

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ДАННЫХ  
О ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТАХ И СВОЙСТВАХ  
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

УДК 669. /539.5 – 536.6/

**ТАБЛИЦЫ СТАНДАРТНЫХ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ**

**СЕГНЕТОПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА  
ОСНОВЕ НИОБАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И  
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ 0 °С ДО 100 °С**

**ССД СНГ 322–2019 (ГСССД 322–2017)**

**(ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ РЕДАКЦИЯ, ШИФР ТЕМЫ  
АИС МГС: [RU.3.012-2019](#))**

РАЗРАБОТАНЫ	Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК-180 «Межгосударственная служба стандартных справочных данных»
ВНЕСЕНЫ	Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии
Авторы:	Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, А.В. Павленко, Н.А. Болдырев, С.И. Дудкина
СОГЛАСОВАНЫ	с национальными органами по стандартизации стран СНГ:
РЕКОМЕНДОВАНЫ	Научно-технической комиссией по метрологии Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации
ПРИНЯТЫ	Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протоколом от XX 2019 г. № XX-2019)

УДК 669. /539.5 – 536.6/

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ДАННЫХ  
О ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТАХ И СВОЙСТВАХ  
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

---

**Таблицы стандартных справочных данных**

Сегнетопъезоэлектрические керамические материалы на основе ниобатов натрия и калия. Диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики при температурах от 0 °С до 100 °С	<b>ССД СНГ 322–2019 ГСССД 322–2017</b>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------

**Tables of Standard Reference Data**

Segnetoelektricheskie ceramic materials based on niobates of sodium and potassium. Dielectric and piezoelectric characteristics at temperatures from 0 °C to 100 °C	<b>SSD CNG 322–2019 GSSSD 322–2017</b>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------

---

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Основная часть	5
Приложение А ( <i>справочное</i> )	9
2. Методы получения образцов	11
3. Методы исследования образцов	12
4. Экспериментальные результаты. Обсуждение	16
5. Оценка достоверности данных	20
6. Оценка стандартного отклонения среднего значения	21
Список литературы	23

## 1. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Настоящие таблицы стандартных справочных данных (ССД) являются новыми и распространяются на диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики сегнетопьезоэлектрических керамических материалов на основе ниобатов натрия и калия при температурах от 0 до 100 °С.

Основой для составления таблиц явились данные, приведенные в таблицах А2–А3 и данные рисунка приложения А.

Табличные данные рассчитаны согласно ОСТ 11 0444-87 [1] с применением методики ГСССД 183-2011 [2] и ГСССД 184-2011 [3] отображают значения следующих диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики сегнетопьезоэлектрических керамических материалов на основе ниобатов натрия и калия при температурах от 0 до 100 °С:

1. Относительная диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ ) – отношение индуцированного в электрическом поле заряда на обкладках конденсатора, заполненного диэлектриком, к заряду, индуцированному в том же поле на обкладках того же конденсатора с вакуумным промежутком. Расчеты проводились по формуле

$$\varepsilon/\varepsilon_0 = \frac{14.4 \cdot C_0 \cdot d}{t} \quad (1)$$

где  $C_0$  – емкость образца (Ф);

$d$  – диаметр образца (м);

$t$  – толщина образца (м);

$\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная, равная  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

2. Относительная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ , поляризованного образца в форме диска в направлении, параллельном его оси поляризации, в условиях постоянного давления.

3. Тангенс угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg}\delta$ ) – тангенс угла между векторами плотностей переменного тока проводимости и тока смещения диэлектрика на комплексной плоскости.

4. Коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний ( $K_p$ ) – показатель эффективности преобразования электрической энергии в механическую энергию или преобразования механической в электрическую. Расчеты проводили по формуле

$$K_p = \sqrt{\frac{\eta^2 - 1 + \sigma^2}{2(1 + \sigma)}} \left(1 - \frac{f_{r1}^2}{f_{a1}^2}\right), \quad (2)$$

где  $f_{r1}, f_{a1}$  – частоты резонанса и антирезонанса для первой гармоники (Гц);

$f_{r3}$  – частота резонанса для третьей гармоники (Гц),  $\sigma$  и  $\eta$  – планарный коэффициент Пуассона и наименьший положительный корень частотного уравнения Бесселя, соответственно, выбирающиеся в соответствие с таблицей 9 ОСТ 11 0444-87 [1].

5. Пьезоэлектрический модуль ( $d_{ij}$ , пКл/Н) – наведенная поляризация в направлении  $i$  на единицу механического давления, приложенного в направлении  $j$ , или величина деформации в направлении  $i$  на единицу напряженности электрического поля, приложенного в направлении  $j$ ; направление 3 – параллельно оси поляризации, 1 – перпендикулярно оси поляризации. Расчеты  $|d_{31}|$  проводили по формуле

$$|d_{31}| = \frac{0.188 \cdot K_p \cdot 10^{-5}}{rf_{r1}} \sqrt{\frac{\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0}{\rho}}, \quad (3)$$

где  $\rho$  – измеренная плотность образца, определяемая методом гидростатического взвешивания в октане ( $\text{г/м}^3$ );

$r$  – радиус образца (м).

6. Механическая добротность планарной моды колебаний ( $Q_m$ ) – отношение реактивного сопротивления к сопротивлению последовательной электрической цепи эквивалентной пьезокерамическому элементу. Расчеты проводили по формуле

$$Q_m = \frac{f_{a1}^2 \cdot 10^{12}}{2\pi r \cdot R \cdot f_{r1}(f_{a1}^2 - f_{r1}^2)} \quad (4)$$

где  $R$  – сопротивления образца (Ом), измеренное на частоте резонанса первой гармоники.

7. Коэффициент температурной стабильности

$$\Delta|M| = |(M_{(0^\circ\text{C})} - M_{(100^\circ\text{C})}) / M_{(0^\circ\text{C})}| \cdot 100\% \quad (5)$$

$$(M = \varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0, |d_{31}|, K_p)$$

В таблице 1 приводятся стандартные справочные данные о диэлектрических и пьезоэлектрических характеристиках сегнетопьезокерамических материалов состава  $\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3 + z\text{NiO} + z/2\text{B}_2\text{O}_3$  при температурах от 0 до 100 °С.

Таблица 1 – Стандартные справочные данные о диэлектрических и пьезоэлектрических характеристиках сегнетопьезокерамических материалов состава  $\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3 + z\text{NiO} + z/2\text{B}_2\text{O}_3$  при температурах от 0 до 100 °С

	NKLTSB-1	NKLTSB -2	NKLTSB -3
Na <sub>2</sub> O, масс %	8,6664	8,6037	8,5420
K <sub>2</sub> O, масс %	11,2208	11,1396	11,0597
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	61,9453	61,4975	61,0561
Li <sub>2</sub> O, масс %	0,3224	0,3201	0,3178
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	11,4423	11,3596	11,2781
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	3,4902	3,4650	3,4401
NiO, масс %	1,9417	2,4096	2,8708

Окончание таблицы 1

	NKLT SB-1	NKLT SB -2	NKLT SB -3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс %	0,9709	1,2048	1,4354
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	1190	1194	1200
$\Delta\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , %	3	2	3
K <sub>p</sub>	0,30	0,30	0,31
$\Delta K_p$ , %	6	6	6
d <sub>31</sub>  , пКл/В	60	60	60
$\Delta d_{31} $ , %	6	6	6
$Q_m$	<100	<100	<100
tg δ	0,037	0,035	0,036



## ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

В настоящее время сегнетопьезоэлектрические материалы находят широкое применение в датчиковой аппаратуре различного назначения (датчики движения, давления, вибрации, скорости и пр.), микроэлектромеханических системах и устройствах СВЧ техники. Однако, в последние годы были приняты ряд мер, направленных на защиту окружающей среды, приведших к тому, что в современном материаловедении уделяется большое внимание разработке нетоксичных пьезоэлектрических материалов, которые могут использоваться (в том числе и заменить используемые Pb-содержащие материалы на основе титаната свинца и цирконата-титаната свинца) в различных сферах современной техники. Одними из наиболее перспективных основ для создания подобных структур являются материалы на основе ниобата натрия, калия и лития.

Представленные таблицы являются обобщением работ, проводимых в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологии научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, по созданию и подготовке справочных данных диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик новых бессвинцовых керамических материалов, которые могут быть использованы в различных отраслях современной техники.

Данные материалы обладают средними значениями относительной диэлектрической проницаемости,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , ( $\sim 1200$ ), достаточно высоким пьезомодулем,  $|d_{31}|$  ( $\sim 60$  пКл/Н), коэффициентом электромеханической связи планарной моды колебаний,  $K_p$  ( $\sim 0.30$ ), низкой механической добротностью,  $Q_m$ , ( $< 100$ ), и их высокой температурная стабильность ( $\leq 6\%$ ). Это определяет основное их назначение – использование в ультразвуковых преобразователях, работающих в режиме приема в широком диапазоне температур, в частности в

системах ультразвуковой дефектоскопии (теневого и импульсной), предназначенных для неразрушающего контроля и мониторинга состояния сложных металлических конструкций.

В НИИ физики ЮФУ были проведены обширные исследования свойств керамик на основе ниобата натрия, калия и лития в соответствии с ОСТ 11 0444-87 [1] с использованием аттестованных методик ГСССД МЭ 183-2011 [2] и ГСССД МЭ 184-2011 [3]. Для разработки ССД были отобраны результаты исследований характеристик семи керамических образцов каждого из аттестуемых составов, полученных с использованием одинаковых регламентов синтеза и спекания (температура,  $T$ , время,  $\tau$ ) (таблица А1).

Таблица А1 – Концентрации компонентов, регламенты синтеза и спекания аттестуемых керамик

	NKLT-1	NKLT-2	NKLT-3
Na <sub>2</sub> O, масс %	8,6664	8,6037	8,5420
K <sub>2</sub> O, масс %	11,2208	11,1396	11,0597
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	61,9453	61,4975	61,0561
Li <sub>2</sub> O, масс %	0,3224	0,3201	0,3178
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	11,4423	11,3596	11,2781
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	3,4902	3,4650	3,4401
NiO, масс %	1,9417	2,4096	2,8708
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс %	0,9709	1,2048	1,4354
T <sub>синт.</sub> , К	1223	1223	1223
$\tau$ <sub>синт.</sub> , с.	5	5	5
T <sub>спек.</sub> , К	1273	1273	1273
$\tau$ <sub>спек.</sub> , с	1,5	1,5	1,5

## 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

### *Регламенты синтеза и спекания*

*Регламенты изготовления пьезоэлектрических материалов NKLTSB-1, NKLTSB-2 и NKLTSB-3.*

Материал изготавливался по обычной керамической технологии следующим образом. В качестве исходных реагентов использовались гидрокарбонаты, карбонаты и оксиды следующих квалификаций:  $\text{NaHCO}_3$  – «чда»,  $\text{KHCO}_3$  – «ч»,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – «NbO-PT»,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – «хч»,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  – «TaO-1»,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  – «хч»,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – «ч»,  $\text{B}_2\text{O}_3$  – «ч». Синтез осуществлялся путем однократного обжига смесей сырьевых компонентов:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  взятых в количествах (масс %, в случае  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в пересчёте на соответствующие оксиды) в случаях NKLTSB-1, NKLTSB-2 и NKLTSB-3 в следующем количестве:

	Состав, масс, %							
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	$\text{NiO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$
NKLTSB-1	8,6664	11,2208	61,945	0,3224	11,442	3,4902	1,9417	0,9709
NKLTSB-2	8,6037	11,1396	61,497	0,3201	11,359	3,4650	2,4096	1,2048
NKLTSB-3	8,5420	11,0597	61,056	0,3178	11,278	3,4401	2,8708	1,4354

Синтез осуществляли в две стадии при температурах:  $T_{\text{синт.1}} = 1123 \text{ K}$ ,  $T_{\text{синт.2}} = 1143 \text{ K}$  в течение  $\tau_{\text{синт.1}} = \tau_{\text{синт.2}} = 6$  часов. Спекание образцов в виде столбиков  $\varnothing 12 \text{ мм}$ , высотой 10-12 мм осуществлялось при  $T_{\text{сп.}} = 1473 \text{ K}$ , длительность изотермической выдержки,  $\tau_{\text{сп.}} = 2$  ч. Металлизация (нанесение электродов) производилась путем нанесения на плоские поверхности предварительно сошлифованных до толщины 1 мм образцов серебросодержащей пасты и последующего ее вжигания при температуре

$T_{\text{вжиг.}} = 1073 \text{ K}$  в течение 0.5 ч. Толщина электродов была 50-100 мкм. Образцы поляризовали в полиэтиленсилоксановой жидкости при температуре 410 K в течение 40 мин в постоянном электрическом поле напряженностью 4 кВ/см.

### 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

#### *Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы*

Рентгенографические исследования проводили в отделе активных материалов НИИ физики ЮФУ (старший научный сотрудник Шилкина Л. А.) методом порошковой дифракции (ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$ , геометрия Брэгга - Брентано).

Исследовали синтезированные порошки и измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производили по стандартным методикам.

Точность определения параметров перовскитной ячейки: линейных  $\delta a = \delta c = \delta b = \pm 0,05 \%$ ; угловых  $\delta \alpha = \delta \beta = \pm 5 \%$ ; объема  $\delta V = \pm 0,07 \%$ .

#### *Определение плотностей (измеренной, рентгеновской, относительной)*

Определение измеренной ( $\rho_{\text{изм.}}$ ) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали октан. Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{изм.}} = (\rho_{\text{окт}} \cdot m_1) / (m_2 - m_3 + m_4),$$

где  $\rho_{\text{окт}}$  – плотность октана,  $m_1$  – масса сухой заготовки,  $m_2$  – масса заготовки, насыщенной октаном,  $m_3$  – масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом,  $m_4$  – масса подвеса без заготовки.

Расчет рентгеновской плотности ( $\rho_{\text{рентг.}}$ ) производили по формуле:  $\rho_{\text{рентг.}} = 1.66 \cdot M/V$ , где  $M$  – вес формульной единицы в граммах,  $V$  – объем перовскитной ячейки в Å. Относительную плотность ( $\rho_{\text{отн.}}$ ) рассчитывали по формуле  $(\rho_{\text{изм.}} / \rho_{\text{рентг.}}) \cdot 100\%$ .

*Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик при комнатной температуре*

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик проводили в соответствии с методическим подходом, представленном в ГСССД МЭ 183-2011 [3]. На рис. 1 представлена схема автоматического измерительного комплекса (АИК), с помощью которого реализованы измерения пьезомодулей ( $d_{ij}$ ), коэффициентов электромеханической связи ( $K_{ij}$ ), механической добротности ( $Q_m$ ), модуля Юнга ( $Y_{11}^E$ ), скорости звука ( $V_{11}^E$ ), пьезоэлектрического коэффициента (пьезочувствительность) ( $g_{31}$ ) сегнетопьезокерамических материалов импедансным методом в широком диапазоне температур.

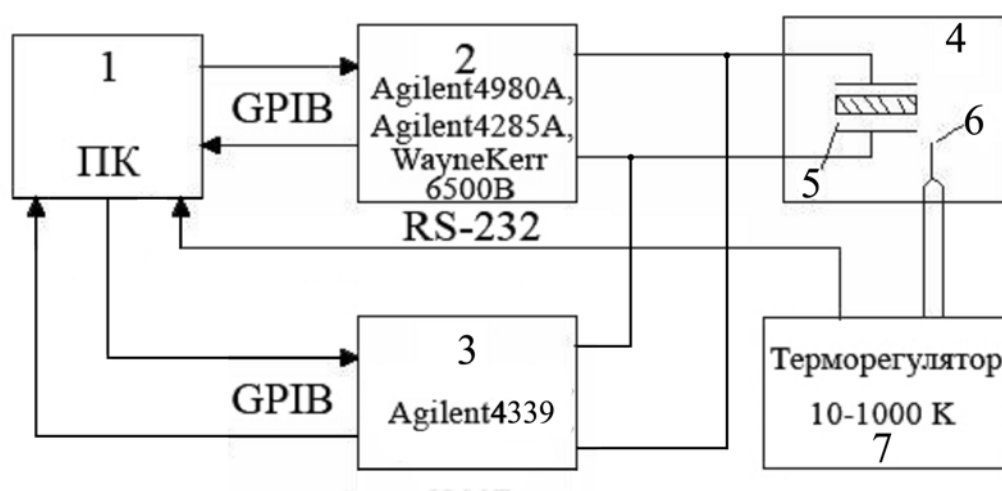


Рисунок 1 – Блок- схема АИК.

- 1 – Блок управления (персональный компьютер с программным обеспечением)
- 2 – LCR-измеритель
- 3 – Источник постоянного напряжения
- 4 – Термокамера для нагрева и охлаждения образцов
- 5 – Исследуемый образец
- 6 – Датчик температуры
- 7 – Терморегулятор для измерения, контроля температуры

АИК для исследований пьезоэлектрических параметров пьезоэлектриков в

широком интервале температур содержит: блок управления на базе персонального компьютера (ПК) со специально разработанным программным обеспечением «Rpiezo», которое позволяет считывать данные с GPIB, USB и COM- портов и управлять процессом измерения, и производить непрерывное измерение в автоматическом режиме (для измерителей импеданса WayneKerr 6500B, Agilent4980A, Agilent E4285A).

АИК состоит из измерителя импеданса (LCR-метра) WayneKerr 6500B, Agilent4980A или Agilent E4285A; измерителя больших сопротивлений со встроенным источником постоянного напряжения Agilent 4339; специализированной экранированной термокамеры для нагрева образца со встроенным датчиком температуры (термопара хромель-алюмель), подключенной к терморегулятору типа ТП-703И.

Программное обеспечение, необходимое для функционирования программы «Rpiezo»:

- операционная система: Windows 95/ 98/ 2000/ XP/ Vista/ Windows 7;
- программное обеспечение Microsoft Excel 2003/2007;
- программное обеспечение GPIB- 488 Version 9.0 (Keithley);
- программное обеспечение Agilent IO Connect (Agilent);
- библиотека rsapi.dll.

Нами использовались СПКМ в форме диска толщиной  $\sim 0.1$  см и диаметром  $\sim 1-2$  см. Платиновые (или серебряные) контакты подводились к верхней и нижней поверхности диска, на которые предварительно наносились серебряные электроды.

При запуске программы указывались параметры образца, его плотность, максимальная температура нагрева, интервал между измерениями температуры, частотные интервалы первой и третьей гармоник пьезоэлектрического резонанса (рис. 2).

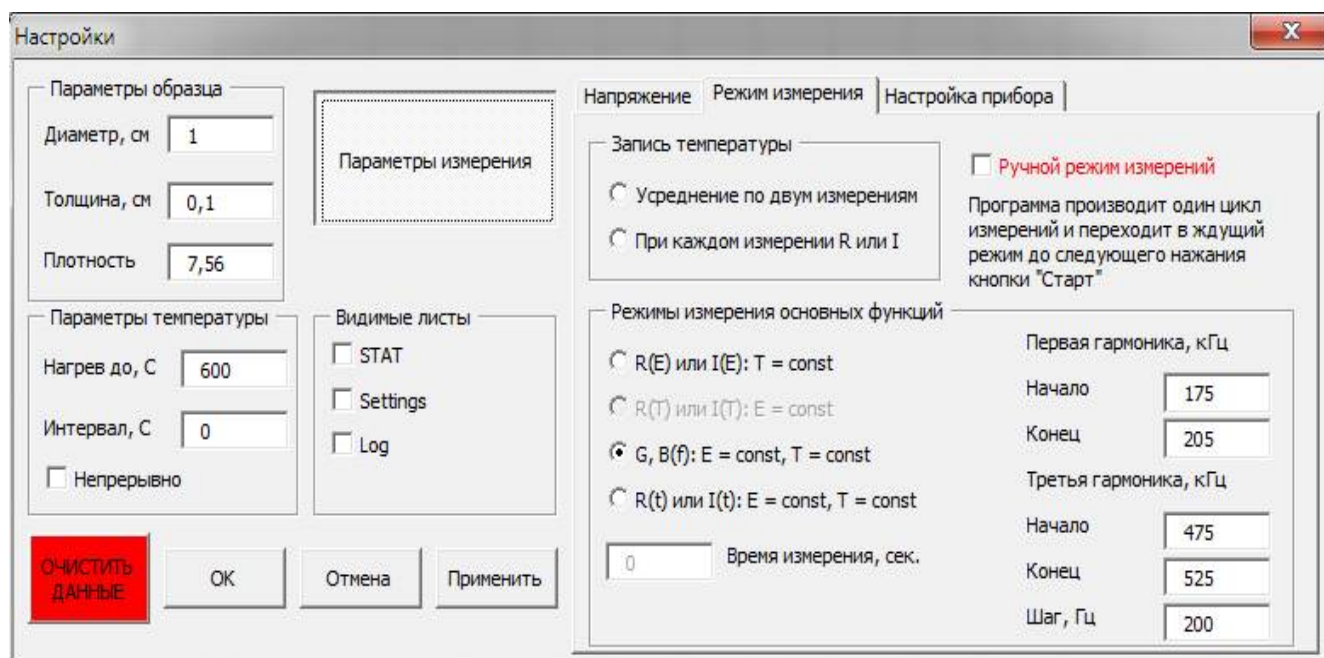


Рисунок 2 – Диалоговое окно «Настройки», вкладка «Режим измерения» программы «Rmetr».

Связь RLC метра с ПК производится по стандартному промышленному протоколу GPIB или USB. Сопряжение терморегулятора с ЭВМ осуществлено при помощи последовательного порта RS-232 (COM - порт), который присутствует как на ПК, так и на самом терморегуляторе. Терморегулятор (7) (рис. 1) регистрирует изменение температуры в рамках заданного интервала, программа “Rmetr” подает на образец (5) переменное электрическое измерительное поле заданной амплитуды и  $f$ , производится автоматическое измерение, данные с (2) (рис. 1) передаются в (1) (рис. 1), где происходит их дальнейшая обработка и запись. Далее в (1) происходит коррекция диапазона  $f$  исходя из параметров предыдущего шага, и процедура измерения повторяется через заданный ранее температурный шаг. Программа позволяет производить измерения в режимах нагрева и охлаждения. Для выбранной гармоники (первой, третьей или пятой) частоте резонанса ( $f_r$ ) соответствует максимум действительной части частотной зависимости адмитанса ( $Y'(f)$ ), при

последовательной схеме замещения, частота антирезонанса ( $f_a$ ) рассчитывается с помощью моделирования методом эквивалентных схем.

С помощью полученных данных рассчитываются  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ,  $K_p$ ,  $|d_{31}|$ ,  $Q_m$ ,  $Y_{11}^E$ ,  $V_1^E$ ,  $g_{31}$  и выводятся на экран в виде таблицы (рис. 3).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	START						№231	x = 0,24				
2				Настройки								
3												
4												
5	Time	T, C	Cp	D	e/e0	Q	Kp	V	Y	S	d31	g31
6	18,3985	31,5	1031,07	0,00	1483,39	126,81	0,29	3,00	0,682	1,466	70,07	5,34
7	83,93	35,5	1053,085	0,059471	1515,062	4323,32	0,00	3,00	0,682	1,467	1,01	0,0752229
8	166,7815	41	1062,1869	0,010857	1528,156	40,52274	0,842653	2,9973	0,68	1,47	208,45907	15,4138
9	225,6955	45	1088,7164	0,002374	1566,324	105,6172	0,305603	3,0009	0,68262	1,4649501	76,59208	5,5253397
10	261,93	47,5	1075,712	0,012253	1547,615	82,68829	0,34734	3,0016	0,68293	1,464275	86,534179	6,3180277
11	298,7815	49,5	1092,5707	0,013836	1571,869	83,1455	0,345994	3,0023	0,68324	1,4636145	86,868214	6,244551
12	335,9535	51,5	1109,0226	-0,00386	1595,538	81,77818	0,34673	3,0029	0,6835	1,4630607	87,707867	6,2113791
13	373,1335	53,5	1102,1864	0,019666	1585,703	82,99725	0,346331	3,0039	0,68396	1,4620681	87,334887	6,2233266
14	410,305	55	1076,601	0,029057	1548,894	85,55306	0,345764	3,0044	0,68421	1,46153	86,170495	6,2862794
15	447,789	56,5	1122,0008	0,016436	1614,21	82,73278	0,34551	3,0047	0,68436	1,4612185	87,895344	6,1526552
16	484,336	58,5	1113,1188	0,002831	1601,432	83,68743	0,344839	3,0052	0,68457	1,4607779	87,371903	6,1648165
17	520,258	59,5	1118,2543	0,011891	1608,82	83,91938	0,34523	3,0058	0,68483	1,4602119	87,664948	6,1570869
18	556,164	60,5	1141,7916	0,016315	1642,683	82,24085	0,344905	3,0061	0,68499	1,459882	88,494993	6,0872585

Рисунок 3 – Рабочее окно программы «Rmetr».

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ. ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа установлено, что получены беспримесные двухфазные керамические образцы NKLT SB-1, NKLT SB-2 и NKLT SB-3, которым свойственны достаточно высокие значения  $\rho_{отн}$  (90÷94 %), что приемлемо для материалов, полученных по обычной керамической технологии [4]. Результаты измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик аттестуемых составов NKLT SB-1, NKLT SB-2 и NKLT SB-3 в интервале температур 0-100 °C приведены в таблицах А2-А4 и на рисунке 4 (в качестве примера – для керамики NKLT SB-1).



Таблица А2 – Характеристики керамики NKLTSB-1

	1	2	3	4	5
Na <sub>2</sub> O, масс %	8,6664	8,6664	8,6664	8,6664	8,6664
K <sub>2</sub> O, масс %	11,2208	11,2208	11,2208	11,2208	11,2208
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	61,9453	61,9453	61,9453	61,9453	61,9453
Li <sub>2</sub> O, масс %	0,3224	0,3224	0,3224	0,3224	0,3224
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	11,4423	11,4423	11,4423	11,4423	11,4423
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	3,4902	3,4902	3,4902	3,4902	3,4902
NiO, масс %	1,9417	1,9417	1,9417	1,9417	1,9417
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс %	0,9709	0,9709	0,9709	0,9709	0,9709
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	1185	1187	1190	1191	1193
$\Delta\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0, \%$	<4	<4	<4	<4	<4
K <sub>p</sub>	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31
$\Delta K_p, \%$	<6	<6	<6	<6	<6
d <sub>31</sub>  , пКл/Н	59	60	60	60	60
$\Delta d_{31} , \%$	<6	<6	<6	<6	<6
$Q_m$	<100	<100	<100	<100	<100
tg $\delta$	0,032	0,036	0,037	0,037	0,038

Таблица А3 – Характеристики керамики NKLTSB-2

	1	2	3	4	5
Na <sub>2</sub> O, масс %	8,6037	8,6037	8,6037	8,6037	8,6037
K <sub>2</sub> O, масс %	11,1396	11,1396	11,1396	11,1396	11,1396
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	61,4975	61,4975	61,4975	61,4975	61,4975
Li <sub>2</sub> O, масс %	0,3201	0,3201	0,3201	0,3201	0,3201
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	11,3596	11,3596	11,3596	11,3596	11,3596
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	3,4650	3,4650	3,4650	3,4650	3,4650
NiO, масс %	2,4096	2,4096	2,4096	2,4096	2,4096
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс %	1,2048	1,2048	1,2048	1,2048	1,2048
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	1192	1194	1194	1194	1199
$\Delta\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0, \%$	<3	<3	<3	<3	<3
K <sub>p</sub>	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31
$\Delta K_p, \%$	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
d <sub>31</sub>  , пКл/Н	60	60	60	61	60
$\Delta d_{31} , \%$	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
$Q_m$	<100	<100	<100	<100	<100
tg $\delta$	0,034	0,35	0,035	0,035	0,35

Таблица А4 – Характеристики керамики NKLTSB-3

	1	2	3	4	5
Na <sub>2</sub> O, масс %	8,5420	8,5420	8,5420	8,5420	8,5420
K <sub>2</sub> O, масс %	11,0597	11,0597	11,0597	11,0597	11,0597
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	61,0561	61,0561	61,0561	61,0561	61,0561
Li <sub>2</sub> O, масс %	0,3178	0,3178	0,3178	0,3178	0,3178
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	11,2781	11,2781	11,2781	11,2781	11,2781
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс %	3,4401	3,4401	3,4401	3,4401	3,4401
NiO, масс %	2,8708	2,8708	2,8708	2,8708	2,8708
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс %	1,4354	1,4354	1,4354	1,4354	1,4354
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1197	1199	1200	1200	1203
$\Delta\epsilon_{33}^T/\epsilon_0, \%$	<3	<3	<3	<3	<3
K <sub>p</sub>	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31
$\Delta K_p, \%$	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
d <sub>31</sub>  , пКл/Н	59	60	60	61	61
$\Delta d_{31} , \%$	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
$Q_m$	<100	<100	<100	<100	<100
tg $\delta$			0.036		

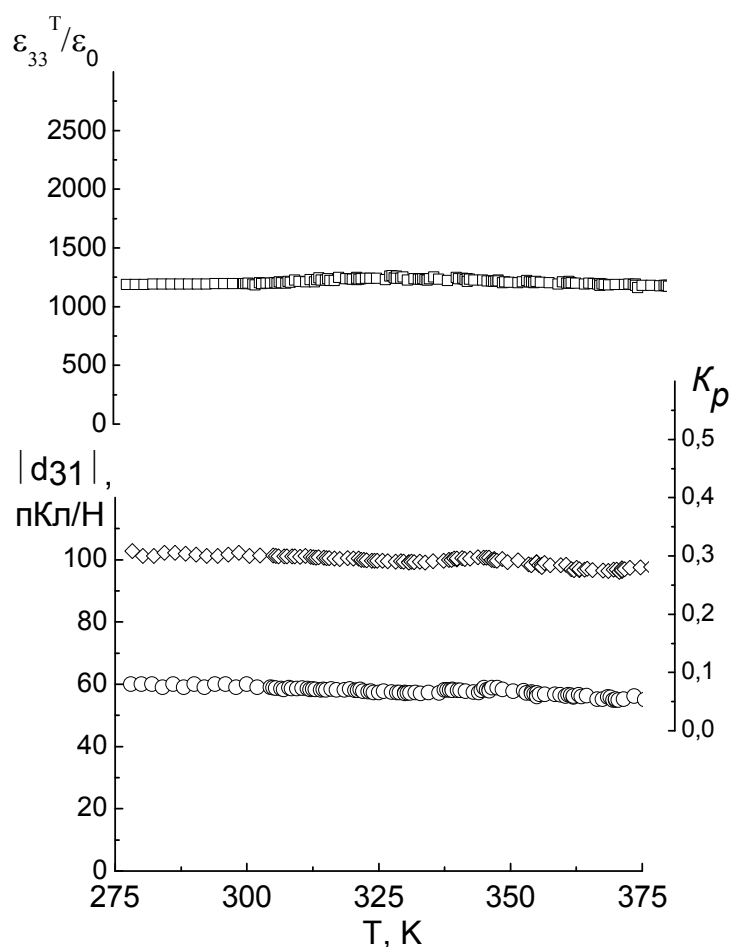


Рисунок 4 – Зависимости от температуры  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $|d_{31}|$  и  $K_p$ .

*керамики NKLTSB-1*

Введение на стадии синтеза в материал на основе ниобатов натрия и калия комбинированно оксидов никеля и бора сопровождается, с одной стороны, усилением кристаллохимического беспорядка из-за встраивания катионов  $\text{Ni}^{2+}$ , характеризующихся высокой стереохимической активностью и эмиссионной способностью [5], в кристаллическую структуру исходного объекта, а с другой – возникновению борсодержащих жидких фаз, выполняющих, преимущественно, роль транспортной среды [6]. Это приводит к смещению и усилению размытия фазового перехода из низкосимметричной (моноклинной) сегнетоэлектрической фазы в более высокосимметричную (тетрагональную) фазу в сторону более низких температур ( $< 0^\circ\text{C}$ ), и, как следствие, к росту температурной стабильности параметров  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  и  $K_p$  при  $T = 0-100^\circ\text{C}$ . Появление же в структуре материала кислородных вакансий и

борсодержащих жидких фаз, усиливающих массоперенос и диффузию как при синтезе, так и в процессе рекристаллизационного спекания керамики, способствует улучшению технологичности материала, его совершенствованию (снижению дефектности) и, как следствие, сохранению достаточно высоких значений  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $K_p$ ,  $|d_{31}|$ . Кроме того, упорядочение одиночных вакансий и их элиминация путем образования плоскостей кристаллографического сдвига, характерных для Nb-содержащих ТР [7], исключает возможность изолированным точечным анионным дефектам препятствовать доменным переориентациям, что приведет к снижению  $Q_m$  (из-за усиления внутреннего трения при переориентации доменов) [8].

Средние значения относительной диэлектрической проницаемости,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , ( $\sim 1200$ ), достаточно высокие пьезомодуль,  $|d_{31}|$  ( $\sim 60$  пКл/Н), коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний,  $K_p$  ( $\sim 0.30$ ), низкая механической добротностью,  $Q_m$ , ( $< 100$ ), и их высокая температурная стабильность ( $\leq 6\%$ ) данных материалов определяет их основное назначение – использование в ультразвуковых преобразователях, работающих в режиме приема в широком диапазоне температур, в частности, в системах ультразвуковой дефектоскопии (теневого и импульсного), предназначенных для неразрушающего контроля и мониторинга состояния сложных металлических конструкций. Кроме того, низкая  $Q_m$  способствует повышению отношения сигнал/шум и подавлению паразитных резонансов (ложных колебаний), искажающих форму рабочего сигнала и ухудшающих характеристики изготовленных из этого пьезокерамического материала устройств.

## 5. ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ДАННЫХ

Суммарные погрешности измерений диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик аттестуемых объектов представлены в таблице А5.

Таблица А5 – Суммарные погрешности измерений электрофизических параметров

Параметры		$\Delta A/A, \%$
Наименование	Значение А	
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	250÷5000	1,0
$K_p$	0,2÷0,3	5,0
	0,3÷0,4	2,0
	0,4÷0,5	1,5
	0,5÷0,7	1,0
$ d_{31} $ , пКл/Н	20÷30	5,0
	30÷40	2,0
$d_{33}$ , пКл/Н	40÷100	3,0
	100÷700	2,0
$Q_m$	50÷60	10
	600÷5000	20
$\text{tg}\delta \cdot 10^2$	0,3÷20,0	5,0
$V_1^E \cdot 10^{-3}$ , м/с	2,6÷4,0	0,3

## 6. ОЦЕНКА СТАНДАРТНОГО ОТКЛОНЕНИЯ СРЕДНЕГО ЗНАЧЕНИЯ

В связи с тем, что все аттестуемые характеристики являются рассчитываемые величинами (погрешности определения приведены в таблице А5), для каждой из них была проведена оценка экспериментального стандартного отклонения от среднего значения в интервале температур (0 – 100) °С по формулам (6-7) в соответствии с [9], приведенные в таблице А6.

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k, \quad (6)$$

$$S(q_k) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2}, \quad (7)$$

где  $q_k$  – измеряемая величина;

$k$  – номер измерения;

$\bar{q}$  – среднее арифметическое;

$q_k$  – экспериментальное стандартное отклонение среднего значения величины.

Таблица А6 – Экспериментальное стандартное отклонение среднего значения величины электрофизических параметров

	NKLTSB-1	NKLTSB-2	NKLTSB-3
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	17,72	19	16
$K_p$	0,0146	0,0161	0,0156
$ d_{31} $ , пКл/Н	3,16	3,10	3,9

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Группа Э10. Введен 01.01.88. -140с.
- [2] Резниченко Л.А., Андрюшин К.П., Андрюшина И.Н., Вербенко И.А., Кубрин С.П., Павелко А.А., Павленко А.В., Юрасов Ю.И. Методика экспериментального определения комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, температуры Кюри диэлектрических материалов в широком диапазоне температур ( $10 \div 1000$ ) К, частот ( $10^{-3} \div 15 \cdot 10^6$ ) Гц электрического измерительного поля // Аттестат № 184 от 03.05. 2011. Методика ГСССД (зарегистрирована в Рос. н.-т. центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия под № ГСССД МЭ 184-2011 ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ». Гос. служба стандартных справочных данных (ГСССД). Главный научный метрологический центр «Стандартные справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов» (ГНМЦ «ССД»).
- [3] Резниченко Л.А., Андрюшин К.П., Павленко А.В., Дудкина С.И., Вербенко И.А., Павелко А.А., Андрюшина И.Н., Кубрин С.П., Юрасов Ю.И. Методика экспериментального определения пьезоэлектрических и упругих характеристик: пьезомодулей, коэффициентов электромеханической связи, механической добротности, модуля Юнга, скорости звука. пьезоэлектрического коэффициента (пьезочувствительности)–различных сегнетопьезоэлектрических материалов в широком диапазоне температур ( $10 \div 1000$ ) К // Аттестат № 183 от 03.05. 2011. Методика ГСССД (зарегистрирована в Рос. н.-т. центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия под № ГСССД МЭ 183-2011 ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ». Гос. служба стандартных справочных данных (ГСССД). Главный научный метрологический центр «Стандартные

справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов» (ГНМЦ «ССД»).

- [4] Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество М.: Атомиздат, 1972. – 248с.
- [5] Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина. Аномальное поведение диэлектрической проницаемости в сегнетопъезоэлектрических материалах на основе ЦТС с участием Ni (II) и Cd (II) – содержащих компонентов. // Сб-к трудов Международной научно-практической конференции "Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения" ("Пьезотехника-99"). Ростов-на-Дону, Азов. - 1999. - Т. 1. - С. 109–123.
- [6] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А.. Жидкая фаза в ниобатах щелочных металлов // Сб-к материалов 7-го международного семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. Ростов-на-Дону. 1996. С. 149.
- [7] Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твёрдого тела (структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов). Новосибирск: Наука. 1990. – 520 с.
- [8] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко и др. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. Ростов-на-Дону. Изд-во Рост. Ун-та. 2001. Т. 1. –408с.
- [9] ГОСТ Р 54500.3-2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Группа Т80. Введен 01.10.2012.