

سنتز دما پایین نانوذرات پروسکایتی CaTiO_3 با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی

صاحبعلی منافی^{*}، مجتبی جعفریان و عاطفه سلطانمرادی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۶/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۰۷/۰۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۰۹/۰۸

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات کلسیم تیتانات (CaTiO_3 : CTO) به روش آلیاژسازی مکانیکی بدون استفاده از عملیات حرارتی سنتز شد. بررسی فازی و مورفولوژی پودر کلسیم تیتانات حاصل، به ترتیب بوسیله آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. آگلومره شدن مقداری از پودر در تصاویر SEM به خوبی قابل مشاهده است. نتایج نشان داده که حداقل زمان برای تشکیل نانوذرات کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی بدون عملیات حرارتی ۷۰ ساعت و محدوده اندازه دانه با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال برابر ۶۹ nm می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کلسیم تیتانات، نانوذرات، آلیاژسازی مکانیکی، پروسکایت.

۱- مقدمه

صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴-۱]. در این بین برخی از مواد با ساختار پروسکایت به دلیل دارا بودن رسانایی یونی بالا، در کاربردهای متنوعی از جمله در سلول‌های سوختی اکسیدی جامد مورد استفاده قرار می‌گیرند و ساختار کریستالی آنها به طور گسترده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۵]. کلسیم تیتانات

اخیرا اکسیدهایی که با ساختار پروسکایت کریستالی می‌شوند، به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فرد و غیرعادی، از جمله خاصیت فروالکتریسته، فعالیت‌های کاتالیستی و رسانایی دما بالا در بسیاری از کاربردهای

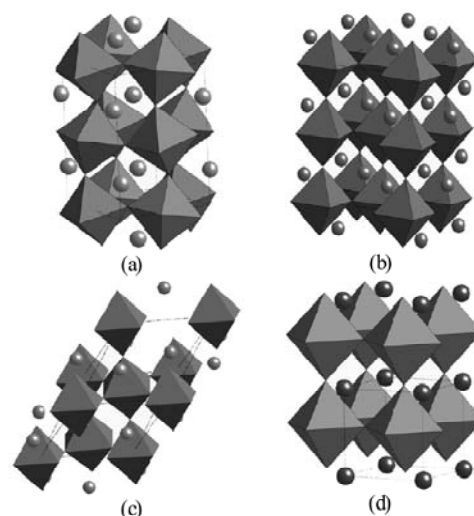
^{*} عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، بلوار دانشگاه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: ali_manafi2005@yahoo.com

پایداری شیمیایی بیشتر نسبت به سیلیکات‌ها و فسفات‌ها، کلسیم تیتانات به عنوان بیوسرامیکی جدید به ویژه برای کاربردهای تحت بار معرفی شده است [۱۵،۱۶]. در واقع حضور کلسیم تیتانات در لایه مابین پوشش هیدروکسی آپاتیت و زیر لایه تیتانیومی استحکام چسبندگی را افزایش می‌دهد [۱۷،۱۸]. کلسیم تیتانات در محیط اسیدی پایدار بوده و به همین علت حضور این ماده در لایه مابین باعث کاهش انحلال هیدروکسی آپاتیت در pH اسیدی می‌شود [۱۹-۲۱]. البته ایده تولید کامپوزیتی متشکل از کلسیم تیتانات و هیدروکسی آپاتیت به منظور ایجاد پوششی با خواص بهتر نیز مطرح گردیده که منجر به اصلاح عیوب پوشش‌های قبلی، از طریق افزایش خواص زیستی، کاهش میزان انحلال پوشش و بهبود خواص مکانیکی با کاهش ضخامت پوشش و در نتیجه توزیع تنش بهتر می‌شود. از دیگر زمینه‌های کاربردی کلسیم تیتانات می‌توان به استفاده از آن در زمینه‌های الکترونیک (ساخت خازن و رزوناتور)، زمین شناسی (قیاسی برای فازهای فورستریت و فایالیت)، هسته‌ای (ساخت سینراک (synrock)) و غیره اشاره کرد [۲۲-۲۶]. کلسیم تیتانات توسط حرارت دادن مخلوطی از اکسید کلسیم (CaO) به همراه دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) در حدود دمای ۱۶۵۰ °K تشکیل می‌شود، اما مشکل این فرآیند آن است که به دلیل آنکه تمامی مواد در حالت پایدار می‌باشند تولید ترکیب مذکور به این روش با مشکل مواجه می‌شود که از جمله این مشکلات می‌توان به غیریکنواخت بودن نمونه، آلودگی ناشی از ناخالصی‌ها، انجام فرآیند در دمای بالا، وجود ذرات درشت با اندازه‌های متفاوت و توزیع غیریکنواخت که منجر به کاهش ثابت دی‌الکتریک می‌شود، اشاره کرد [۲۷،۲۸]. آلیاژسازی مکانیکی فرآیندی است که در آن تغییرات ساختاری و شیمیایی در حین ضربات گلوله‌ها بوقوع می‌پیوندد [۲۹،۳۰]. در هر ضربه مقدار معین ماده تحت تاثیر پدیده‌های پیچیده‌ای در مقیاس میکروسکوپی تحت تنش فشاری و برشی قرار می‌گیرند. تحت تاثیر این تنش‌ها و تاثیر مستقیم برخورد دو گلوله انواع پدیده‌ها مانند ریز شدن ساختار، استحاله‌های فازی، آمورف شدن و مخلوط شدن در ماده‌ای که به آن ضربه وارد شده است، به وقوع می‌پیوندد. در این فرآیند طبق نظر برخی از

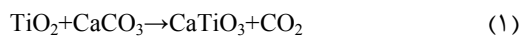
از جمله ترکیباتی است که با ساختار پروسکایت کریستالی می‌شود. این ترکیب دارای چهار فاز پلی‌مورفیک: مکعبی، تتراگونال، ارترومبیک و رومبوهدرال می‌باشد، در دمایی پایین‌تر از دمای ۱۳۸۰ °K به صورت ارترومبیک با گروه فضایی Pbnm بوده، در محدوده دمایی ۱۳۸۰-۱۵۰۰ °K رومبوهدرال با گروه فضایی R3c و در ۱۵۰۰ °K به تتراگونال با گروه فضایی I4/mcm تغییر حالت پیدا می‌کند. کلسیم تیتانات در بالاتر از دمای ۱۵۸۰ °K به ساختار مکعبی با گروه فضایی Pm3m تبدیل می‌شود [۶-۸]. در شکل ۱، چهار فاز پلی‌مورفیک کلسیم تیتانات نشان داده شده است [۹].



شکل ۱: ساختارهای کریستالی فازهای پلی‌مورفیک کلسیم تیتانات (a) ارترومبیک، (b) تتراگونال، (c) رومبوهدرال و (d) مکعبی [۹].

در ساختارهای کریستالی کلسیم تیتانات، اتم‌های کلسیم به صورت کره‌های توپر نشان داده شده‌اند، اتم‌های تیتانیوم در مرکز اکتاهدرال و اتم‌های اکسیژن در گوشه‌های اکتاهدرال قرار می‌گیرند (شکل ۱). امروزه کلسیم تیتانات به عنوان بیوسرامیکی با خواص مکانیکی مطلوب و خواص زیستی قابل قبول برای کاربردهای ارتوپدی مورد استفاده در بدن معرفی شده است [۱۰،۱۱]. تاکنون مطالعات بسیاری برای تولید بیوسرامیک‌ها بر پایه سیلیکات‌ها، فسفات‌ها، تیتانات‌ها و غیره صورت پذیرفته است [۱۲-۱۴]. در این بین، بر اساس مشاهدات و همچنین خواص مطلوب‌تر تیتانات‌ها، نظیر ضریب کشسانی بالاتر و

واکنش سنتز CTO به روش آلیاژسازی مکانیکی به صورت رابطه ۱ می‌باشد.



با توجه به مقدار آنتالپی و آنتروپی مواد اولیه و محصولات (جدول ۱)، مقدار انرژی آزاد با توجه رابطه انرژی آزاد، رابطه ۲ محاسبه شد.

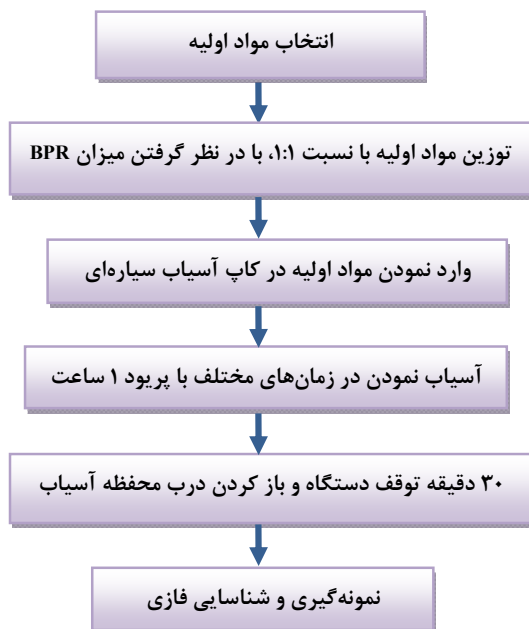
$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = -47898/2 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

طبق محاسبات ترمودینامیکی مقدار انرژی آزاد گیبس مقداری منفی بدست آمد. منفی بودن این مقدار امکان‌پذیری واکنش از نظر ترمودینامیکی حتی در دماهای پایین را تایید می‌کند.

پژوهشگران علت انجام واکنش‌های دما بالا در دمای اتاق، بالا رفتن موضعی دما در حین برخورد گلوله‌ها می‌باشد [۳۱-۳۳]. در واقع روش آلیاژسازی مکانیکی شامل زنجیره‌ای از فرآیندهای شکسته شدن ذرات و جوش سرد بین آنهاست. از مزایای این روش آسان بودن پروسه تولید، در دسترس بودن و کم هزینه بودن اکسیدهایی است که به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۰]. در اکثر پژوهش‌های انجام شده به منظور سنتز کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی پس از اتمام عملیات آسیاب به منظور تکمیل فرآیند سنتز، نمونه تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است. در این پژوهش، با حذف عملیات حرارتی و صرف حداقل انرژی، سنتز نانوذرات کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفت. نتایج نشان می‌دهد، افزایش در زمان و نسبت وزنی گلوله به پودر، نقش بسزایی را در سنتز این ترکیب با وجود انرژی پایین دستگاه ایفا می‌کنند.

۲- فعالیت‌های تجربی

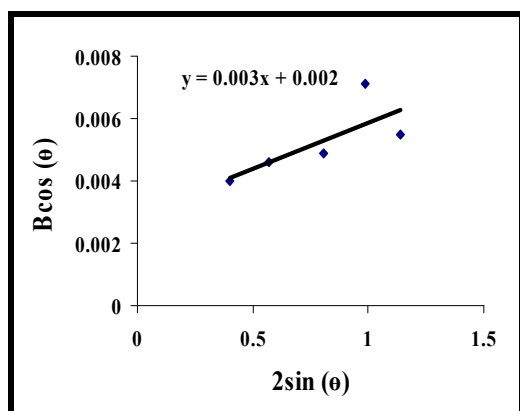
در این تحقیق، به منظور سنتز CTO به روش آلیاژسازی مکانیکی، از کربنات کلسیم (CaCO_3) و دی اکسید تیتانیوم - آناز (Anatase)، با خلوص ۹۸ درصد، به عنوان مواد اولیه استفاده شد. بعد از توزین مواد اولیه، نسبت مولی ۱:۱ از پودرها را انتخاب و پس از قرارگیری در آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای که حاوی ۲ محفظه فولادی و ۱۲ گلوله از جنس فولاد زنگ‌نزن با میانگین قطر ۱۵/۷۵ mm بود، با سرعت ۲۹۰ rpm، در زمان‌های ۴۰، ۵۰ و ۷۰ ساعت آسیاب شدند. نسبت وزنی گلوله به پودر برای زمان‌های مختلف مقداری متفاوت و به مقدارهای ۵۰ به ۱ و ۷۰ به ۱ در نظر گرفته شد. برای جلوگیری از حرارت اضافی، پس از ۱ ساعت آسیاب دستگاه به مدت ۳۰ دقیقه خاموش و درب محفظه برای خروج گاز دی اکسید کربن (CO_2) باز شد. مراحل مختلف سنتز کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی در شکل ۲ نشان داده شده است. به منظور بررسی امکان سنتز CTO در دمای اتاق از رابطه انرژی آزاد استفاده شد. به طور کلی



شکل ۲: فلوجارت تهیه کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی.

جدول ۱، مربوط به تغییرات مقادیر آنتروپی (ΔS) و آنتالپی (ΔH) مواد اولیه و محصولات موجود در رابطه ۱ می‌باشد.

به منظور محاسبه متوسط اندازه دانه با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال تمام داده‌ها در نمودار $B\cos(\theta)$ بر حسب $2\sin(\theta)$ وارد شده و خطی که از بیشترین داده‌ها عبور می‌کند رسم می‌شود. با توجه به نمودار شکل ۳، مقادیر شیب (η) و عرض از مبدأ ($0.9\lambda/D$) به ترتیب برابر با 0.003 و 0.002 محاسبه گردید. از طرفی با توجه به ثابت بودن مقدار طول موج اشعه ایکس که برابر با 1.54056 \AA می‌باشد و مقدار بدست آمده از عرض از مبدأ، می‌توان مقدار متوسط اندازه دانه را محاسبه کرد. در نهایت، به منظور ارزیابی و مشخصه‌یابی ساختار فازی پودر سنتز شده و بررسی تأثیر زمان آلیاژسازی بر ترکیب فازی پودر، از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.



شکل ۳: نمودار مربوط به رابطه ویلیامسون- هال به منظور محاسبه کرنش و متوسط اندازه دانه بعد از ۷۰ ساعت آسیاب.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی

شکل ۴، مربوط به الگوی پراش مخلوط پودری مواد اولیه، شامل کرنات کلسیم و آنتاز می‌باشد. با توجه به عدم انجام عملیات آسیاب روی مخلوط مواد اولیه و در نتیجه تامین نشدن انرژی لازم جهت نفوذ مواد اولیه در یکدیگر، همانگونه که در شکل نیز مشاهده می‌شود، تمامی پیک‌ها مربوط به فازهای کلسیت و آنتاز می‌باشد.

جدول ۱: مقدار آنتالپی و آنتروپی جهت محاسبه انرژی آزاد.

ماده	$\Delta S (J/mol^\circ K)$	$-\Delta H (kJ/mol)$
TiO ₂	۵۰/۶	۹۴۴
CaCO ₃	۹۲/۷	۱۲۰۶/۹
CO ₂	۲۱۳/۷	۳۹۳/۵
CaTiO ₃	۹۳/۷	۱۶۶۰/۶

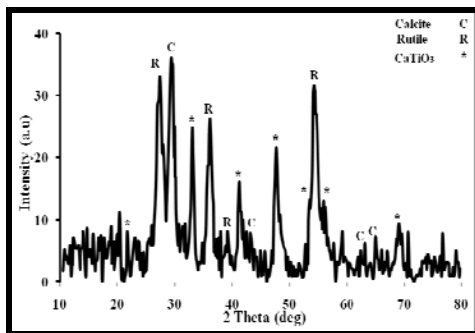
روش آلیاژسازی مکانیکی از جمله روش‌های تولید نانومواد کریستالی می‌باشد که در آن ریز شدن دانه‌ها با ذخیره شدن کرنش در ساختار همراه می‌باشد، برای کاهش خطا در تعیین اندازه دانه بایستی به طور همزمان سهم ریز شدن دانه‌ها و افزایش کرنش در پهنای پیک‌ها را در نظر گرفت، لذا در این پژوهش به منظور تعیین اندازه بلورک‌ها، از رابطه ویلیامسون- هال (Williamson-Hall) استفاده گردید.

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\eta \sin \theta \quad (۶)$$

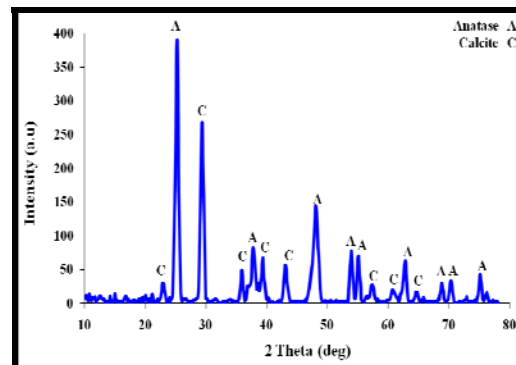
که در آن D اندازه دانه در مقیاس آنگستروم، λ طول موج اشعه ایکس برابر با 1.54056 \AA ، B پهنای پیک در نصف حداکثر برحسب رادیان، η کرنش شبکه و θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش می‌باشد. جدول ۲، مربوط به مقادیر x ($x=2\sin\theta$) و y ($y=B\cos\theta$) برای ۵ پیک پراش مربوط به نمونه کلسیم تیتانات سنتز شده در ۷۰ ساعت آسیاب، به منظور محاسبه اندازه دانه از رابطه ویلیامسون- هال می‌باشد.

جدول ۲: مقادیر x و y برای محاسبه اندازه دانه.

$x=2\sin \theta$	$y=B\cos \theta$
۰/۳۹۹۸	۰/۰۰۴۰
۰/۵۶۹۰	۰/۰۰۴۶
۰/۸۰۵۵	۰/۰۰۴۹
۰/۹۸۷۷	۰/۰۰۷۱
۱/۱۴۱۷	۰/۰۰۵۵

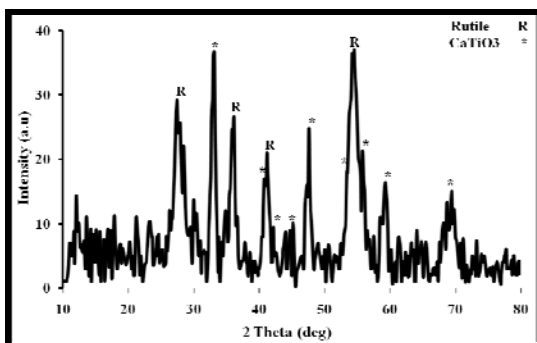


شکل ۵: طیف پراش اشعه ایکس از مخلوط پودری مواد اولیه، آسیاب شده به مدت ۴۰ ساعت با BPR (۵۰:۱).



شکل ۴: طیف پراش اشعه ایکس از مخلوط مواد اولیه.

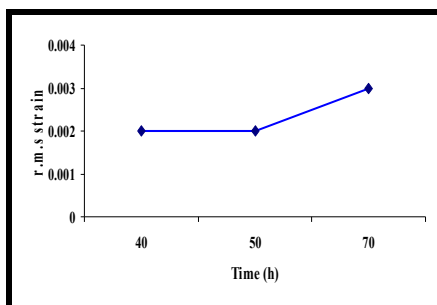
شکل ۶، مربوط به الگوی پراش نمونه آسیابکاری شده به مدت ۵۰ ساعت و با BPR (۷۰:۱)، می‌باشد. همانگونه که مشخص است، با افزایش در زمان و نسبت وزنی گلوله به پودر، پیک‌های کلسیت در اثر واکنش کامل فاز کلسیت با فاز روتایل و تبدیل شدن آن به کلسیم تیتانات حذف شده و از شدت پیک‌های مربوط به فاز روتایل کاسته شده است. تنها فاز باقیمانده با توجه به الگوی پراش شکل ۶، فاز روتایل می‌باشد. به همین منظور برای حذف کامل پیک‌های روتایل و انجام کامل واکنش، زمان آسیابکاری افزایش داده شد. شکل ۷ مربوط به الگوی پراش نمونه آسیابکاری شده به مدت ۷۰ ساعت با BPR (۷۰:۱) می‌باشد. با افزایش زمان آسیابکاری به مدت ۷۰ ساعت، همانگونه که ملاحظه می‌شود، تنها پیک‌های مربوط به ترکیب کلسیم تیتانات وجود دارد و تمامی پیک‌های فاز روتایل ناپدید شده است.



شکل ۶: طیف پراش اشعه ایکس از مخلوط پودری مواد اولیه، آسیاب شده به مدت ۵۰ ساعت با BPR (۷۰:۱).

با افزایش زمان آسیابکاری پهنای پیک‌های کلسیم تیتانات به مقدار اندکی افزایش یافته و در زوایای ($42^\circ=2\theta$) و

شکل ۵، مربوط به الگوی پراش نمونه آسیابکاری شده به مدت ۴۰ ساعت و با BPR (۵۰:۱)، می‌باشد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که پس از ۴۰ ساعت آسیابکاری پیک‌های مربوط به فاز آناتاز ناپدید شده و پیک‌های مربوط به فاز روتایل و کلسیم تیتانات ظاهر گشته‌اند. پس می‌توان نتیجه گرفت به دلیل تشکیل فاز روتایل و کلسیم تیتانات، فازهای کلسیت و آناتاز آمورف نشده و با یکدیگر واکنش کرده‌اند. قسمتی از فاز آناتاز با کلسیت تشکیل کلسیم تیتانات را منجر شده و فاز آناتاز باقیمانده تحت فشارهای وارده در اثر برخورد گلوله‌ها، ابتدا به فاز سریلانکیت و در نهایت به فاز پایدار روتایل تبدیل شده است. علت اینکه نفوذ آنها در دمای محیط و در حین آلیاژسازی مکانیکی صورت می‌گیرد را می‌توان چنین بیان کرد که در اثر اعمال نیرو از طرف گلوله‌ها به ذرات پودر، ذرات دچار تغییر شکل شده و مرتباً جوش سرد خورده و شکسته می‌شوند. در اثر جوش سرد و شکست مکرر، به مرور ساختار ریزتر شده و همچنین مساحت فصل مشترک‌های نفوذ شده و سرعت نفوذ افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش موضعی دما، نیرو، انرژی پتانسیل و انرژی کل سیستم در حین برخورد دو گلوله در ذرات منجر به افزایش سرعت نفوذ در ساختار یکدیگر می‌شود [۳۰]. همانگونه که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، علاوه بر حضور پیک‌های مربوط به فاز روتایل، پیک‌های مربوط به ترکیب کلسیم تیتانات نیز ظاهر گشته‌اند. با توجه به این که فواصل نفوذی در سیستم‌های دانه‌ای ترد- ترد نسبت به حالت لایه‌ای سیستم‌های نرم- نرم بیشتر است و نیز پایین بودن انرژی مورد استفاده در این تحقیق برای تولید CaTiO_3 ، متغیرهای زمان و نسبت BTP افزایش داده شد.

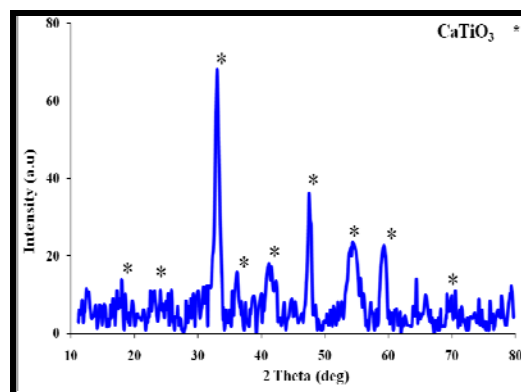


شکل ۸: نمودار مقایسه میزان کرنش شبکه در زمان‌های مختلف.

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی مورفولوژی پودرهای کلسیم تیتانات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر کلسیم تیتانات تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. آگلومره شدن پودرها به خوبی در تصاویر ۹A و ۹B مشخص است. این مسئله با توجه به گرم شدن محفظه آسیاب می‌تواند توجیه شود. همچنین با توجه به افزایش چگالی نایجایی‌ها و نواقص کریستالی در ذرات و در نتیجه افزایش انرژی سطحی و با توجه به این مسئله که نیروی محرکه آگلومره شدن کاهش در انرژی سطحی می‌باشد، ذرات به منظور کاهش انرژی سطحی میل به آگلومره شدن پیدا کرده و توسط نیروهای ضعیف واندروالس به یکدیگر متصل می‌شوند. آگلومره‌های تشکیل شده در نمونه کلسیم تیتانات، از نوع آگلومره‌های نرم می‌باشند، بنابراین به راحتی می‌توانند از یکدیگر جدا شوند. در تصاویر شکل‌های ۹C و ۹D نانومتری بودن ابعاد ذرات کلسیم تیتانات تشکیل شده به روش آلیاژسازی مکانیکی، قابل مشاهده است. در این تصاویر مشاهده می‌شود که کریستال‌ها تقریباً به شکل کروی بوده و به این ترتیب نانوذره بودن کلسیم تیتانات تشکیل شده با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قابل اثبات می‌باشد، لذا کلسیم تیتانات سنتز شده می‌تواند به دلیل نانوذرات بودن جهت افزایش بیشتر استحکام چسبندگی پوشش بیوسرامیک هیدروکسی آپاتیت و زیر لایه تیتانیومی شده و همچنین در بسیاری از بدنه‌های کامپوزیتی جهت تولید خازن‌ها و رزوناتورها و بعلاوه در سرامیک‌های دی‌الکتریک مورد استفاده قرار گیرد.

($2\theta=55^\circ$) دچار همپوشانی شده‌اند. این امر به علت ریز شدن دانه‌ها و افزایش کرنش شبکه می‌باشد. در واقع انجام عملیات مکانیکی روی پودر، باعث تشکیل چگالی بالایی از نایجایی‌ها در ذرات پودر می‌شود. تشکیل نایجایی‌ها و سایر نواقص کریستالی، اتم‌ها را از وضعیت تصادفی خود در شبکه کریستالی خارج می‌کند. بنابراین شبکه کریستالی تغییر شکل الاستیک داده و فاصله صفحات اتمی آن تغییر می‌کند. بدین ترتیب یک صفحه کریستالی مشخص، با زوایای پراش متفاوت اما نزدیک به هم در رابطه براگ صدق می‌کند و برای یک صفحه، پیک‌های نزدیک به هم گرفته می‌شود که برآیند آنها به صورت یک پیک پهن و یا حتی همپوشانی پیک‌ها ظاهر می‌شود [۳۴].



شکل ۷: طیف پراش اشعه ایکس (XRD) از مخلوط پودری مواد اولیه، آسیاب شده به مدت ۷۰ ساعت با BPR (۷۰:۱).

بعد از زمان‌های مختلف آسیاکاری اندازه دانه‌های فاز کلسیم تیتانات و کرنش شبکه محاسبه گردید و نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. همانگونه که مشخص است، با افزایش زمان و نسبت وزنی گلوله به پودر تغییری در اندازه دانه رخ نداده و تنها منجر به افزایش کرنش شبکه شده است.

جدول ۳: محاسبه متوسط اندازه دانه و کرنش شبکه در زمان‌های ۴۰، ۵۰ و ۷۰ ساعت با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال.

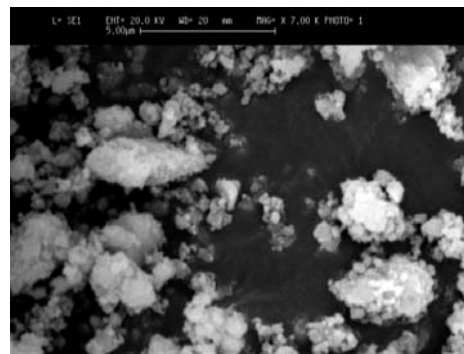
زمان آسیاکاری (ساعت)	0.9λ/D	متوسط اندازه دانه‌ها (nm)	کرنش شبکه (%)
۴۰	۰/۰۰۲	۶۹	۰/۰۰۲
۵۰	۰/۰۰۲	۶۹	۰/۰۰۲
۷۰	۰/۰۰۲	۶۹	۰/۰۰۳

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، سنتز نانوذرات کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی بدون استفاده از عملیات حرارتی انجام شد. از جمله مزایای تولید این روش می توان به سادگی پروسه تولید، انجام پروسه تنها در یک مرحله، تولید در مقیاس بالا و همچنین تولید نانوذرات با کاربردهای بسیار گسترده اشاره کرد. طبق نتایج XRD حداقل زمان مورد نیاز برای سنتز نانوذرات کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی، ۷۰ ساعت و نسبت وزنی گلوله به پودر ۷۰ به ۱ می باشد. با توجه به نتایج، افزایش در زمان آسیاکاری به منظور تکمیل انجام واکنش، منجر به افزایش کرنش شبکه شده و تاثیری بر اندازه دانه نداشت. نتایج تصاویر SEM نشان می دهد که بخشی از پودرها به صورت آگلومره درآمده است و مورفولوژی پودر سنتز شده به صورت تقریباً کروی شکل می باشد. در نهایت پودری در محدوده اندازه دانه ۶۹ nm سنتز شد که ریزدانگی آن بسیار مناسب برای کاربرد در بدنه های کامپوزیتی می باشد.

مراجع

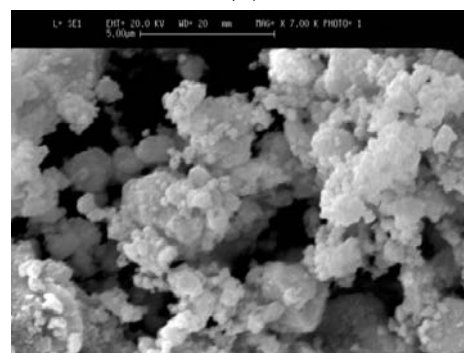
- [1] J.S. Gibran, K. Asifullah, M. Abdul, M. Mirza Anwar, J. Bashir, *Computational Materials Science*, **39**, 2007, 627.
- [2] K. Othmer, *Encycl. Chem. Technol.*, **20**, 1969, 390.
- [3] Z.Z. Yang, H. Yamada, G.R. Miller, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1985, 1550.
- [4] U. Balachandran, B. Odekirik, N.G. Eror, *J. Solid State Chem.*, **41**, 1982, 185.
- [5] I.A. Kornev, L. Bellaiche, P. Bouvier, P.E. Janolin, B. Dkhil, J. Kreisel, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 2005, 196.
- [6] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **11**, 1999, 1479.
- [7] S.A.T. Redfern, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 1996, 8267.
- [8] T. Matsui, H. Shigematsu, Y. Arita, Y. Hanajiri, N. Nakamitsu, T. Nagasaki, *J. Nuclation and. Materials*, **247**, 1997, 72.
- [9] S. Kaciullus, G. Mattagano, A. Napoli, E. Bemporad, F. Ferrai, A. Montenero, G. Gnappi, *Journal of electron spectroscopy and relative phenomena*, **95**, 1998, 61.
- [10] M. Manso, M. Langlet, J.M. Martinez, *Materials Science and Engineering C*, **23**, 2003, 447.
- [11] M. Kharaziha, M.H. Fathi, *Ceramics International*, **35**, 2009, 2449.
- [12] A. Montenero, G. Gnappi, F. Ferrari, M. Cesari, E. Salvioli, L. Mattagno, S. Kaciulis, M. Fini, *Journal of Materials Science*, **35**, 2000, 2791.
- [13] T. Kokubo, T. Matsushita, H. Takadama, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 2007, 1553.
- [14] T. Inadome, K. Hayashi, Y. Nakashima, H. Tsumura, Y. Sugioka, *J Biomed Mater Res.*, **29**, 1995, 19.
- [15] M. Manso, M. Langlet, J.M. Martinez, *Materials Science and Engineering C*, **23**, 2003, 447.
- [16] K.A. Khor, H. Li, P. Cheang, *Biomaterials*, **23**, 2002, 85.



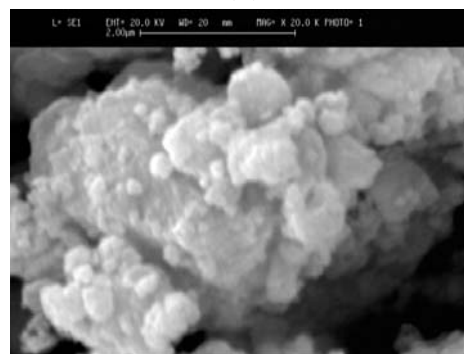
(A)



(B)



(C)



(D)

شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر کلسیم تیتانات آسیاب شده به مدت ۷۰ ساعت با مقیاس (A) ۵ میکرومتر، (B) ۲ میکرومتر، (C) ۵ میکرومتر و (D) ۲ میکرومتر.

- [25] D. Yuanfu, T. Shidi, W. Songping, *Solid State Sciences*, **12**, 2010, 339.
- [26] Z.Z. Yang, H. Yamada, G.R. Miller, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1985, 1550.
- [27] V.S. Marques, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, D.P. Volanti, J.W.M. Espinosa, M.R. Joya, M.C. Santos, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, *Solid State Sciences*, **10**, 2008, 1056.
- [28] F. Delogu, G. Cocco, *Materials Science & Engineering, A*, **343**, 2003, 314.
- [29] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science*, **46**, 2001, 1.
- [30] F. Delogu, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **58**, 2007, 129.
- [31] E. Hellstern, L. Schultz, *Applied Physics Letters*, **48**, 1986, 124.
- [32] E. Ma, *Scripta Materialia*, **49**, 2003, 941.
- [33] J. Wang, *Materials Letters*, **61**, 2007, 4393.
- [17] C. Ergun, R. Doremus, W. Lanford, *J. Biomed. Mater Res.*, **65**, 2003, 336.
- [18] S. Kaciullus, G. Mattagano, A. Napoli, E. Bemporad, F. Ferrai, A. Montenero, G. Gnappi, *Journal of electron spectroscopy and relative phenomena*, **95**, 1998, 61.
- [19] Y. Ohba, T. Watanabe, E. Sakai, M. Daimon, *Journal of ceramic society of Japan*, **107**, 1999, 907.
- [20] S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandolfi, M. Cavalli, G. Gnappi, A. Montenero, *Appl. Surf. Sci*, **151**, 1999, 1.
- [21] P. Hu, H. Jiao, C.H. Wang, X.M. Wang, S.X. Jing, F. Zhao, Z.X. Yue, *Materials Science and Engineering B*, **176**, 2011, 401.
- [22] B.M. Patil, R.S. Srinivasa, S.R. Dharwadkar, *Bull. Mater. Sci.*, **30**, 2007, 225.
- [23] L. Wei, W. Chuncheng, C. Jie, M.Z. Yong, *Solid State Communications*, **149**, 2009, 1871.
- [24] M. Yashima, R. Ali, *Solid State Ionics*, **180**, 2009, 120.