, $T_c=870^\circ\text{C}$, $T_R=750^\circ\text{C}$ определены при остаточной пористости $\phi=0,5$ уплотненного слоя прекурсора BaZrO_3 , предварительно прокаленного при 370°C .

Из уравнения (13) следует, что толщина слоя материала должна быть $R \approx 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Для лабораторного алундового тигля с габаритами: $d=50 \text{ мм}$, $h=30 \text{ мм}$, $\delta=4 \text{ мм}$ масса предварительно прокаленного прекурсора, при $T=370^\circ\text{C}$ и $\beta > 15^\circ\text{C}/\text{мин}$ равна (в граммах):

$$G = 250\pi\rho \cdot d^2 R$$

Подставив численные значения, найдем, что $G_{\text{пр}}=46,7 \approx 50 \text{ г}$.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исходный прекурсор массой 50 г загружали в алундовый тигель, помещали в холодную печь и нагревали до $T=370^\circ\text{C}$ со скоростью $\beta \approx 15^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении заданной температуры образец выдерживали в течении 45 мин . Тигель с образцом извлекали из печи и помещали в печь, нагретую на 20°C выше расчетной температуры, например для BaZrO_3 до $T=870^\circ\text{C}$. В горячей печи образец выдерживали в течении 30 мин , после чего отключали нагрев и образец охлаждали в печи естественным образом.

Выдержка в горячей печи необходима для фазовой гомогенизации образовавшегося перовскита.

По данным ПЭМ средний размер образовавшихся наночастиц BaZrO_3 при высокоскоростном нагреве составляет $d_{\text{ср}}=35 \text{ нм}$, рис. 3,а, при спекании в обычном режиме – составляет $d_{\text{ср}} \approx 200 \text{ нм}$, рис. 3,б.

Для уточнения параметров математической модели необходимы дополнительные данные о морфологии и фазовом составе нанопорошков, полученных при скоростях нагрева в интервале $100-180^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Аналогичные исследования были проведе-

ны для процессов термодеструкции оксалатных прекурсоров BaTiO_3 , PbTiO_3 и PbZrO_3 [20,21].

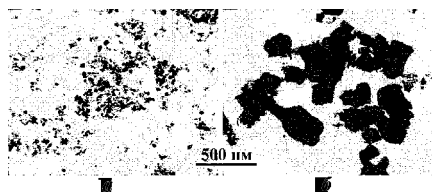


Рис. 3. Морфология однофазных порошков BaZrO_3 , полученных из оксалатного прекурсора: а – в горячей печи при $T=870^\circ\text{C}$ и $\beta=180^\circ\text{C}/\text{мин}$, б – при нагреве образцов в обычном режиме от 20 до $T=1150^\circ\text{C}$ при $\beta=10^\circ\text{C}/\text{мин}$

Выводы

1. На основании уравнения кинетики неизоэтермического разложения твердого вещества разработана формально-кинетическая математическая модель синтеза перовскитов ABO_3 в продуктах разложения оксалатных прекурсоров.

2. На основании анализа уравнения теплопередачи разработана методика синтеза нанопорошков оксидов семейства перовскита при высоко скоростном нагреве материала.

3. Экспериментально подтверждены результаты расчетов и показано, что при найденной скорости нагрева $\beta \approx 180^\circ\text{C}/\text{мин}$ и температуре $T=870^\circ\text{C}$ весь перовскит образуется по низкотемпературным ветвям синтеза в нанодисперсном варианте. Средний размер наночастиц BaZrO_3 $d_{\text{cp}}=35$ нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phase transitions in nano-crystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering / Deng X., Wang X., Wen H., et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – Vol.89. – № 3. – P.1059-1064.
2. Глінчук М.Д., Єлісеєва Є.А., Морозовська Г.М. Розмірні ефекти в сегнетоелектричних наноматеріалах // Укр. фіз. журн. Огляди. – 2009. – Т.5. – № 1. – С.34-60.
3. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. – Санкт-Петербург: Янус, 2000.– 178 с.
4. Гусев А.И. Нано- материалы, структуры, технологии. – М.: Физмат, 2005. – 410 с.
5. Погибко В.М., Приседский В.В. Механизм термической деструкции титанилоксалата стронция // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічні технології. Донецьк: ДонНТУ. – 2008. – Вып.137. – № 11. – С.40-47.
6. Погибко В.М., Приседский В.В., Сидак И.Л. Исследование механизмов термического распада оксалатного прекурсора титаната бария // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 1. – С.110-115.
7. Механизм термического разложения титанилоксалата / В.М. Погибко, В.В. Приседский, И.Л. Сидак,

В.Г. Верещак // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічні технології. Донецьк: ДонНТУ. – 2010. – Вып.162. – № 14. – С.48-52.

8. An x-ray and gravimetry study of thermal synthesis of pzt solid solution from oxalate precursor / Prisedsky V.V., Pogibko V.M., Kisel N.G. et. al. // Вісник Донецького Національного Університету, Сер. А: Природничі науки. – 2013. – № 1 – С.77-83.

9. Патент на корисну модель UA 59958, C04B 35/495(2006.01), H01L 41/187(2006.01), H01L 41/24(2006.01). Спосіб отримання діелектричного матеріалу / Погібко В.М., Гусакова Л.Г., Сідак І.Л., Дорофіїєва В.В. (Україна). – Опубл. 10.06.2011, Бюл. № 11. – 4 с.

10. Приседский В.В., Погибко В.М. Синтез цирконата бария из оксалатного прекурсора // Вісник Донецького Національного Університету, Сер.А: Природничі науки. – 2011. – № 1 – С.101-107.

11. Блюменталь У.Б. Химия циркония. – М.: Иностран. лит-ра, 1962. – 342 с.

12. Лимарь Т.Ф., Шацкая К.П. Карбонатные соединения циркония // Журн. неорг. химии. – 1963 – Т.VIII. – Вып.11. – С.2483-2489.

13. Gallagher P.K., Thomason J. Thermal analysis some barium and strontium titanate oxalates // J. Amer. Ceram. Soc. – 1965. – Vol. 48. – № 12. – P.644-647.

14. К вопросу о термическом разложении титанилоксалата бария. / Т.Н. Егорова, Е.В. Курилина, В.Г. Прохвятилов, Е.И. Гиндина // Электрон. техника. Сер. 8. Радиодетали. – 1969. – Вып. 1(14). – С.63-65.

15. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. IV. Электронно-микроскопическое исследование эволюции морфологии порошков титаната бария / А.В. Рагуля, О.О. Василькив, В.В. Скороход, Н.В. Даниленко // Порошковая металлургия. – 1998. – № 3/4. – С.12-20.

16. Barium titanate via thermal decomposition of Ba,Ti-precursor complexes: The nature of the intermediate phases / Ischenko V., Pippel E., Kiferstein R. et al. // Solid State Sciences. – 2007. – Vol.9. – P.21-26.

17. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

18. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1982. – 688 с.

19. Лыков А.В. Теплообмен. Справочник. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.

20. Погибко В.М., Приседский В.В., Удодов И.А. Кинетическая модель твердофазного синтеза нанодисперсных BaTiO_3 , PbTiO_3 , BaZrO_3 и PbZrO_3 в продуктах разложения оксалатных прекурсоров // Наноструктурные материалы: Беларусь–Россия–Украина: Тезисы III междунар. конф. – С. Питербург. – 2012. – С.104.

21. Погибко В.М., Приседский В.В., Сидак И.Л. Кинетика твердофазного синтеза нанодисперсных BaTiO_3 , PbTiO_3 , BaZrO_3 и PbZrO_3 из оксалатных прекурсоров // Хімічна термодинаміка і кінетика: Збірка доповідей II Міжнар. наукової конф. – Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ». – 2012. – С.100-102.

Поступила в редакцию 7.05.2014

MATHEMATICAL MODEL OF THE NANODISPERSED PIEZOMATERIAL SYNTHESIS FROM OXALATE PRECURSORS

V.M. Pogibko, I.L. Sidak

«Reactivelectron» Scientific and Technological Center of the Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine

It is necessary to develop a nanopowder production method for the nanostructural ceramics. One from the most prospective methods is the oxalate precursor thermal decomposition under anisothermic conditions with the high-speed heating. A formal kinetic model of the perovskite synthesis has been developed on the basis of analysis of the experimental results on BaZrO₃ oxalate precursor thermodestruction. The methods of the synthesis of perovskite family oxides nanopowders have been developed on the basis of discovered regularities of the perovskite phase formation in products of the thermal decomposition of oxalate precursors. The analysis of heat transfer equations under high-speed heat conditions was performed. It was shown that a single-phase BaZrO₃ with a nanopowder mid-size of 35 nm is formed by a low-temperature branch of the process at a temperature of 870°C and a heat speed of 180°C/min.

Keywords: oxalate precursor, thermodestruction, heating speed, nanopowder, mathematical model.

References

1. Deng X., Wang X., Wen H. Phase transitions in nanocrystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006, vol. 89, no. 3, pp.1059-1064.
2. Glinchuk M.D., Yeliseieva Y.A., Morozovska G.M. Rozmirni efekty v segnetoelektrychnykh materialakh [Size effects in ferroelectric materials]. *Ukr. Fiz. zhurn. Oglady* [Ukr. Phys. J. Rev.], 2009, vol. 5, no. 1, pp. 34-60. (in Ukrainian).
3. Gutkin M.Y., Ovidko I.A., *Defekty i mekhanizmy plastichnosti v nanostrukturnykh i nekristallicheskykh materialakh* [Defects and plasticity mechanisms in nanostructural and noncrystalline materials]. Yanus, St. Petersburg, 2000. 178 p. (in Russian).
4. Gusev A.I., *Nano-materialy, struktury, tekhnologii* [Nano-materials, structures, technologies]. Fizmat, Moscow, 2005. 410 p. (in Russian).
5. Pogibko V.M., Prisedsky V.V. Mekhanizm termicheskoi destruktzii tetaniloksalata strontsiia [Mechanism of the strontium titanyl oxalate thermal destruction]. *Naukovi pratsi Donetskogo natsionalnogo tekhnichnogo universytetu. Seriya: Khimiia i khimichni tekhnologii* [Scientific works of the Donetsk National Technical University. Series: Chemistry and chemical engineering], 2008, vol. 137, no. 11, pp. 40-47. (in Russian).
6. Pogibko V.M., Prisedsky V.V., Sidak I.L. Issledovanie mekhanizmov termicheskogo raspada oksalatnogo prekursora titanata bariya [Research of mechanisms of the barium titanate oxalate precursor thermal decomposition]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2010, no. 1, pp.110-115. (in Russian).
7. Pogibko V.M., Prisedsky V.V., Sidak I.L., Vereshchak V.G. Mekhanizm termicheskogo razlozheniya tetaniloksalata [Mechanisms of the titanyl oxalate thermal decomposition]. *Naukovi pratsi Donetskogo natsionalnogo tekhnichnogo universytetu. Seriya: Khimiia i khimichni tekhnologii* [Scientific works of the Donetsk National Technical University. Series: Chemistry and chemical engineering]. 2010, vol. 162, no. 14, pp. 48-52. (in Russian).
8. Prisedsky V.V., Pogibko V.M., Kisel N.G. An x-ray and gravimetry study of thermal synthesis of pzt solid solution from oxalate precursor. *Visnyk Donetskogo natsionalnogo tuniversitytetu. Ser. A: Pryrodnychi nauky* [Bulletin of the Donetsk National Technical University, Ser. A: Natural sciences], 2013, no. 1, pp. 77-83.
9. Pogibko V.M., Gusakova L.G., Sidak I.L., Dorofiyeva V.V. *Sposib otrymannia dielektrychnogo materialu* [Dielectric material production method]. Useful model patent UA No 59958. 2011.
10. Prisedsky V.V., Pogibko V.M. Sintez tsirkonata bariya iz oksalatnogo prekursora [Barium zirconate synthesis from oxalate precursor]. *Visnyk Donetskogo natsionalnogo tuniversitytetu. Ser. A: Pryrodnychi nauky* [Bulletin of the Donetsk National Technical University, Ser. A: Natural sciences], 2011, no. 1, pp. 101-107. (in Russian).
11. Blumenthal W.B. *Khimiya cirkoniya* [The chemical behavior of zirconium]. Inostrannaya literatura, Moscow, 1962, 342 p. (in Russian).
12. Limar T.F., Shatskaya K.P. *Karbonatnye soedineniya tsyrkoniya* [Carbonate zirconium compounds]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1963, vol. 8, no. 11, pp. 2483-2489. (in Russian).
13. Gallagher P.K., Thomason J. Thermal analysis some barium and strontium titanyl oxalates. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1965, vol. 48, no. 12, pp. 644-647.
14. Yegorova T.N. Kurilina Y.V., Prokhvatilov V.G., Gindina Y.I. K voprosu o termicheskom razlozhenii titaniloksalata bariya [To the matter of the barium titanyl oxalate thermal decomposition]. *Elektron. tekhnika. Ser. 8. Radiodetali* [Electronic engineering. Ser. 8. Radio components], 1969, vol. 14, no. 1, pp. 63-65. (in Russian).
15. Ragulia A.V., Vasylykiv O.O., Skorokhod V.V., Danylenko N.V. Sintez i spekanie nanokristallicheskogo poroshka titanata bariya v neizotermicheskikh usloviyakh. IV. Elektronno-mikroskopicheskoye issledovanie evolyutsyi morfologii poroshkov titanata bariya [Synthesis and sintering of a barium titanate nanocrystalline powder under anisothermic conditions. IV. Electron microscopical study of the morphology evolution of barium titanate powders]. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy], 1998, no. 3/4, pp. 12-20. (in Russian).
16. Ischenko V., Pippel E., Kufenstein R. Barium titanate via thermal decomposition of Ba, Ti-precursor complexes: The nature of the intermediate phases. *Solid State Sciences*, 2007, vol. 9, pp. 21-26.
17. Wendlandt W. Thermal methods of analysis. Mir, Moscow, 1978. 526 p. (in Russian).
18. Krasnov K.S. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. Vysshaya shkola, Moscow, 1982. 688 p. (in Russian).
19. Lykov A.V. *Teplomassobmen. Spravochnik* [Heat-mass exchange. Reference book]. Energiya, Moscow, 1978. 480 p. (in Russian).
20. Pogibko V.M., Prisedsky V.V., Udodov I.A. Kineticheskaya model tverdogaznogo sinteza nanodispersnykh BaTiO₃, PbTiO₃, BaZrO₃ i PbZrO₃ v produktakh razlozheniya oksalatnykh prekursorov [Kinetic model of the solid-phase synthesis of nanodispersed BaTiO₃, PbTiO₃, BaZrO₃ and PbZrO₃ in products of oxalate precursors decomposition]. *Theses of the 3rd international conference «Nanostrukturnye materialy: Belarus – Rossiya – Ukraina»* [«Nanostructural materials: Belarus – Russia – Ukraine»], Russia, St. Petersburg, 2012, p. 104. (in Russian).
21. Pogibko V.M., Gusakova L.G., Sidak I.L. Kinetika tverdogaznogo sinteza nanodispersnykh BaTiO₃, PbTiO₃, BaZrO₃ i PbZrO₃ iz oksalatnykh prekursorov [Kinetics of the solid-phase synthesis of nanodispersed BaTiO₃, PbTiO₃, BaZrO₃ and PbZrO₃ from oxalate precursors]. *Chemical thermodynamics and kinetics: collected reports of the 2nd international scientific conference*, Ukraine, Donetsk, 2012, pp.100-102. (in Russian).