

بررسی پارامترهای موثر بر زینتر دو مرحله‌ای پیزوسرامیک عاری از سرب نایوبات پتاسیم-سدیم

ایمان مباشرپور^{۱*}، تورج عبادزاده^۲، فاطمه امیری زاده^۳ و مهدی فیض پور^۴

- ۱- استادیار، عضو هیات علمی پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
- ۲- دانشیار، عضو هیات علمی پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
- ۳- کارشناس مهندسی سرامیک، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
- ۴- دانشجوی دکترا، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

* Iman.mobasherpour@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۲/۰۸)

چکیده

سرامیک‌های پیزوالکتریک سربی که شامل درصد بالایی سرب می‌باشند، به دلیل سمی بودن سرب و ایجاد مشکلات مختلف محیط زیستی، تلاش‌های گوناگونی برای جایگزینی این سرامیک‌ها صورت گرفته است. در این مقاله ابتدا پودر پیزوسرامیک عاری از سرب نایوبات پتاسیم-سدیم (KNN) به عنوان ترکیب کاندید برای جایگزینی پیزوسرامیک‌های پایه سربی با روش متداول حالت جامد سنتز شد و سپس پارامترهای موثر بر زینتر دو مرحله‌ای این سرامیک - از جمله دمای مرحله اول (T_1)، دمای مرحله دوم (T_2)، مدت زمان نگهداری در دمای T_2 مطالعه شد. همچنین تاثیر زینتر دو مرحله‌ای بر ریزساختار و چگالی این ترکیب نیز بررسی گردید. بررسی‌های انجام شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در کنار اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها حاکی از آن بود که با زینتر دو مرحله‌ای KNN می‌توان ریزساختار را به نحوی کنترل نمود که بتوان به چگالی‌هایی تا ۹۵/۳٪ چگالی تئوری دست یافت، این مقدار نسبت به چگالی نمونه‌های زینتر شده متداول که اغلب در حدود ۹۳/۵٪ می‌باشد، افزایش قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهد. این در حالی است که مدت زمان نگه‌داری در دمای T_2 با آنچه عموماً برای زینتر متداول سرامیک KNN استفاده می‌گردد، فقط دو برابر است، در صورتی که زینترهای دو مرحله‌ای تاکنون در مدت زمان‌های طولانی زینتر انجام می‌شده است. همچنین این افزایش چگالی در زینتر دو مرحله‌ای همراه با کاهش درصد تخلخل (۲/۴۵٪) و کاهش میانگین اندازه دانه ($3/72 \mu\text{m}$) بوده است، در صورتی که مقادیر درصد تخلخل و میانگین اندازه دانه برای زینتر معمولی، ۶/۴۸٪ و $6/48 \mu\text{m}$ می‌باشد. لذا نتایج نشان می‌دهد که زینتر دو مرحله‌ای می‌تواند به عنوان یک روش مناسب برای زینتر پیزوسرامیک عاری از سرب KNN محسوب گردد.

واژه‌های کلیدی:

پیزوسرامیک عاری از سرب KNN، زینتر دو مرحله‌ای، چگالی، تخلخل

۱- مقدمه

الکتریک عاری از سرب انجام شده و در این راستا پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای حاصل گردیده است. در میان ترکیبات عاری از سرب، سرامیک‌های نایوبات سدیم-پتاسیم به علت داشتن

در سال‌های اخیر به دلیل آسیب‌های سرب بر محیط زیست و سلامت انسان، تلاش‌های بسیاری برای یافتن سرامیک‌های پیزو

پیزوالکتریک را نیز به نوعی بهبود ببخشد. تاکنون سرامیک های بر پایه KNN در یک محدوده دمایی باریک زینتر می شود، طبق برخی مطالعات اخیر انجام شده، زینتر دو مرحله ای می تواند به طور موثری محدوده دمایی زینتر این مواد را افزایش دهد [۵]. لازم به ذکر است چگالی نسبی KNN خالص در حالت زینتر معمولی حدود ۹۳/۵-۹۳٪ چگالی تئوری می باشد. در این مقاله پارامترهای موثر بر زینتر دو مرحله ای پیزوسرامیک عاری از سرب نایوبات سدیم-پتاسیم بدون افزودنی مطالعه و تاثیر این روش بر ریز ساختار و افزایش چگالی نسبی بررسی شد.

۲- مواد و روش انجام آزمایش

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق Na_2CO_3 ، K_2CO_3 و Nb_2O_5 همگی متعلق به شرکت Merck آلمان و با خلوص بالای ۹۹/۵٪ بودند. در ابتدا به منظور تبخیر رطوبت، پودرهای اولیه را درون خشک کن گذاشته و سپس طبق فرمولاسیون استوکیومتری توزین و با استفاده از گلوله های زیر کونیایی و در محیط اتانول درون یک محفظه پلی اتیلنی به مدت ۶ ساعت آسیاب شدند. مخلوط حاصل را خشک کرده و سپس پودر مخلوط مواد اولیه کلسینه شد.

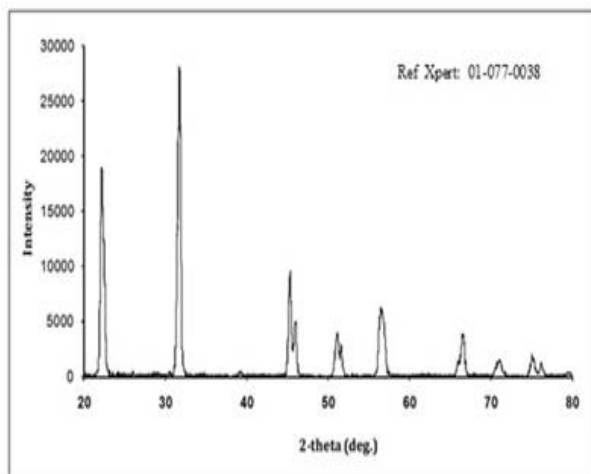
اصولاً استوکیومتری فرمولاسیون نایوبات های قلیایی بسیار حساس به رطوبت محیط می باشد، لذا بایستی در مراحل مختلف فرایند تولید دقت کافی به کار برده شود. پودر کلسینه شده با استفاده از محلول PVA (به عنوان بایندر) گرانول و با اعمال فشار تک محوره پرس شده و به قرص هایی با قطر ۱۰mm تبدیل گردید. سپس این قرص ها با استفاده از روش زینتر دو مرحله ای مطابق رژیم حرارتی نشان داده شده در شکل ۱ زینتر شدند. برای بررسی و شناسایی فازهای پدیده آمده، بعد از سینترینگ از روش پراش پرتو ایکس استفاده شد. آزمایش پراش پرتو ایکس با دستگاه Siemens تحت ولتاژ ۳۰ kV و جریان ۲۵ mA صورت گرفت. در این آزمایش از پرتو ایکس $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج 1.54 \AA استفاده شد. زمان اقامت در هر گام ۱ ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲ درجه و محدوده ۲θ بین ۲۰ تا ۸۰ درجه مورد

خواص دی الکتریک، پیزوالکتریک، ضرایب کوپلینگ و دمای کیوری بالا اهمیت فراوانی یافته اند [۱].

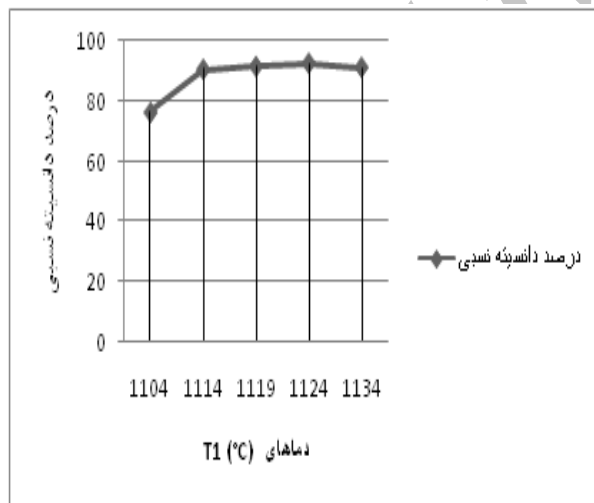
در طی فرایند ساخت سرامیک نایوبات سدیم-پتاسیم دستیابی به چگالی بالا امری مشکل می باشد، زیرا پایداری فاز نایوبات پتاسیم به 1040°C و نایوبات پتاسیم-سدیم به 1140°C محدود می شود و امکان زینتر در دمای بالا وجود ندارد. از طرف دیگر در دماهای بالا تبخیر اکسید های قلیایی موجود در این مواد (به خصوص K_2O در دمای بالای 840°C) سبب تغییر ترکیب شیمیایی می شود. تغییرات جزئی در ترکیب شیمیایی منجر به ایجاد فازهای اضافی شده که برخی از آنها به شدت جاذب رطوبت می باشند. در صورت وقوع این مسأله، نمونه در معرض رطوبت تجزیه خواهد شد. دمای زینتر KNN خالص (دوپ نشده) در محدوده 1090°C تا 1120°C قرار می گیرد [۲].

روش های متعددی از قبیل پرس داغ، زینتر در حالت پلاسما و زینتر معمولی با استفاده از افزودنی ها جهت زینتر این نوع مواد سرامیکی به کار گرفته شده است [۳]. روش دیگری که جهت کاهش رشد دانه و افزایش چگالی سرامیک ها استفاده می شود روش زینتر دو مرحله ای (TSS) می باشد، این روش اغلب برای تهیه ترکیبات با دانه های نانومتری شناخته شده است [۴]. در فرایند زینتر دو مرحله ای ابتدا نمونه در یک دمای بالاتر (T_1) برای دستیابی به چگالی نسبی متوسط (بالای ۷۵٪) گرم می شود (به خاطر حساسیت زینتر سرامیک KNN، برای این ترکیب چگالی های بالاتر در نظر گرفته می شود) و پس از گذشت زمان اندک (معمولاً $t_1=1\text{min}$) با یک سرعت مشخص ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) تا دمای T_2 سرد می شود. نمونه در دمای T_2 به مدت زمان t_2 نگهداشته می شود تا زمانی که چگالی آن کامل شود. روش زینتر دو مرحله ای کمک می کند تا با افزایش دما، ریز ساختار همچنان دانه ریز بماند و رشد افراطی دانه ها ایجاد نشود. این امر منجر به چگالی بالای قطعه و بهبود خواص آن می گردد. خواص پیزوالکتریک نیز از جمله خواصی است که شدیداً به چگالی نمونه زینتر شده وابسته است. هر اقدامی که سبب افزایش چگالی گردد، عموماً می تواند خواص

بوده و چگالی بالا در دماهای بیشتر با رشد افراطی دانه ها همراه می باشد. بررسی دقیق تر این موضوع به وسیله تصاویر تهیه شده از سطح مقطع شکست نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۴) و مقادیر میانگین اندازه دانه ی نمونه های زینتر شده در این دماها، امکان پذیر می باشد. (جدول ۱ و شکل ۵)



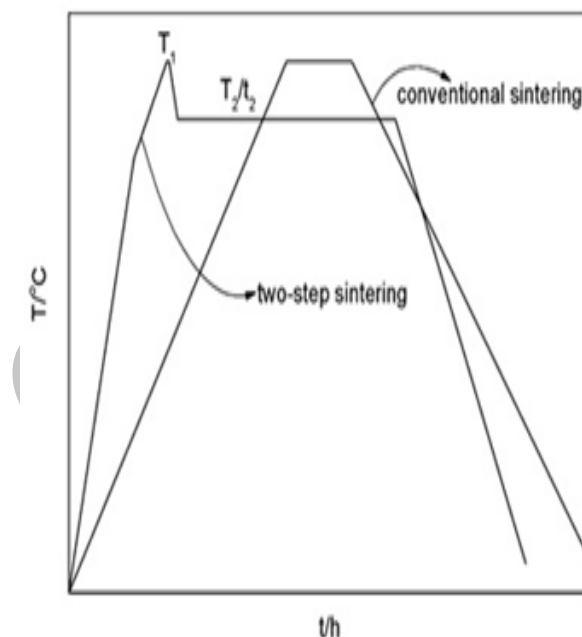
شکل (۲): الگوی XRD پودر KNN کلسینه شده در دمای ۹۵۰°C به مدت ۳ ساعت.



شکل (۳): نمودار درصد چگالی نسبی نمونه های KNN زینتر شده در دماهای مختلف T_1 .

مطابق بررسی های انجام شده توسط محققان بر روش زینتر دو مرحله ای، دمای مرحله اول زینتر (T_1) باید دمایی باشد که در آن تخلخل ها حذف شده و قطعه از یک چگالی نسبی برخوردار

بررسی قرار گرفت. چگالی نمونه ها با روش ارشمیدس اندازه گیری و درصد های تخلخل و انقباض نمونه ها نیز محاسبه شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سطح مقطع شکست نمونه ها بررسی گردید. با داشتن تصاویر SEM، میانگین اندازه دانه نمونه ها با استفاده از نرم افزار Clemex اندازه گیری شد.



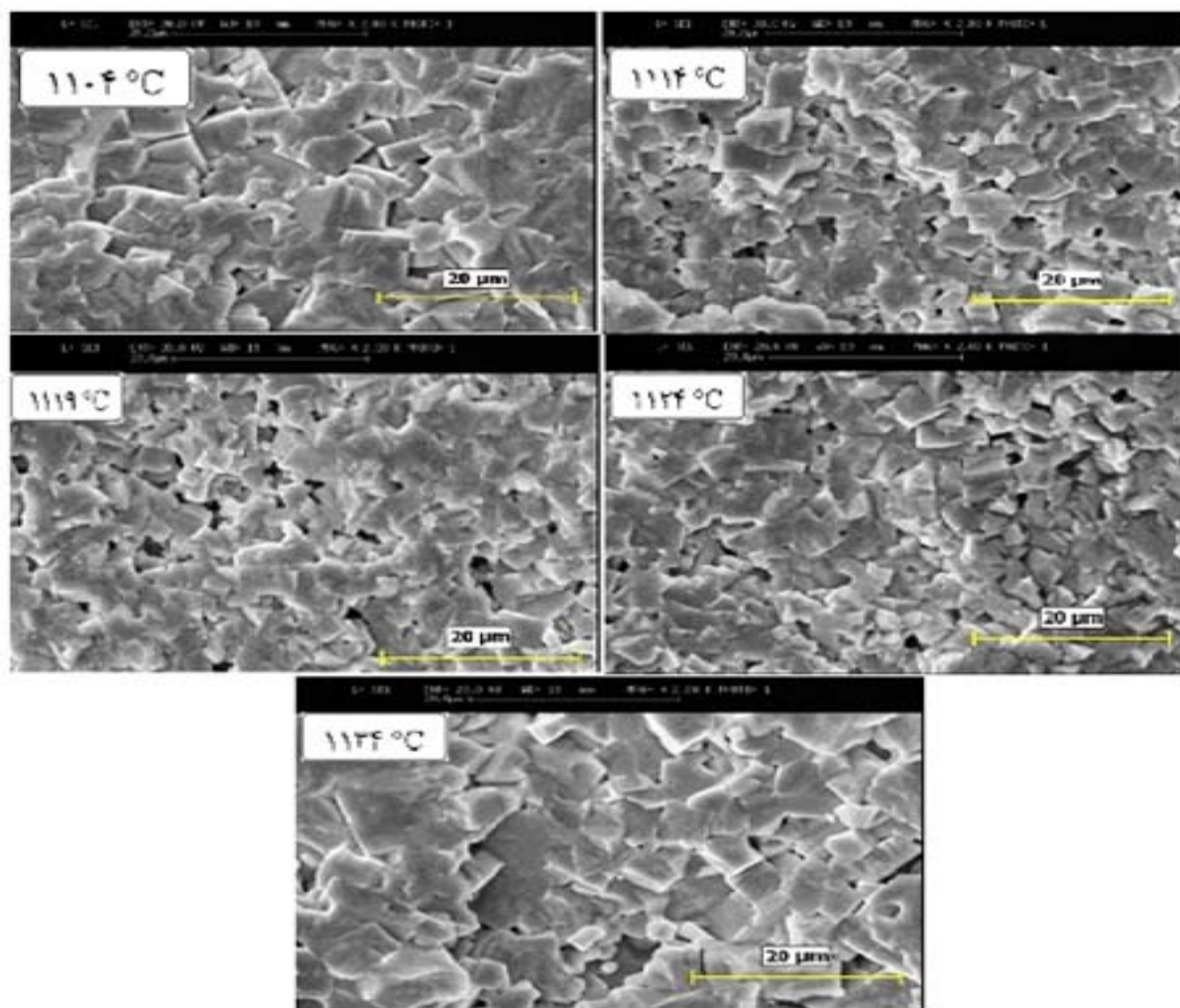
شکل (۱): رژیم حرارتی مربوط به زینتر دو مرحله ای سرامیک KNN [۶].

۳- نتایج و بحث

نتایج آنالیز اشعه X پودر KNN کلسینه شده در دمای ۹۵۰°C در شکل ۲ نشان داده شده است. تک فاز پروسکایت KNN در این دما تشکیل شده و هیچ فاز اضافی مشاهده نمی شود. در روش زینتر دو مرحله ای، از میان پارامترهای موثر بر آن، ابتدا نیاز به تعیین دمای T_1 می باشد. برای این منظور نمونه هایی را با شرایط یکسان تهیه کرده و در دماهای مختلف و با زمان های نگهداری $t_1 = 1 \text{ min}$ زینتر شدند. با توجه به شکل ۳ که میانگین چگالی نمونه ها را در این دماها بیان می نماید، می توان گفت که دمای بهینه T_1 می تواند در محدوده دمایی ۱۱۱۴-۱۱۲۹°C واقع شود. همان طور که مشاهده می شود در دما های کم تر چگالی پایین

مرحله دوم زینتر (T_2) حاصل می شود. برای اغلب مواد، دمای

باشد، سپس عملیات تراکم نهایی و افزایش چگالی ریزساختار ترکیب، جهت گیری کامل ذرات نسبت به یکدیگر و افزایش اندازه ذرات در حین زینتر قطعه، با زمان نگهداری در دمای



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست نمونه های KNN در دماهای مورد نظر برای تعیین دمای T_1 .

تخلخل و انقباض نمونه های زینتر شده در دماهای مورد بررسی برای تعیین دمای مرحله اول زینتر (T_1) می باشد. مقادیر محاسبه شده برای میانگین اندازه ذرات نمونه ها (مطابق جدول ۱ و شکل ۵) بیانگر این است که نمونه ها در دمای 1124°C دارای کمترین میانگین اندازه دانه بوده و اندازه دانه های کل ریزساختار نزدیک به هم می باشند و یا به عبارتی فاکتور پراکندگی (Std Dev) کمی دارند، این در حالی است که

T_1 دمایی در نظر گرفته می شود که در کنار تخلخل کم و میانگین اندازه دانه مناسب، چگالی نسبی به حدود ۸۰-۷۰٪ چگالی تئوری برسد، اما برای ترکیبات KNN به دلیل حساس بودن به زینتر و داشتن یک محدود باریک دمایی در زینتر، دمای مرحله اول زینتر همان دمای زینتر نهایی یا دماهای نزدیک به آن در نظر گرفته شده و بررسی گردید. جدول ۱ بیانگر مقادیر محاسبه شده برای چگالی نسبی، میانگین اندازه دانه، درصد های

زینتر دو مرحله ای به طور زیادی بر چگالی و ریز ساختار نمونه های KNN که در ادامه به طور کامل توضیح داده شده اند، تاثیر گذار خواهد بود.

جدول (۲): مشخصات سیکل های مختلف زینتر دو مرحله ای.

سیکل حرارتی	T ₁ (°C)	T ₁ (min)	T ₂ (°C)	T ₂ (hour)
TSS1	۱۱۱۴	۱	۱۱۰۴	۴
TSS2	۱۱۱۴	۱	۱۱۰۹	۴
TSS3	۱۱۲۴	۱	۱۱۰۴	۴
TSS4	۱۱۲۴	۱	۱۱۱۴	۱
TSS5	۱۱۲۴	۱	۱۱۱۴	۲
TSS6	۱۱۲۷	۱	۱۱۰۷	۴
TSS7	۱۱۲۷	۱	۱۱۱۱	۲
TSS8	۱۱۲۷	۱	۱۱۱۴	۲

جدول (۳): نتایج به دست آمده از سیکل های مختلف بررسی شده از

زینتر دو مرحله ای.

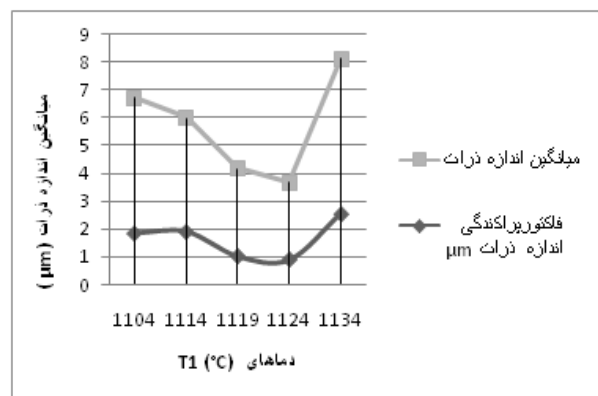
سیکل حرارتی	درصد دانسیته نسبی	درصد تخلخل	میانگین اندازه دانه ها (μm)	فاکتور پراکندگی اندازه دانه ها (μm)
TSS1	۹۳/۳	۴/۸	۴/۱۰	۱/۷
TSS2	۹۰/۸۸	۵/۶	۴/۷۷	۲/۳
TSS3	۹۵/۳	۲/۴۵	۳/۷۲	۱/۳۳
TSS4	۹۲/۶	۵/۹۵	۲/۳۶	۱/۰۰
TSS5	۹۵/۵	۴/۲۸	۴/۷۶	۱/۶
TSS6	۹۴	۴/۵۲	۵/۴۶	۲/۲۰
TSS7	۹۳/۳	۶/۶	۵/۲۷	۲/۰۵
TSS8	۹۲/۳۲	۵/۴۹	۵/۸۱	۲/۶۰

سیکل حرارتی TSS1 در شرایط T₁ = ۱۱۱۴ °C و T₂ = ۱۱۰۴ °C انجام شده است. عملیات سرد شدن از دمای T₁ تا دمای T₂ تا حد امکان به سرعت صورت گرفته است، پس از مدت زمان نگهداری ۴ h در دمای کمتر (T₂) چگالی نسبی از ۹۲/۲٪ به ۹۳/۳٪ رسیده است. سیکل حرارتی TSS2 نیز در شرایط ۱۱۱۴ °C تا دمای T₁ = ۱۱۱۴ °C و T₂ = ۱۱۰۹ °C انجام گرفت. پس از سرد شدن از دمای T₁ تا دمای T₂، در دمای ۱۱۰۹ °C به مدت ۴ h نگهداری شد. در این شرایط از زینتر دو مرحله ای، چگالی از مقدار ۹۲/۲٪ در دمای ۱۱۱۴ °C به مقدار ۹۰/۸۸٪ با نگهداری به مدت ۴ h در دمای ۱۱۱۴ °C رسید. از آنجایی ترکیبات KNN محدوده دمایی زینتر کم و باریکی دارند، در فاصله دماهای

کمترین چگالی و درصد تخلخل را نیز دارد. بنابراین موارد، دمای T₁ بهینه زینتر بر اساس بیشترین چگالی ضمن توجه به دارا بودن حداقل میزان تخلخل و میانگین اندازه دانه ها، دمای ۱۱۲۴ °C در نظر گرفته شد. با در نظر گرفتن دمای محاسبه شده برای T₁، حالات متفاوتی از زینتر دو مرحله ای با اعمال دماهای مختلف مراحل اول و دوم زینتر و زمان های گوناگون نگهداری در دماهای مرحله دوم و بدون نگهداری در دمای مرحله اول (t₁=1min)، بررسی شد. این شرایط مختلف از زینتر دو مرحله ای در جدول ۲ آمده است.

جدول (۱): خلاصه ای از میانگین اندازه دانه، درصد چگالی نسبی، تخلخل، انقباض و میزان پراکندگی اندازه دانه های نمونه های KNN در دماهای مورد بررسی جهت تعیین دمای T₁.

دمای T ₁ (°C)	زمان t ₂ (min)	دانسیته نسبی (%)	انقباض (%)	تخلخل (%)	میانگین اندازه ذرات (μm)	فاکتور پراکندگی اندازه ذرات (μm)
۱۱۰۴	۲	۷۶/۲۵	۱۴/۹۵	۳۶/۰۶	۴/۸۷	۱/۸۵
۱۱۱۴	۲	۹۰/۵۳	۱۶/۵	۶/۴۵	۴/۰۹	۱/۹۱
۱۱۱۹	۲	۹۱/۵	۱۶/۹	۷/۲۲	۳/۱۶	۱/۰۲
۱۱۲۴	۲	۹۲/۶	۱۶/۵	۰/۸	۲/۷۶	۰/۹
۱۱۳۴	۲	۹۱/۲۳	۱۶/۷	۸/۱۸	۵/۵۶	۲/۵۶



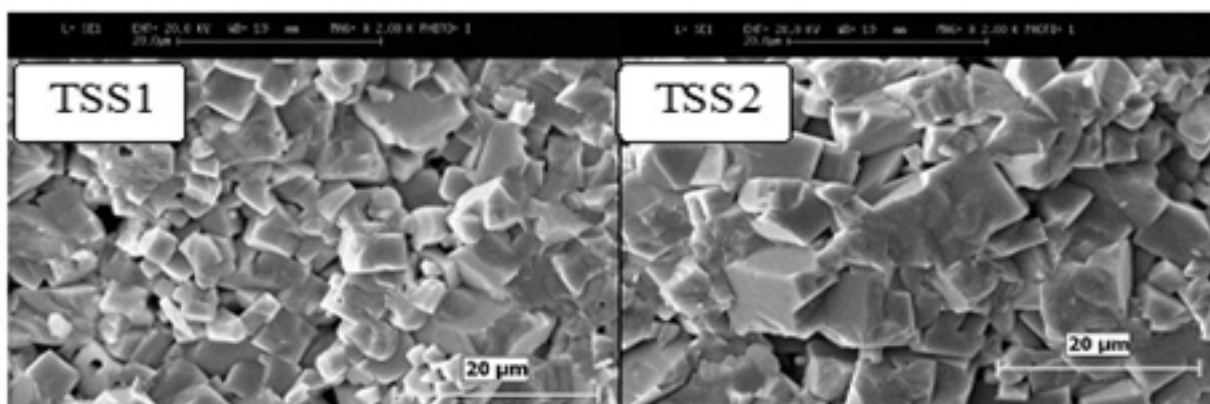
شکل (۵): نمودار میانگین اندازه ذرات و فاکتور پراکندگی اندازه ذرات

نمونه های زینتر شده در دماهای بررسی شده برای تعیین دمای T₁.

جدول ۳ نیز خلاصه ای از نتایج به دست آمده را نشان می دهد. نتایج به دست آمده حاکی از آن بود که پارامترهای موثر بر

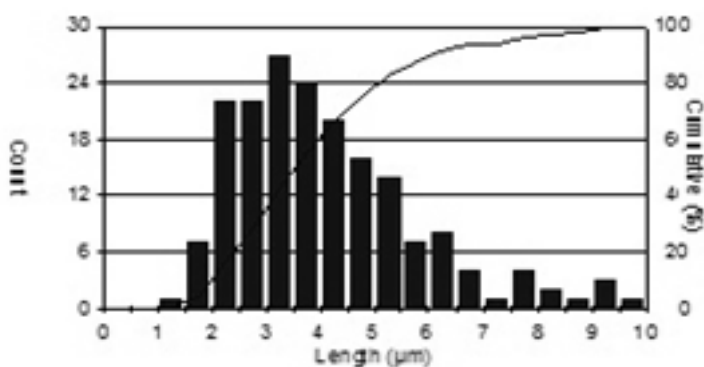
دارای ساختاری ریز دانه تر بوده و میانگین اندازه دانه کمتری دارد. در حالی که دارای چگالی بالاتری نیز می باشد. لذا می توان گفت که اختلاف دماهای T_1 و T_2 حائز اهمیت بوده و در یک دمای T_1 یکسان، دمای T_2 کمتر، نتایج بهتری را به همراه دارد. چرا که هر چقدر دمای T_2 به دمای مرحله اول نزدیک تر باشد، نمونه ها در معرض حرارت بالاتری زمان دهی می شوند و لذا رشد دانه بیشتر و چگالی کمتری کسب خواهند نمود.

نزدیک به یکدیگر نیز تغییرات زیادی رخ می دهد. لذا با توجه چگالی حاصل می توان گفت که با دمای T_1 یکسان و زمان نگهداری در دمای T_2 یکسان، دمای T_2 کمتر مطلوب می باشد. با توجه به نتایج میانگین اندازه دانه برای این دو سیکل حرارتی و تصاویر مربوط به سطح مقطع شکست آن ها، همان طور که در شکل ۶ آمده است و مقادیر درصد های چگالی نسبی و تخلخل نمونه ها در این سیکل های حرارتی، مشاهده می شود که TSS1



(الف)

(ب)



(ج)

شکل (۶): (الف) تصویر SEM از سطح مقطع شکست نمونه در حالت TSS1 (ب) تصویر SEM از سطح مقطع شکست نمونه در حالت TSS2 (ج) تغییرات اندازه دانه در حالت TSS1

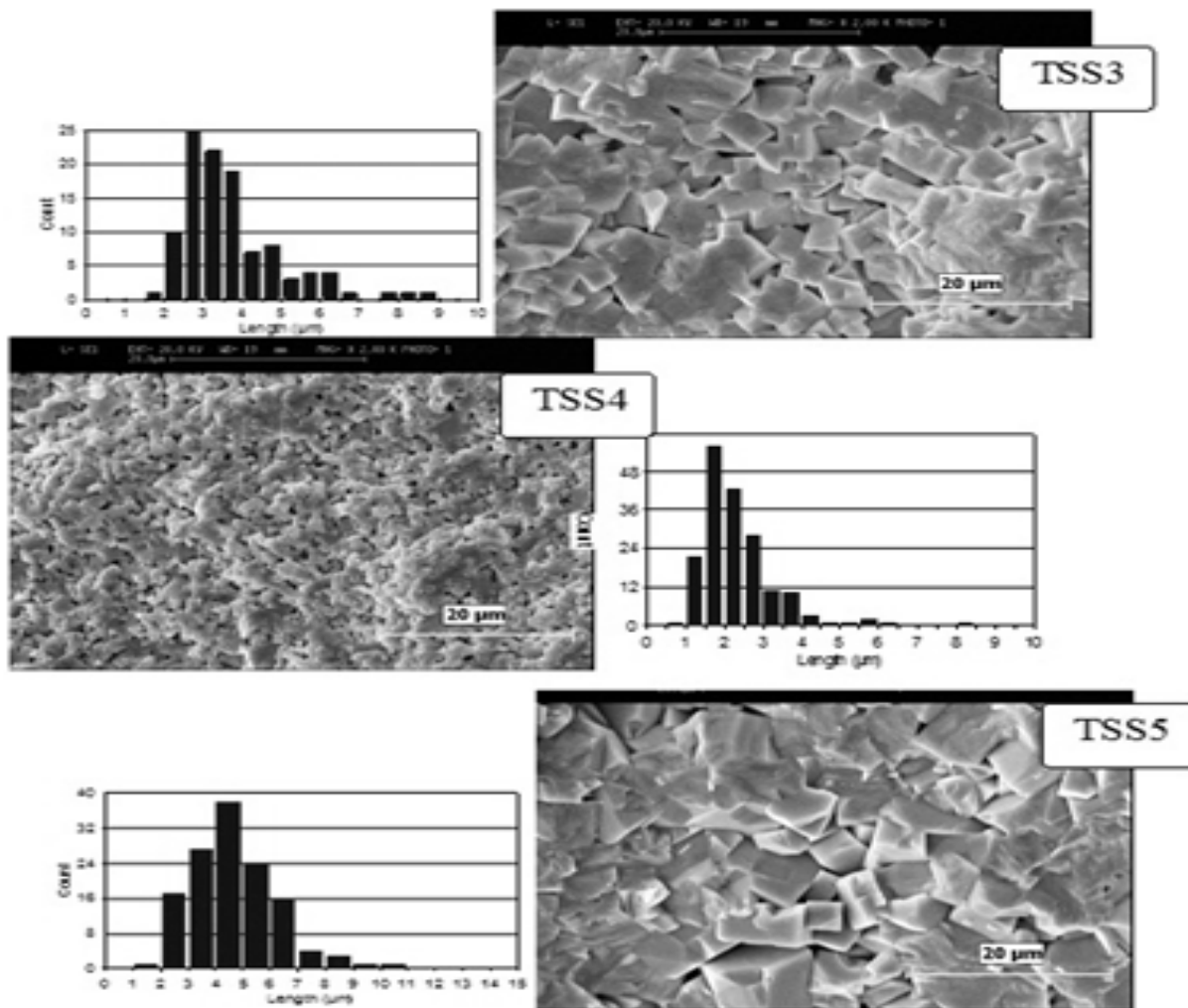
دمای T_1 تا دمای T_2 ، در دمای 1104°C به مدت ۴ h نگهداری شد. در این شرایط از زینتر دو مرحله ای، چگالی از مقدار ۹۲/۶٪ در دمای 1124°C به مقدار ۹۵/۳٪ با نگهداری به مدت ۴h در دمای 1104°C رسید. میانگین اندازه دانه ها به مقدار

سیکل های حرارتی TSS3 و TSS4 و TSS5 با دمای یکسان 1124°C ، با دماهای T_2 متفاوت و نیز زمان های نگهداری مختلف در دمای T_2 انجام شد. سیکل حرارتی TSS3 در شرایط $T_1=1124^\circ\text{C}$ و $T_2=1104^\circ\text{C}$ انجام شد. پس از سرد شدن از

$T_1=1124^\circ\text{C}$ و $T_2=1114^\circ\text{C}$ بوده و نمونه ها پس از سرد شدن تا دمای $T_2=1114^\circ\text{C}$ ، به مدت ۱ h در این دما نگهداری شدند. چگالی ها برابر با مقادیر چگالی در دمای $T_1=1124^\circ\text{C}$ بدون زمان نگهداری، گزارش گردید. در این حالت تخلخل بالاتری مشاهده گردید. شکل ۷ نشان می دهد که در TSS4 ذرات در نقاط مختلف ریز ساختار در کنار یکدیگر تجمع یافته و عملیات زینتر و جهت گیری ذرات به طور کامل صورت نگرفته است.

۳/۷۲ رسیده است، که نسبت به نمونه هایی که تا به حال با روش زینتر معمولی زینتر شده اند وضعیت بهتری دارد. بدین صورتکه میانگین اندازه دانه کمتری داشته و چگالی نیز از مقدار ۹۳/۵٪ در زینتر معمولی به ۹۵/۳٪ افزایش یافته است، که با توجه به هدف افزایش چگالی ترکیب نایوبات سدیم - پتاسیم، نتیجه قابل توجهی می باشد.

سیکل حرارتی TSS4 نیز در حالتی انجام شد که دمای $^\circ\text{C}$



شکل (۷): تصاویر مربوط به سطح مقطع شکست و نمودارهای اندازه ذرات ریز ساختار نمونه های زینتر شده در حرارتی TSS 3 و TSS 4 و

TSS 5

دمای $T_1=1124^\circ\text{C}$ رسیده و سپس تا دمای $T_2=1114^\circ\text{C}$ سرد شده و به مدت ۲ h در این دما نگهداری گردیدند. در این حالت چگالی ۹۵/۵٪ مشاهده گردید، اما تخلخل و میانگین اندازه ذرات بالاتری نسبت به نمونه های زینتر شده در شرایط زینتر

این مطلب را می توان به زمان کم نگهداری در دمای T_2 نسبت داد. و یا به عبارتی دیگر فرصت کافی برای زینتر نیافته اند.

سیکل حرارتی TSS5 نیز در شرایطی انجام شد که نمونه ها به

معمولی دیده می شود.

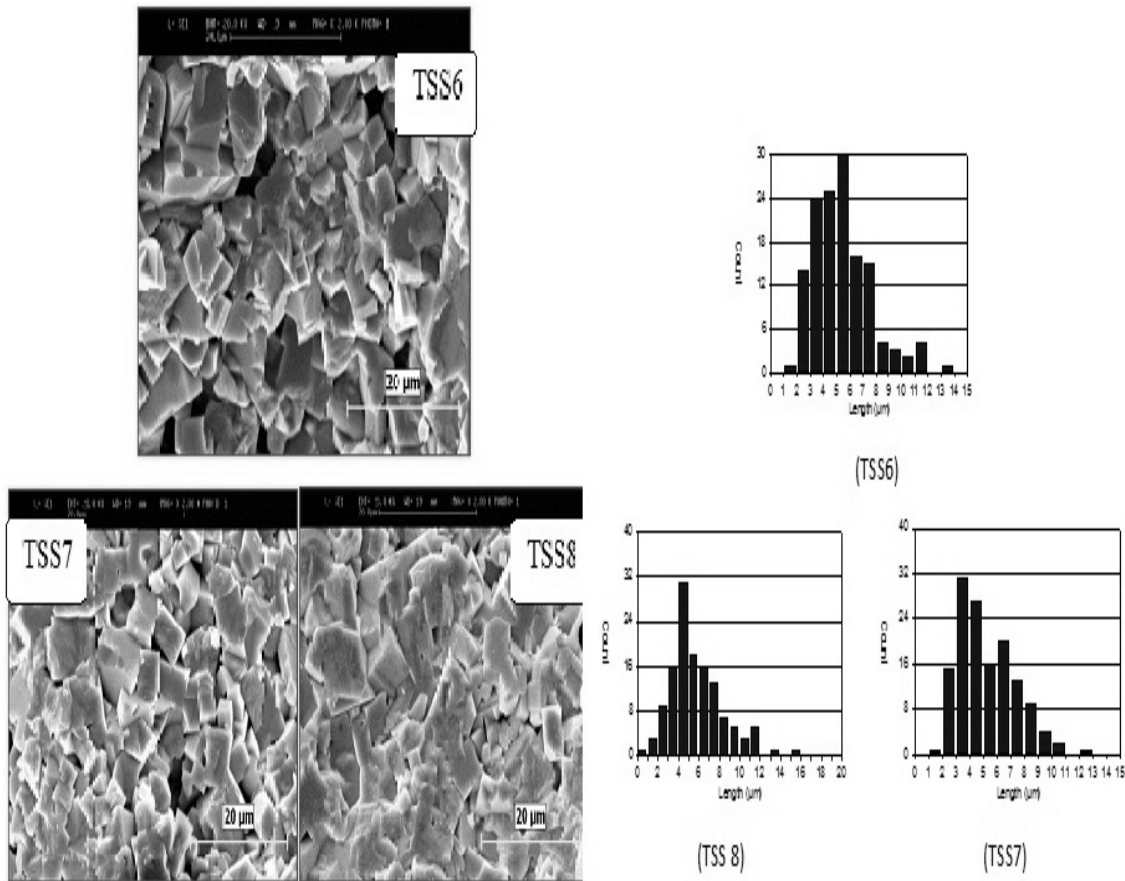
با هدف مقایسه و بررسی بهتر دمای بهینه $T_1 = 1124^\circ\text{C}$ محاسبه شده برای مرحله اول زینتر، سیکل های حرارتی TSS6 و TSS7 و TSS8 در دمای بالا تری از 1124°C ، یعنی $T_1 = 1127^\circ\text{C}$ و دما های T_2 و زمان های نگهداری متفاوت در این دما ها زینتر گردیدند.

در شکل ۸ تصاویر مربوط به سطوح مقطع شکست و نمودار های اندازه ذرات ریز ساختار نمونه های زینتر شده در این سیکل های حرارتی مشاهده می شود. سیکل حرارتی TSS6 در شرایط 1127°C و $T_1 = 1127^\circ\text{C}$ و زمان نگهداری ۴ h در دمای T_2 انجام شد. با توجه به تصاویر سطح مقطع شکست و نتایج حاصل شده دیده می شود که علی رغم چگالی ۹۴٪ ساختاری درشت دانه و متخلخل نسبت به نمونه های خوبی که در این کاربرد انتظار می رود، دارد. رشد افراطی دانه های ریز ساختار در این شرایط از زینتر را می توان به بالا بودن دمای T_1 نسبت داد. سیکل حرارتی دیگری که در این بخش بررسی گردید، TSS7 می باشد. در این سیکل از زینتر دو مرحله ای نمونه ها به دمای 1127°C رسیده و از این دما تا دمای 1111°C سرد شده و به مدت ۲ h در این دما نگهداری شدند. سیکل حرارتی TSS8 نیز در شرایط $T_1 = 1127^\circ\text{C}$ و $T_2 = 1114^\circ\text{C}$ و زمان نگهداری ۲h در دمای T_2 انجام پذیرفت. در اینجا می توان عنوان نمود که دمای $T_1 = 1127^\circ\text{C}$ دمای زیادی برای مرحله اول زینتر دو مرحله ای می باشد، و تمامی نمونه های زینتر شده با این دمای T_1 دارای تخلخل و میانگین اندازه دانه بیشتری نسبت به نمونه های زینتر شده با دمای $T_1 = 1114^\circ\text{C}$ و $T_1 = 1124^\circ\text{C}$ می باشند. به نوعی می توان گفت که افزایش دمای T_1 در این سیکل های زینتر دو مرحله ای موجب رشد افراطی شده است.

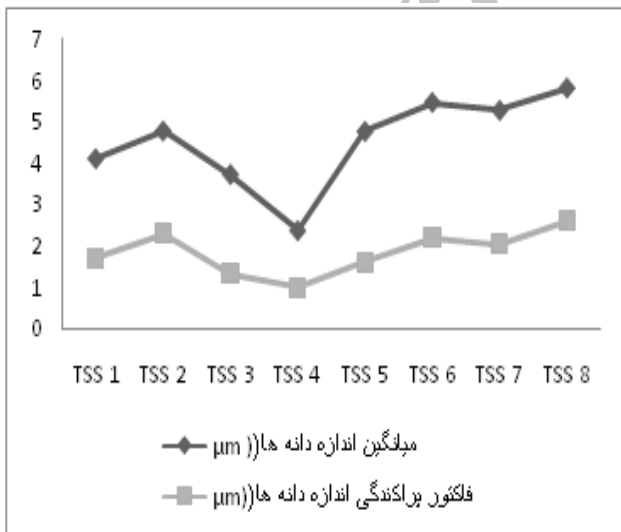
با توجه به بررسی ها و آزمایش های انجام شده، مطابق آنچه در

شکل های ۹ و ۱۰ مشاهده می شود، در میان نمونه های زینتر شده با روش زینتر دو مرحله ای، نمونه زینتر شده در حالت TSS3 ضمن اینکه چگالی بالایی دارد (۹۳/۳٪) دارای درصد تخلخل و میانگین اندازه ذرات کمتری نسبت به دیگر نمونه های زینتر شده در شرایط متفاوت از زینتر دو مرحله ای و نیز نمونه های زینتر شده با استفاده از روش زینتر معمولی می باشد. بررسی درصد تخلخل نیز همراه با دیگر ویژگی های ریزساختاری، امر مهمی بوده و لازم به توجه می باشد. چرا که در صورت وجود تخلخل در نمونه ها، هوای موجود در مکان های متخلخل مانع از جهت گیری دوقطبی های الکتریکی در اثر اعمال میدان شده و در نتیجه خاصیت پیزوالکتریسته کاهش می یابد. عملاً وقتی یک نمونه ی متخلخل در معرض ولتاژ الکتریکی قرار می گیرد، منجر به جرقه زدن و یا حتی شکسته شدن نمونه خواهد شد.

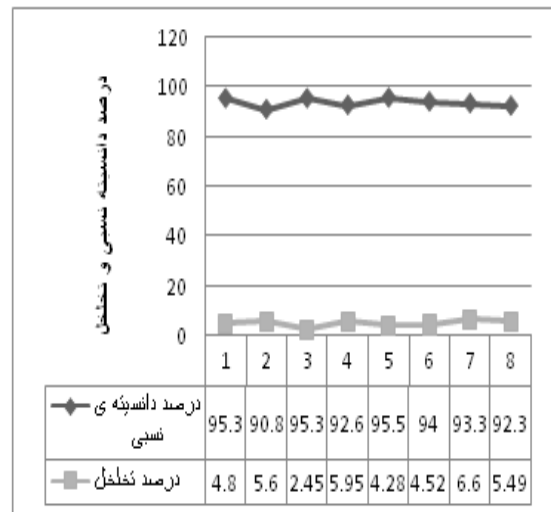
نمونه ی زینتر شده در حالت TSS5 نیز چگالی بالایی دارد (۹۵/۵٪) اما در صد تخلخل و میانگین اندازه دانه ی بالاتری دارد، حتی میانگین اندازه دانه آن از نمونه ی زینتر شده با روش معمولی نیز کمی بیشتر است. این امر را می توان به برابر بودن دمای مرحله ی دوم زینتر در این حالت ($T_2 = 1114^\circ\text{C}$) با دمای نهایی زینتر در روش زینتر معمولی، نسبت داد. لذا به این نتیجه می توان دست یافت که دمای T_2 کم تر و زمان نگهداری بیشتر در دمای T_2 ، قابلیت رسیدن به چگالی بالاتر و ریز ساختاری متراکم تر با اندازه دانه کوچکتر که دارای تخلخل کم تری نیز می باشد را فراهم می آورد. شکل ۱۱ تصاویر مربوط به سطح مقطع شکست نمونه های به دست آمده از زینتر دو مرحله ای که دارای بهترین ویژگی های ریزساختاری بوده را با نمونه ی زینتر شده با روش زینتر معمولی مقایسه و نشان داده است.



شکل (۸): تصاویر مربوط به سطوح مقطع شکست و نمودارهای اندازه ذرات ریز ساختار نمونه های زینتر شده در سیکل های حرارتی TSS6 و TSS7 و TSS8



شکل (۱۰): نمودار میانگین اندازه دانه ها و میزان فاکتور پراکندگی اندازه دانه های ریز ساختار نمونه های زینتر شده در سیکل های مختلف زینتر دو مرحله ای



شکل (۹): نمودار میانگین درصد چگالی نسبی و تخلخل نمونه های زینتر شده در سیکل های مختلف زینتر دو مرحله ای

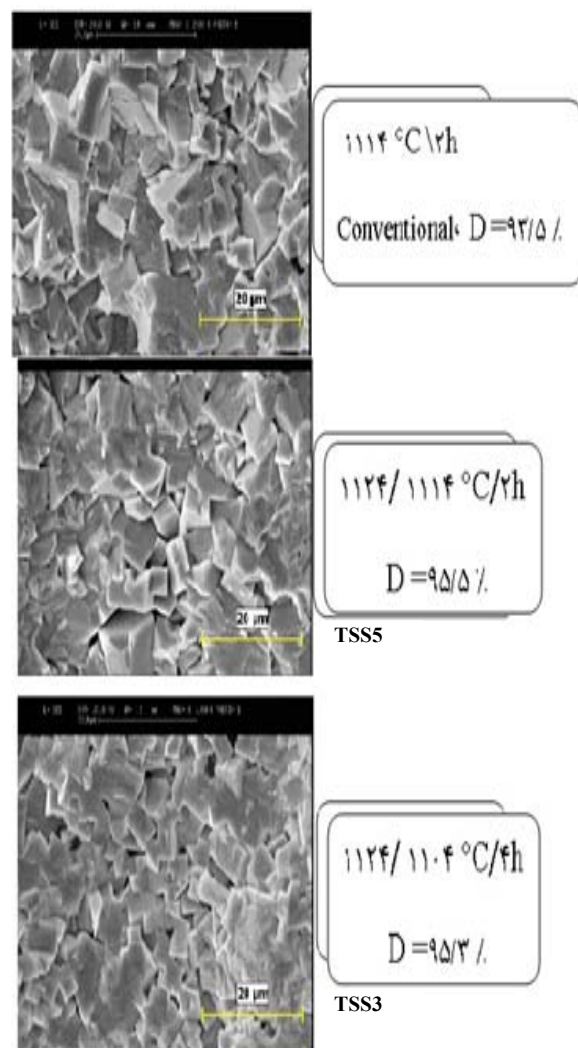
تعیین دمای T_1 بهینه از روش زینتر معمولی استفاده گردید. به طوری که یک سری از دماها انتخاب شده و نمونه ها با زمان نگهداری ۱-۲ min در این دماها زینتر شدند. از میان این دماها، دمای 1124°C ضمن دارا بودن چگالی ۹۲/۶، کم ترین میزان تخلخل و میانگین اندازه دانه را داشت، لذا به عنوان دمای T_1 بهینه منظور گردید. پس از آن سیکل های مختلفی از زینتر دو مرحله ای بررسی گردید. از میان آنها سیکل حرارتی $^\circ\text{C}$ به مدت ۴h، نمونه های با شرایط بهتری را نتیجه دهی نمود. نمونه های زینتر شده با این سیکل حرارتی دارای میانگین چگالی ۹۵/۳٪ بوده و این موضوع در مقابل بهترین نمونه هایی که تاکنون با روش زینتر معمولی به بیشترین چگالی ۹۳/۵٪ رسیده اند، قابل مقایسه می باشد. همچنین در این روش از زینتر، نمونه ها میانگین اندازه دانه و درصد تخلخل کم تری نسبت به نمونه های زینتر شده با روش معمولی داشتند. در نهایت می توان گفت که روش زینتر دو مرحله ای در یک شرایط کنترل شده می تواند منجر به افزایش چگالی، بهبود ریزساختار و در نتیجه افزایش خواص الکتریکی سرامیک KNN شود.

۵- تشکر و قدردانی

این پروژه با کد شناسه ی ۳۲۹۰۱۷ تحت حمایت پژوهشگاه مواد و انرژی به انجام رسیده است. از کلیه کارشناسان و کارمندان پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی کمال تشکر و قدردانی را دارم.

۶- مراجع

- [1] Y.L. Wang, Y.Q. Lu, M.J. Wu, D. Wang & Y.X. Li, "Low-temperature sintering and electrical properties of (K, Na)NbO₃ based lead-free ceramics with high Curie temperature", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. s295-S299, 2012.
- [2] S. Zhang, H.J. Lee, C. Ma, X. Tan & A.



شکل (۱۱): بررسی بهترین نمونه های زینتر شده (TSS۵ و TSS۳) با روش زینتر دو مرحله ای و مقایسه با نمونه زینتر شده با روش زینتر معمولی، از دیدگاه تصاویر سطح مقطع شکست نمونه ها

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق سرامیک پیزوالکتریک عاری از سرب نایوبات پتاسیم - سدیم با استفاده از روش زینتر دو مرحله ای ساخته شد. نتایج به دست آمده نشان داد که پارامترهای موثر بر این روش زینتر از جمله دمای مرحله اول زینتر (T_1)، مدت زمان نگهداری در دمای مرحله اول زینتر (t_1)، دمای مرحله دوم زینتر (T_2)، مدت زمان نگهداری در دمای مرحله دوم (t_2)، بر ریزساختار، چگالی و درصد تخلخل تاثیر گذار می باشد. در ابتدای کار برای

- Ionics, Vol. 190, pp. 99–105, 2011.
- [5] K. Maca, V. Pouchly & P. Zalud “Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 30, pp.583-589, 2010.
- [6] D. Wang, K. Zhu, H. Ji & J. Qiu, “Two-Step Sintering of the Pure $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Lead-Free Piezoceramics and Its Piezoelectric Properties”, Ferroelectrics, Vol. 392, pp.120-126, 2009.
- Fetiera. “Sintering Effect on Microstructure and Properties of $(K,Na)NbO_3$ Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society Vol. 94:11, pp. 3659-3665, 2011.
- [3] J. Fang, X. Wang, Z. Tian, C. Zhong & L. Li, “Two-Step Sintering: An Approach to Broaden the Sintering Temperature Range of Alkaline Niobate-Based Lead-Free Piezoceramics”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 93 [11], pp. 3552-3555, 2010.
- [4] M. Maleki Shahraki, S. A. Shojaee, M. A. Faghihi Sani, A. Nemati & I. Safaee, “Two-step sintering of ZnO varistors”, Solid State

Archive of SID