

## سنتر پیزوالکتریک بدون سرب $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$

### به روش آلیاژسازی مکانیکی

محمد رضا غضنفری<sup>\*</sup>، رسول امینی<sup>۲</sup>، مرتضی علیزاده<sup>۲</sup>، حامد احمدی اردکانی<sup>۱</sup>، محمد غفاری<sup>۳</sup>

#### چکیده

در این پژوهش، ترکیب الکتروسرامیک بیسموت-سدیم-باریم تیتانات  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (BNBT) به روش آلیاژسازی مکانیکی تولید شد و ساختار، ریزساختار، ترکیب شیمیایی و رفتار حرارتی آن به ترتیب به وسیله‌ی آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز EDX و آنالیز حرارتی DTA/TG بررسی شد. به کمک آنالیز XRD مشخص شد که در زمان‌های نخستین آسیاب‌کاری، پیک‌های مربوط به مواد اولیه حذف شده و پس از آسیاب‌کاری تا ۱۵۰ ساعت فاز پروسکایت BNBT به گونه‌ی جزئی تشکیل شده و به مرور زمان آسیاب‌کاری تا ۳۰۰ ساعت به گونه‌ای تقریباً کامل تشکیل می‌گردد. همچنین، به دلیل پهن شدگی پیکی که در  $2\theta$  بزرگتر از  $35^\circ$  وجود دارد (به‌ویژه در زمان ۱۵۰ ساعت) حضور مقدار زیادی فاز آمورف در ساختار مشخص است. نتایج آنالیز ریزساختاری نشان داد که با پیشرفت آسیاب‌کاری، اندازه‌ی ذرات پودر به گونه‌ای پیوسته، کاهش یافته و مورفولوژی آنها هم‌محور می‌شود. همچنین، ارزیابی ترکیب شیمیایی، توزیع همگن و یکنواخت عناصر را نشان داد. نتایج آنالیز حرارتی حضور فاز آمورف و همچنین، ایجاد فاز پروسکایت در حین آسیاب‌کاری را تایید نمود.

**واژه‌های کلیدی:** پیزوالکتریک بدون سرب، BNBT، آلیاژسازی مکانیکی، آنالیز ساختاری، آنالیز حرارتی.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

۲- استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

۳- دکتری مهندسی مواد، دانشکده برق، دانشگاه صنعتی نانیانگ سنگاپور.

\*- نویسنده مسئول مقاله: Ghazanfari.mr@gmail.com

## پیشگفتار

از آغاز شناخت مواد پیزوالکتریک، کاربردهای گسترده‌ای برای این مواد ارایه شد. از جمله موادی که سبب شکوفایی این کاربردها شد، تیتانات باریم  $(\text{BaTiO}_3)$  و تیتانات زیرکونات سرب (PZT) بود. ویژگی‌های خوب این مواد، به‌ویژه PZT، سبب شده است که همچنان این مواد یکی از اصلی‌ترین اجزای خانواده‌ی پیزوالکتریک‌ها باشد. در کنار خوبی‌های موجود، مواد یاد شده دارای معایبی نیز می‌باشند. در مورد  $\text{BaTiO}_3$  دمای کاربردی پایین به دلیل دمای کیوری کم این ماده (حدود  $120^\circ\text{C}$  درجه‌ی سانتی‌گراد)، محدودیت زیادی را در کاربردهای آن ایجاد کرده است [۱-۳]. خانواده‌ی PZT افزون بر ویژگی‌های مطلوب پیزوالکتریک نظیر ثابت پیزوالکتریک بالا، دارای دمای کیوری مناسبی نیز می‌باشد؛ اما به دلیل سمی بودن ترکیبات سرب، از نظر ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی به هیچ عنوان مطلوب نمی‌باشد. همین موضوع سبب شده است که پژوهش‌های گسترده‌ای برای رسیدن به ترکیباتی که با وجود داشتن ضرایب پیزوالکتریک قابل قبول و دمای کیوری مناسب، مشکلات زیست محیطی نیز ایجاد نکنند، انجام پذیرد. یک سری از این ترکیبات پیزوالکتریک بدون سرب، خانواده‌ی تیتانات‌های بیسموت سدیم (BNT) می‌باشد که در گروه فروالکتریک‌های با ساختار پروسکایت از نوع  $\text{ABO}_3$  می‌باشد [۱-۶].

ترکیب  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  دارای دمای کیوری مناسبی می‌باشد، اما ویژگی‌های پیزوالکتریک آن در مقایسه با PZT چندان مطلوب نیست و دلیل آن قابلیت قطبیده شدن ضعیف آن است [۷ و ۱۰] که از مقاومت الکتریکی پایین و میدان پسماندزداي مورد نیاز (Coercive Field) بالای آن ناشی می‌شود [۸-۱۰]. همچنین، در این ترکیب برای رسیدن به دانسیته‌ی بالا نیاز به دمای زینترینگ بیش از  $1200^\circ\text{C}$  درجه‌ی سانتی‌گراد است. از آن‌جا که ترکیبات Bi در چنین دماهایی ( $1130^\circ\text{C}$  درجه‌ی سانتی‌گراد) تبخیر می‌گردند، لذا برای جلوگیری از این مشکل، BNT در دمایی حدود  $1100^\circ\text{C}$  درجه‌ی سانتی‌گراد زینتر می‌شود، در نتیجه دانسیته‌ی پایین‌تری نسبت به حالت ایده‌آل به دست می‌آید. در این حالت برای

رسیدن به دانسیته‌ای معادل  $95\%$  درصد دانسیته‌ی تئوری، می‌بایست عملیات حرارتی به مدت بیش از  $100$  ساعت در دمای  $1100^\circ\text{C}$  درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شود [۱ و ۲]. یکی از راه حل‌هایی که برای بهبود این مسئله ارایه شده است، ساخت BNT با ترکیبی در نزدیکی مرز ساخت Morphotropic Phase Boundary (MPB) تراگونال-رمبوهدرال می‌باشد، ترکیب  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  که سبب کاهش  $E_c$  (میدان مورد نیاز) می‌گردد [۹]. در نتیجه ویژگی‌ها از جمله ضریب پیزوالکتریک تا اندازه‌ی زیادی افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که می‌توان در زمان و دمای زینتر پایین‌تری به حد مطلوب و مورد نظر از ویژگی‌ها دست یافت [۹]. مناسب‌ترین مقدار  $x$  براساس شکل ۱، بر پایه‌ی نمودار فازی  $\text{BaTiO}_3$  و BNT انتخاب می‌گردد. مقدار  $x=0.06$  روی مرز رموهدرال قرار گرفته که این موضوع به دلیل افزایش قابلیت قطبش، سبب بهبود محسوس ویژگی‌های پیزوالکتریک و پیروالکتریک می‌گردد [۲].

روش رایج در ساخت پیزوالکتریک‌ها، روش مخلوط اکسیدها می‌باشد که طی آن همگنی کامل ترکیب، کمتر به دست می‌آید. در این روش، پودرها معمولاً به دمای کلسیناسیون بالا و همچنین، دما و زمان زینترینگ زیادی نیاز دارند، همین عوامل سبب می‌شود ترکیب از همگنی کمتری برخوردار باشد. همچنین، انرژی و هزینه‌ی بیشتری مصرف می‌شود [۲-۶].

یکی از روش‌های ساخت پیزوالکتریک‌ها روش آلیاژسازی مکانیکی است که به دلیل ایجاد کرنش و انرژی بالا در ماده، می‌تواند سبب کاهش دما و زمان مورد نیاز برای عملیات کلسیناسیون و زینترینگ گردد که این عاملی برای رسیدن به دانسیته‌ی بهتر و در نتیجه ویژگی‌های پیزوالکتریک بهتر با صرف انرژی کمتر است. از دیگر مزایای این روش، استفاده از مواد اولیه‌ای با قیمت کمتر نسبت به سایر روش‌ها مانند روش‌های شیمیایی است؛ هرچند احتمال ایجاد آلودگی در ترکیب در حین فرآیند بیشتر است [۱۱-۱۹]. روش آلیاژسازی مکانیکی می‌تواند به گونه‌ی آسیاب‌کاری تر و یا خشک انجام پذیرد. در فرآیند آسیاب‌کاری تر، امکان ورود آلودگی بیشتر می‌باشد. همچنین، مرحله‌ی خروج عامل ترکنده نیز به

گرفته شد. همچنین، نسبت چرخش دیسک آسیا به چرخش محفظه‌ها ۱:۲ بود. عملیات آسیاب‌کاری به‌گونه‌ی خشک انجام شد. در زمان‌های ۲ تا ۳۰۰ ساعت در بازه‌های زمانی مشخص از پودرها نمونه‌برداری شد و برای بررسی‌های ساختاری تحت آنالیز (XRD) به‌وسیله‌ی دستگاه (XRD-Bruker Advance2) قرار گرفت. بازه‌ی زمانی و بازه‌ی مکانی پرتوهای آزمایش‌ها به‌ترتیب برابر ۳ ثانیه و ۰/۰۲ درجه در نظر گرفته شد. با استفاده از (SEM) مورفولوژی و نحوه‌ی توزیع اندازه‌ی ذرات بررسی شد. SEM مورد استفاده در این پژوهش مدل (JEOL JSM-6349F) می‌باشد. همچنین، از آنالیز EDX برای بررسی چگونگی توزیع عناصر استفاده شد. در ضمن EDX مورد استفاده از نوع Windowless بوده، لذا قابلیت تشخیص عناصر سبک‌تری نظیر اکسیژن را نیز دارا می‌باشد. همچنین، آنالیز حرارتی افتراقی (DTA/TG) به‌کمک دستگاه (Shimadzu) نیز با سرعت حرارت‌دهی  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و در اتمسفر هوا انجام شد. در نهایت، پودر ۳۰۰ ساعت آسیاب‌کاری شده برای مقایسه‌ی اثر کلسیناسیون، در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌مدت ۳۰ دقیقه حرارت‌دهی شد و دوباره تحت آنالیز XRD قرار گرفت.

## نتایج

### آنالیز ساختاری

شکل ۲، نشان دهنده‌ی تعدادی از نتایج تست‌های XRD انجام شده روی نمونه‌های آسیاب‌کاری شده در مدت زمان‌های گوناگون می‌باشد. در نمودار مربوط به XRD نمونه‌ی مخلوط اکسیدها پیش از عملیات آسیاب‌کاری پیک‌های مواد اولیه مشخص می‌باشد. بررسی آنالیز ساختاری انجام شده به کمک XRD نشان داد که در زمان‌های اولیه (کمتر از ۲۴ ساعت)، ترکیب نمونه‌ها به‌گونه‌ی کامل شامل مواد اولیه بودند و فاز جدیدی تشکیل نشد. با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا حدود ۵۰ ساعت، هم‌چنان مواد اولیه حضور داشته و فاز پروسکایت تشکیل نشد. اما بررسی نمودارها نشان‌دهنده‌ی افزایش پهنای (Broadening) پیک‌ها و همچنین، کاهش ارتفاع آنها بود. افزایش پهنای پیک‌ها می‌تواند ناشی از عواملی

روند کاری افزوده می‌شود، به همین دلایل، روش خشک می‌تواند مناسب‌تر باشد [۱۲-۱].

همان‌گونه که بیان شد، یکی از روش‌های مناسب به‌منظور ساخت مواد پیزوسرامیک روش آلیاژسازی مکانیکی به‌کمک آسیای پراثرژی می‌باشد که از دهه‌ی ۸۰ میلادی به‌گونه‌ای گسترده مورد استفاده قرار گرفت [۱۹]. از جمله پیزوسرامیک‌های تولیدی به این روش  $\text{BaTiO}_3$ ، PZT و  $\text{PbTiO}_3$  می‌باشند [۱۱ و ۱۹]. روش‌های رایجی که تاکنون برای تولید ترکیب BNBT به‌کارگرفته شده است شامل روش مخلوط اکسیدها، روش‌های شیمیایی و همچنین، روش مخلوط اکسیدها با آسیاکاری در زمان‌های کم می‌باشد. همچنین، دما و زمان کلسیناسیون و زینترینگ پودرهای تولید شده به‌وسیله‌ی این روش‌ها نسبتاً بالا می‌باشد که سبب تاخیر عنصر Bi و کاهش قابلیت قطبیده شدن و ویژگی‌های پیزوالکتریک این ماده می‌گردد [۱۸]. در روش آلیاژسازی مکانیکی، امکان کاهش دما و زمان کلسیناسیون و همچنین، زینترینگ وجود خواهد داشت و انتظار می‌رود تاثیر بسزایی در بهبود ویژگی‌ها داشته باشد. در این پژوهش، سعی شده است با روش آلیاژسازی مکانیکی به کمک آسیاب‌کاری در مدت زمان‌های بالا، به فاز BNBT دست یافت.

### روش پژوهش

مواد اولیه‌ای که برای ساخت ترکیب BNBT در این پژوهش استفاده شدند، شامل  $\text{TiO}_2$  (مرک، آلمان) با خلوص  $>99.9\%$ ،  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ریدل، آلمان) با خلوص  $>99.9\%$ ،  $\text{BaO}$  (مرک، آلمان) با خلوص  $>99.5\%$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (مرک، آلمان) با خلوص  $>99.5\%$  با نسبت  $(\text{TiO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{BaO})$  35.88:48.98:11.03:4.11 بودند. پس از توزین هر یک از مواد اولیه براساس استوکیومتری، آنها به‌صورت خشک با یکدیگر مخلوط شد، سپس عملیات آسیاب‌کاری شروع شد. آسیای مورد استفاده از نوع سیاره‌ای چهار محفظه‌ای بوده و بدنه‌ی محفظه‌ها و همچنین، گلوله‌ها از جنس فولاد تمپر شده‌ی کرم سخت شده بودند. قطر گلوله‌های مورد استفاده در دو اندازه‌ی ۱۰ میلی‌متر و ۲۰ میلی‌متر بودند. نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ و سرعت چرخش آسیا  $300\text{rpm}$  در نظر

وسپله‌ی SEM تصویر برداری انجام شد. نتایج به دست آمده، نشان داد که با افزایش زمان آسیاب‌کاری، اندازه‌ی ذرات به‌طور پیوسته کاهش می‌یابد. همچنین، مورفولوژی ذرات در حین آسیاب‌کاری طی روند بسیار آهسته‌ای به سمت کروی شدن میل می‌کند. شکل ۳، تصویر SEM نمونه‌های آسیاب‌کاری شده در مدت زمان‌های گوناگون را نشان می‌دهد. همچنین، بررسی‌های انجام شده روی نمونه‌ی ۳۰۰ ساعت آسیاب‌کاری شده به‌کمک نرم‌افزار Image Analyzer نشانگر اندازه‌ی ذراتی بین ۲۸۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر می‌باشد.

همچنین، بر روی نمونه‌ها در زمان‌های گوناگون آسیاب‌کاری، آنالیز EDX انجام شد. چگونگی توزیع عناصر در ترکیب بررسی شد و نتیجه نشان دهنده‌ی توزیع کاملاً یکنواخت آنها بود. پیک‌های مربوط به Au موجود در آنالیز EDX به‌دلیل پوشش‌دهی طلا در حین آنالیز می‌باشد. شکل ۴، نشان دهنده‌ی نتایج آنالیز EDX نمونه‌ی ۳۰۰ ساعت آسیاب‌کاری شده می‌باشد. همچنین، در شکل ۵، چگونگی توزیع هر یک از عناصر سازنده در ترکیب این نمونه دیده می‌شود.

### آنالیز حرارتی

آنالیز حرارتی DTA و TG نیز روی نمونه‌ی ۳۰۰ ساعت آسیاب‌کاری شده انجام گرفت که نتایج براساس شکل ۶ می‌باشد. در نمودار DTA نخست در حدود ۳۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد پیک آگزوترمیک مشاهده می‌شود که مربوط به حذف تنش موجود در ماده است [۱۲ و ۶]. در ادامه در حدود ۵۵۰ تا ۵۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد پیک اندوترمیک وجود دارد که به‌دلیل استحاله‌ی فازی پروسکایت BNBT تشکیل شده طی فرآیند آسیاب‌کاری از رمبوهدرال به تتراگونال می‌باشد [۳]. همچنین، در این دما با بیشتر فعال شدن سازوکارهای نفوذی، استحاله‌ی تشکیل فاز پروسکایت از مواد اولیه‌ی باقی‌مانده در ساختار صورت گرفته در ایجاد پیک در آنالیز DTA موثر می‌باشد. سپس، در حدود ۷۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد یک پیک آگزوترمیک مشاهده می‌شود که با توجه به وجود مقدار زیادی فاز آمورف در ساختار و تبدیل آن به فاز کریستالی پروسکایت در این دما، قابل توجیه است. در

چون کاهش اندازه‌ی بلورک‌های مواد اولیه، ایجاد فاز آمورف و همچنین، ایجاد و افزایش کرنش در ماده باشد [۲۰]. با ادامه‌ی روند آسیاب‌کاری، نتایج تست XRD در مدت ۸۰ ساعت، بیانگر کاهش محسوس‌تر شدت پیک‌های مواد اولیه و ادامه‌ی روند افزایشی پهنای پیک‌ها می‌باشد. سپس، با ادامه‌ی روند کاهشی ارتفاع پیک‌های مواد اولیه، در زمان‌های بیش از ۱۵۰ ساعت پیک‌های فاز پایروکلر و به‌ویژه پروسکایت به‌گونه‌ای واضح آشکار گردید، همچنین، پیک‌های  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  به‌طور کامل حذف گردید. با ادامه‌ی روند، به‌تدریج پیک‌های پروسکایت افزایش و پیک‌های پایروکلر کاهش پیدا کردند. در نهایت، پس از ۳۰۰ ساعت آسیاب‌کاری بر اساس شکل ۲، پیک‌های پروسکایت تا حد بسیار زیادی افزایش و پیک‌های پایروکلر کاهش یافت. در این مرحله مقدار کمی از مواد اولیه ( $\text{TiO}_2$ ) موجود بود. همچنین، پهنای پیک‌ها می‌تواند نشانگر وجود درصدی فاز آمورف در ترکیب باشد. چنانچه در نمودار نمونه‌ی ۳۰۰ ساعت آسیاب‌کاری شده دیده می‌شود، در پراش‌های درجات بالا ( $2\theta > 50^\circ$ ) پیک‌ها محو و نامشخص هستند که یکی از دلایل این موضوع حضور فاز آمورف در ترکیب می‌باشد [۱۳].

در نمودار XRD نمونه‌ی ۳۰۰ ساعت آسیاب‌کاری شده‌ای که به‌مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کلسینه شده است، مشاهده می‌شود که پیک‌های فاز پروسکایت واضح‌تر شده و پیک‌های مواد اولیه تا حدود بسیار زیادی حذف گردیده است و نسبت پیک‌های فاز پروسکایت به فاز پایروکلر افزایش یافته که نشانگر افزایش میزان پروسکایت است. همچنین، دیده می‌شود که در پراش‌های درجات بالاتر ( $2\theta$  بالاتر) بعضی از پیک‌ها تا حدودی آشکارتر شده‌اند که یکی از دلایل آن احتمال جوانه‌زنی فاز کریستالی از درون فاز آمورف می‌باشد [۱۳]. به‌طورکلی با افزایش زمان آسیاب‌کاری، انتظار می‌رود که اندازه‌ی بلورک‌های مواد اولیه کاهش و میزان فاز آمورف ایجاد شده، افزایش یابد.

### آنالیز ریزساختاری

از نمونه‌های آسیاب‌کاری شده در زمان‌های متناوب به

سبب به هم خوردن موقتی ترکیب استوکیومتری فاز پروسکایت BNBT می‌گردد. در نتیجه با افزایش زمان آسیاب‌کاری، شرایط برای تشکیل سریع‌تر و بیشتر فاز پایروکلر به نسبت فاز پروسکایت فراهم می‌گردد [۲۱].

چون مواد اولیه در مناطق ناحیه‌های کمتری از نمونه می‌تواند با نسبت مناسبی برای ایجاد فاز پروسکایت با یکدیگر ترکیب شود، در نتیجه تمایل به تشکیل فاز در دسترس‌تر بیشتر می‌شود [۲۱ و ۱۸ و ۱۷ و ۱۶]. نتایج XRD نیز این مسئله را تایید می‌کند. با ادامه‌ی زمان آسیاب‌کاری مقدار بیشتری از فاز کریستالی مواد اولیه باقی‌مانده، می‌تواند امکان تبدیل به فازهای میانی را بیابد. همچنین، میزان بیشتری از فاز پایروکلر می‌تواند به فاز پروسکایت تبدیل گردد. در نهایت، پس از ۳۰۰ ساعت آسیاب‌کاری بخش زیادی از مواد اولیه و فاز میانی (پایروکلر) تبدیل به فاز پروسکایت شده و این فاز میزان بیشتری نسبت به پایروکلر دارد.

در نمودار آنالیز حرارتی DTA نیز مشاهده می‌شود که پیک تشکیل پروسکایت نسبت به روش‌های سنتی کاهش یافته است که این موضوع می‌تواند برگرفته از روش تولید محصول باشد. زیرا به دلیل امکان تولید ترکیب مورد نظر به صورت ذراتی با اندازه‌ی کمتر به دلیل اعمال تنش مکانیکی در طی آلیاژسازی مکانیکی فعالیت‌پذیری آن می‌تواند افزایش یابد [۲]. وجود پیک کاهشی در نمودار TG در حدود دمای ۵۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نیز که ناشی از تجزیه‌ی کربنات است، نشان‌دهنده‌ی وجود مقدار جزئی از مواد اولیه می‌باشد [۱۵-۱۴].

بالا بودن نسبی زمان آسیاب‌کاری در این پژوهش می‌تواند در اثر پایین بودن انرژی وارده در حین فرآیند به وسیله‌ی آسیاب سیاره‌ای مورد استفاده و همچنین، حجم کم محفظه‌ی آسیاب‌کاری به کار رفته باشد که استفاده از آسیابی با انرژی بالاتر و یا استفاده از افزایش سرعت آسیاب‌کاری می‌تواند زمان لازم برای تکمیل روند را کاهش دهد.

همچنین، کلسیناسیون پودر آسیاب شده نشان داد که حتی با اعمال زمان‌های کمتر آسیاب‌کاری نیز می‌توان میزان زمان و دمای کلسیناسیون و همچنین، زینترینگ را به‌گونه‌ی چشمگیری کاهش داد. زیرا افزون بر کاهش

نهایت در حدود دمای ۸۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد پیک اندوترمیک دیگری دیده می‌شود که تحت تاثیر استحاله‌ی فاز BNBT از ساختار تتراگونال به مکعبی می‌باشد [۱۵ و ۱۴].

در آنالیز TG نیز کاهش چشمگیری در حدود دمای ۵۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد وجود دارد که به تجزیه‌ی کربنات و تشکیل فاز پروسکایت از ترکیب مواد اولیه مربوط است [۱۵-۱۴].

## بحث

در آلیاژسازی مکانیکی به کمک آسیاب پرانرژی از آنجا که اساس کار بر پایه‌ی نیروی مکانیکی است و در حین فرآیند، کرنش شدیدی به پودر وارد می‌شود، لذا این کرنش شدید سبب تغییر در فراسنج ساختمانی کریستال شده و سبب افزایش مقدار  $d$  (فواصل صفحات کریستال) می‌گردد. در نتیجه پیک‌های XRD مقداری به سمت  $2\theta$  های کمتر انتقال می‌یابند (در این پژوهش در حدود  $0/1$  تا  $0/7$  درجه) که این مقدار به انرژی وارد شده در حین فرآیند و نوع ماده وابسته است [۱۳]. با توجه به سازوکار آلیاژسازی مکانیکی انتظار می‌رود که در زمان‌های نخستین، آسیاب‌کاری مواد اولیه کاهش یافته و به مرور زمان به صورت فازهای نهایی درآید [۱۹ و ۱۱]. عملیات خردایش و کاهش اندازه‌ی مواد اولیه به چند عامل بستگی دارد از جمله مقدار هر یک از مواد در ترکیب استوکیومتری و بویژه نوع ماده می‌تواند موثر باشد. هر اندازه که ماده‌ی اولیه مشخص، دارای دمای ذوب بالاتری باشد زمان بیشتری برای کاهش اندازه‌ی بلورک و تبدیل به فاز آمورف نیاز دارد [۲۱]. بر این اساس، در حین آسیاب‌کاری کاهش اندازه‌ی بلورک‌های BaO سریع‌تر از همه و  $TiO_2$  آهسته‌تر از همه است. این عامل دلیلی برای حذف سریع‌تر پیک‌های BaO و تشکیل فاز آمورف آن است. این موضوع سبب می‌شود تا در مراحل اولیه از آسیاب‌کاری هنوز مقدار قابل توجهی  $Bi_2O_3$  و  $TiO_2$  موجود باشد، ولی مقدار ناچیزی BaO کریستالی در ترکیب باشد که این مسئله در نتایج XRD به روشنی مشخص شده است. کاهش اندازه‌ی بلورک و امکان ایجاد فاز آمورف هر یک از مواد اولیه به گونه‌ی غیر یکنواخت

ویژگی‌ها به‌ویژه ویژگی‌های پیزوالکتریک و دی‌الکتریک ماده گردد.

### نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که می‌توان به‌کمک روش آلیاژسازی مکانیکی نیز به ترکیب پیزوالکتریک بدون سرب BNBT دست یافت. همچنین، در این روش می‌توان ترکیبی با اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر (به‌گونه‌ی زیر میکرونی) نسبت به سایر روش‌های رایج تولید نمود. تولید به‌وسیله‌ی این روش، می‌تواند تغییراتی در رفتار حرارتی ترکیب نسبت به سایر روش‌ها را سبب گردد. از سوی دیگر، تولید به‌کمک آلیاژسازی می‌تواند سبب کاهش دما و زمان کلسیناسیون گردد که این موضوع در کنار روش تولید می‌تواند سبب کاهش هزینه‌ی نهایی تولید شود.

دمای تشکیل پروسکایت از مواد اولیه، به‌دلیل وجود کرنش دمای تبدیل فاز پایروکلر به پروسکایت نیز کاهش می‌یابد.

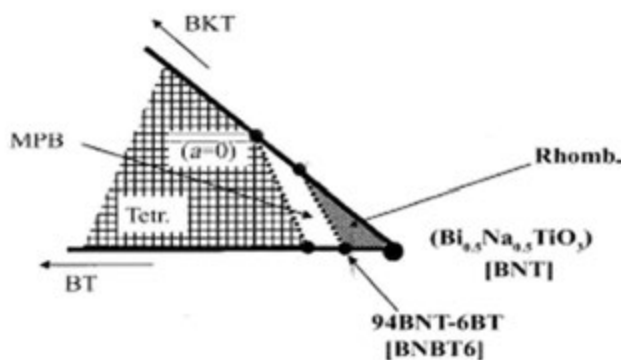
از آن‌جایی که در حین روند آلیاژسازی کرنش بسیاری در درون پودر ایجاد شده است و از سویی چون اندازه‌ی ذرات نیز بسیار کوچک‌تر از دیگر روش‌های رایج است، شانس تشکیل حفره (Pore) در حین زینترینگ کاهش می‌یابد و قابلیت زینترینگ را بهبود می‌بخشد. همچنین، زمان و دمای کمتر زینتر سبب جلوگیری از افزایش فرآیند رشد حفره‌ها می‌شود. نتیجه‌ی مجموع این عوامل امکان دستیابی به دانسیته‌ی بالاتر در شرایط مشابه را فراهم می‌آورد که این موضوع می‌تواند سبب بهبود تمامی

Archive of SID

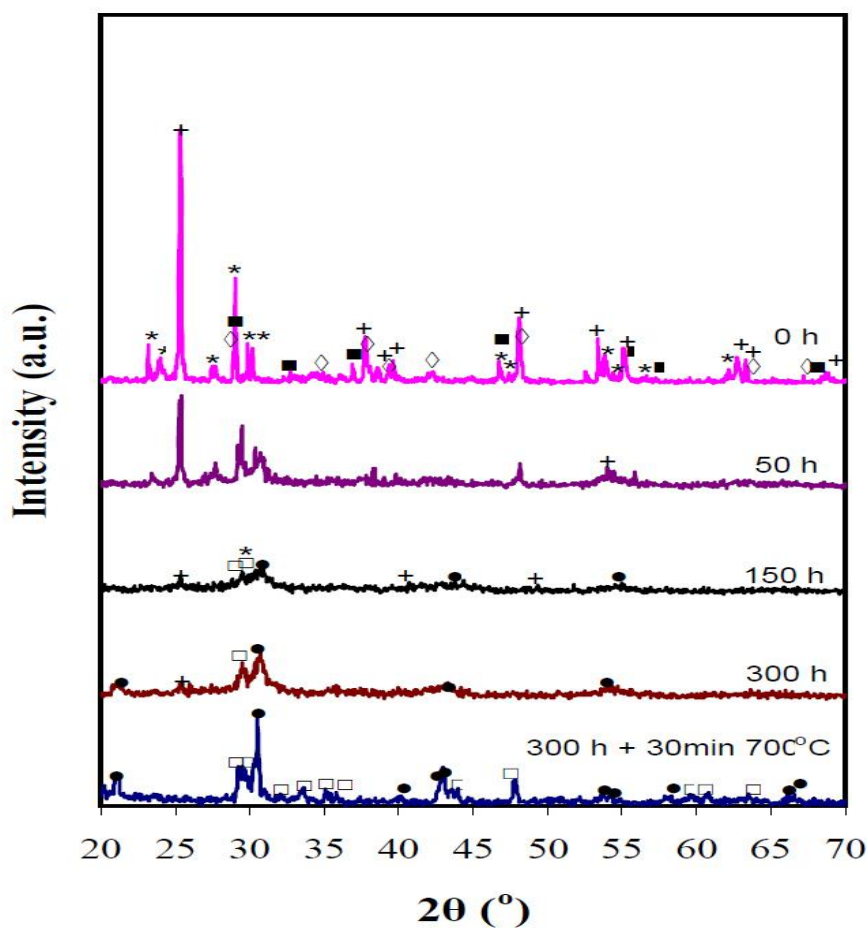
**References:**

- 1- T. Takenaka, H. Nagata, "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 ,2693-2700, (2005).
- 2- P. K. Panda, "Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials", *J. Mater. Sci.* 44:5049-5062, (2009).
- 3- T. Takenaka & H. Nagata & Y. Hiruma & Y. Yoshii & K. Matumoto, "Lead-free piezoelectric ceramics based on perovskite structures", *J. Electroceram.* 19:259-265, (2007).
- 4- Y. Saito, H. Takao and et al, "High Performance Lead-free Piezoelectric Material", *Spec. Iss. Proc. Desi. Single Crys. Textur. Polycrys. Adv. Elec. Dev.* (2009).
- 5- F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini, E. Mercadelli, and C. Galassi, "Phase transitions and phase diagram of the ferroelectric perovskite  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  by anelastic and dielectric measurements", *Phys. Rev. B* 81, 124-144 (2010).
- 6- M. S. Yoon , N. H. Khansur, B. K. Choi, Y. G. Lee, S. C. Ur, "The effect of nano-sized BNBT on microstructure and dielectric/piezoelectric properties", *Ceram. Int.* 35, 3027-3036, (2009).
- 7- T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma, "Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 47, No. 5, pp. 3787-3801,( 2008).
- 8- W. Chen, S. Kume, K. Watari, " Molten salt synthesis of  $0.94(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$   $0.06\text{BaTiO}_3$  powder", *Mater. Lett.* 59, 3238 - 3240, (2005).
- 9- M. Cernea, E. Andronescu, R. Radu, F. Fochi, C. Galassi, " Sol-gel synthesis and characterization of  $\text{BaTiO}_3$ -doped  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics", *J. Alloys. Compd.* 490, 690-694, (2010).
- 10- G. Picht, J. Töpfer, E. Hennig, " Structural properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 3445-3453, (2010).
- 11- I. S. Wiza, B. Hilezer, E. Talik, A. Pietraszko, B. Malic, " Ferroelectric perovskite nanopowders obtained by mechanochemical Synthesis", *Process. Appl. Cer.* 4 [3] 99-106, (2010).
- 12- E. Mercadelli, A. Sanson, C. Capiani, A. L. Costa, C. Galassi, " Influence of the synthesis route on the properties of BNBT ceramics", *Process. Appl. Cer.* 3 [1-2] 73-78, (2009).
- 13- R. Amini M. J. Hadianfard E. Salahinejad M. Marasi . T. Sritharan, "Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe-Cr-Mn alloy powders synthesized by the mechanical alloying process", *J. Mater. Sci.* 44:136-148, (2009).
- 14- P. Setasuwon, N. Vaneesorn, S. Kijamnajsuk, A. Thanaboonsombut " Nanocrystallization of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  piezoelectric material", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 6278-281, (2005).
- 15- E. Mercadelli, C. Galassi , A. L. Costa , S. Albonetti , A. Sanson, " Sol-gel combustion synthesis of BNBT powders", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 46:39-45, (2008).
- 16- L. Yunfei, L.V. Yinong, X. Ming, S. Shuzhe, X. Hanqiao, Y. Xiaodong, " Structure and Electric Properties of  $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$  Systems", *J. Wuhan Uni. Technol. Mater. Sci. Ed.* June (2007).
- 17- Y. Qu, D. Shan, J. Song, " Effect of A-site substitution on crystal component and dielectric properties in  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics", *Mater. Sci. Eng. B* 121, 148-151, (2005).
- 18- M. S. Yoon, N. H. Khansur, S. C. Ur, " The effect of pre-milling/pre-synthesis process and excess Ba on the microstructure and dielectric/piezoelectric properties of nano-sized  $0.94 [(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3] - 0.06 [\text{Ba}(1+x)\text{TiO}_3]$ ", *Ceram. Int.* 36 , 1265-1275, (2010).
- 19- B. D. Stojanovic, " Mechanochemical synthesis of ceramic powders with perovskite structure", *J. Mater. Process. Technol.* 143-144, 78-81, (2003).
- 20- M. D. Maeder, D. Damjanovic, N. Settir, "Lead Free Piezoelectric Materials", *J. Electroceram.* 13, 385-392 (2004).
- 21- D. Kuscer, E. T. Sturm, et al, "Characterization of the Amorphous Phase and the Nanosized Crystallites in High-Energy-Milled Lead-Magnesium-Niobate Powder", *J. Am. Ceram. Soc.* 92[6] 1224-1229 (2009).

پيوست‌ها

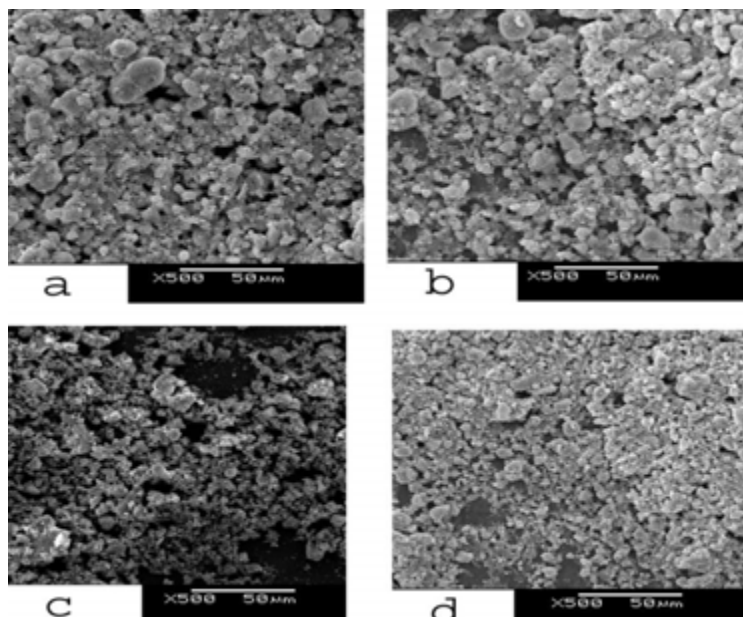


شکل ۱- دياگرام فازي ترکيب BNBT [1]

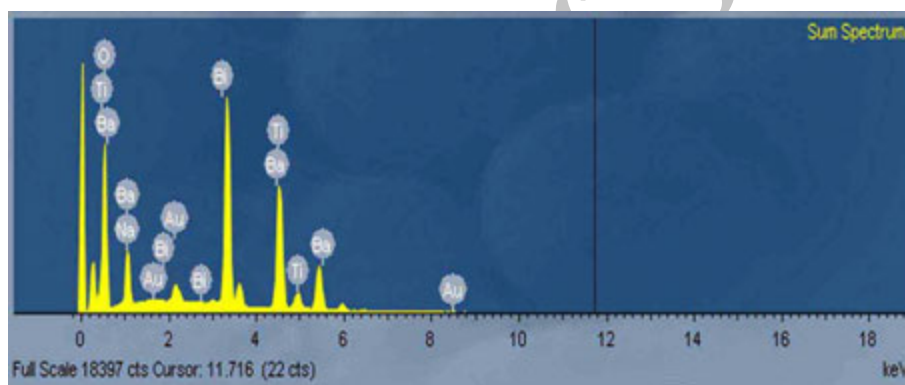


شکل ۲- نمودار نتايج XRD نمونه‌های آسیاب کاری شده در زمان‌های گوناگون  
 (□) پایروکلر، (●) پروسکایت، (◊)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، (■)  $\text{BaO}$ ، (\*)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ، (+)  $\text{TiO}_2$

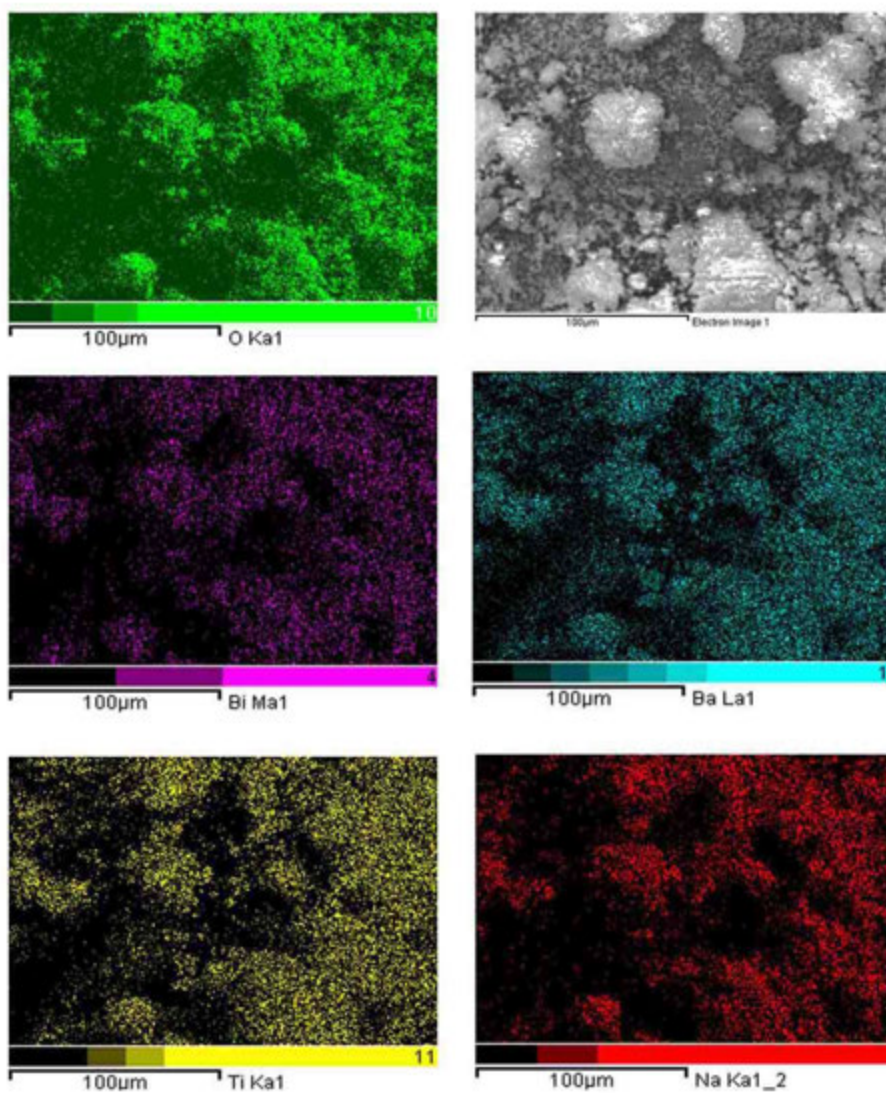




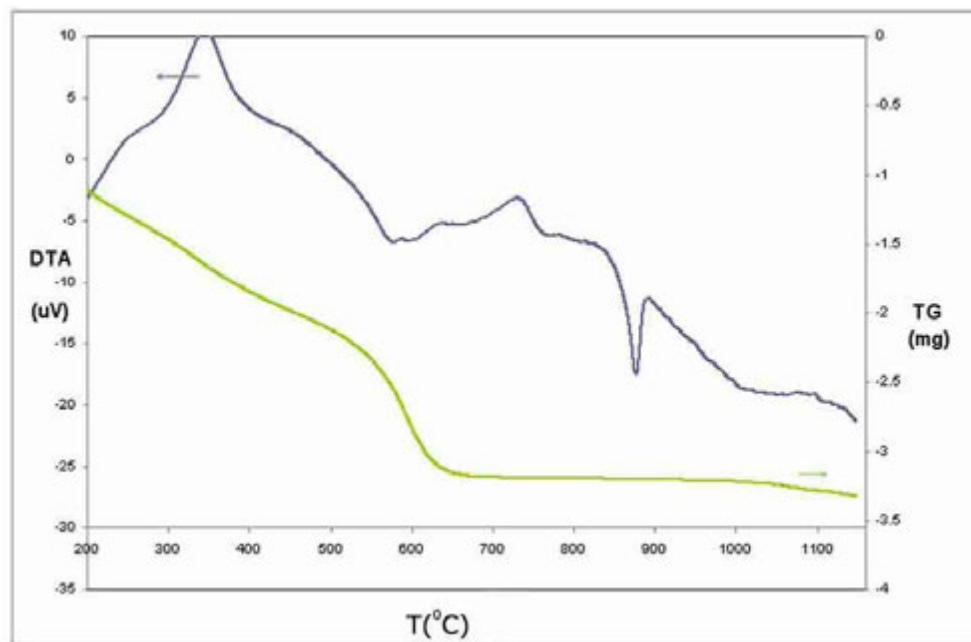
شکل ۳- تصویر SEM نمونه‌های آسیاب‌کاری شده به مدت (a) ۱۶ (b) ۵۰ (c) ۱۵۰ (d) ۳۰۰ ساعت



شکل ۴- نمودار نتایج EDX نمونه‌ی 300h آسیاب‌کاری شده



شکل ۵- تصاویر EDX توزیع عناصر در ترکیب در نمونه‌ی ۳۰۰h آسیاب کاری شده



شکل ۶- نمودار آنالیز DTA/TG نمونه‌ی ۳۰۰h آسیاب کاری شده.

Archive of SID