

تعیین اندازه دانه نانوساختارهای تیتانات باریم تهیه شده با روش فعال سازی مکانیکی

صاحبعلی منافی*

دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱۰/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۱۲/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۱/۲۱

چکیده

در این تحقیق، به تحلیل آنالیز XRD نانوساختارهای تیتانات باریم تهیه شده با روش فعال سازی مکانیکی پرداخته شده است. بدین منظور سنتز تیتانات باریم از طریق واکنش حالت جامد بین ترکیبات TiO_2 و BaO مورد ارزیابی قرار گرفته است. فرآیند فعال سازی مکانیکی توسط یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای در اتمسفر محیط و در مدت زمان ۱۲ ساعت انجام شد. به منظور شناسایی فازهای موجود، ساختار و مورفولوژی نمونه‌های تهیه شده توسط تکنیک‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. اندازه دانه به همراه کرنش شبکه به روش ویلیامسون-هال تعیین گردید. انرژی بالای آسیاب سیاره‌ای همراه با دمای بالا (1250°C) برای تهیه پودر تیتانات باریم استفاده شده تا امکان حضور فاز اضافی از بین رود. ذرات با افزایش دما آگلومراسیون بیشتری را از خود نشان دادند. مورفولوژی پودر ساخته شده به صورت نانو کریستال‌های کروی شکل می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوساختار، XRD، تیتانات باریم، پروسکایت، آلیاژسازی مکانیکی.

۱- مقدمه

مکانیکی، ابررسانایی، انعطاف پذیری، زیست سازگاری (biocompatibility) با محیط زیست و غیره می‌باشند و برای کاربردهای گوناگونی مثل خواص نوری، مغناطیسی و الکتریکی استفاده می‌شوند. یکی از انواع سرامیک‌های مصنوعی، خانواده پروسکایت‌ها است که با فرمول کلی ABO_3 (عموماً A: عنصر دو ظرفیتی و B: عنصر ۴ ظرفیتی) می‌باشد. تصویر شماتیک ساختار پروسکایت در شکل ۱ نمایش داده شده است.

بطور کلی فناوری نانو برای گسترش، تولید و استفاده از ابزار و موادی است که ابعادشان در حدود ۱-۱۰۰ nm می‌باشد [۱-۳]. همه مواد از جمله فلزات، نیمه هادی‌ها، شیشه‌ها، سرامیک‌ها و پلیمرها در ابعاد نانو می‌توانند تولید شوند. یکی از شاخه‌های مهم نانومواد، نانو سرامیک‌ها می‌باشد. نانو سرامیک‌ها دارای خواص فوق العاده‌ای از قبیل استحکام

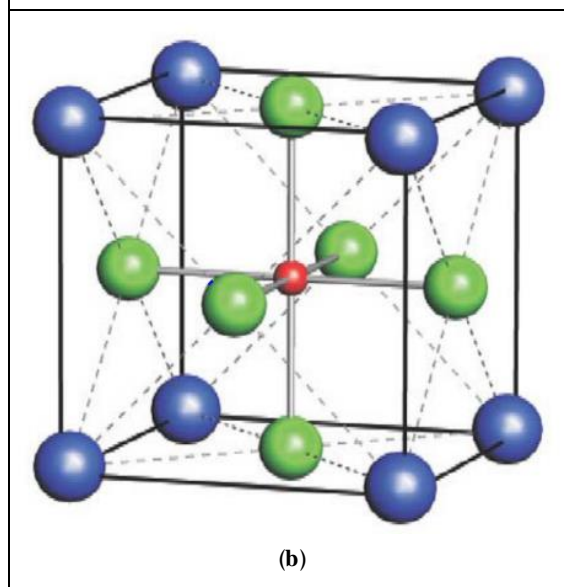
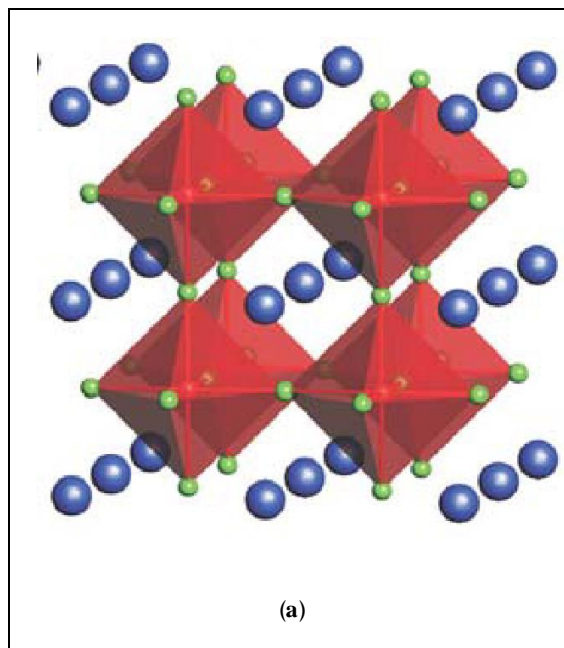
* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: a_manafi@iau-shahrood.ac.ir

تیتانات باریم دارای دو ساختار کریستالی هگزاگونال و مکعبی است. تیتانات باریم به عنوان یک ماده سرامیکی در بسیاری از وسایل الکترونیکی، نوری و غیره استفاده می‌شود. این ماده دارای ثابت دی‌الکتریک بالا است و در ساخت وسایل الکترونی مانند خازن‌های چندلایه، حسگرهای پیزوالکتریک و همچنین در ابزارهای الکترونیکی و نوری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶-۸]. استفاده از مواد با ثابت عایق بالا به ما این اجازه را می‌دهد تا خازن‌هایی با ظرفیت بالا و ابعاد کوچک تر بسازیم. با استفاده از خازن‌های چند لایه می‌توان ظرفیت این خازن‌ها را افزایش داد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که ثابت دی‌الکتریک تابعی از دو پارامتر عمده، یکی اندازه دانه‌ها و دیگری نحوه ساخت می‌باشد. روش آلیاژسازی مکانیکی یک روش مناسب برای رسیدن به اندازه ذرات مناسب و رسیدن به خواص مورد نظر در دماهای مختلف می‌باشد و نسبت به روش‌های دیگر ساده‌تر و مقرون به صرفه‌تر نیز است.

روش آلیاژسازی مکانیکی (Mechanical Alloying: MA) سیستم‌های پراکنده شده، از قبیل پودرهای اکسیدی، اغلب توسط تغییرات قابل توجه در مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود. فرآیندهای مختلفی که در طول اکتواسیون مکانیکی پودرها اتفاق می‌افتد باعث تشکیل ساختارهای مشخصی می‌شوند که واکنش‌های حالت جامد را افزایش و تسریع می‌دهند، این حالت برای متراکم‌سازی در طول سینتر و واکنش صدق می‌کند. بعلاوه، کاهش در دمای هر دو واکنش و دمای سینتر، را می‌توان انتظار داشت. تغییرات در سایز و ساختار ذره در طول آلیاژسازی مکانیکی مواد اولیه سرامیکی، منابع ساختاری و مورفولوژیکی شبه پایدار پودرهای آغازین هستند که می‌توانند روی فرآیند سینتر، تاثیر مثبت یا منفی داشته باشند. فعال‌سازی باید طبق شرایط کنترل شده انجام شود تا در اثر آن از تاثیراتی که ممکن است باعث تخریب مشخصه‌های نهایی مواد سرامیکی اجتناب گردد. آلیاژسازی مکانیکی می‌تواند به شیوه‌های مختلفی انجام گیرد، اما روش سنگ‌زنی (grinding)، از مهمترین و



شکل ۱: شماتیک ساختار کریستالی پروسکایت [۴].

از جمله ساختارهای مهم پروسکایت، می‌توان به ترکیباتی مانند BaTiO_3 ، CaTiO_3 ، PbTiO_3 ، PbZrO_3 و غیره اشاره کرد [۵]. دمای فروالکتریکی آن‌ها و فازهای غیر فروالکتریکی شان به صورت وسیع استخراج شده‌اند. این ساختارها همچنین بوسیله اتم‌های مختلف جانشین شده تغییر می‌کند که موجب ترکیب‌های پیچیده‌تری می‌شود. تیتانات باریم اولین سرامیک کشف شده با اثر پیزوالکتریک است که خاصیت فروالکتریکی دارد.

پودر تاثیر می‌گذارد. نبولسی و همکارانش نیز تیتانات باریم را به روش فعال‌سازی مکانیکی سنتز نموده و خواص الکتریکی آن را مورد ارزیابی قرار دادند [۱۱]. پودر ساخته شده توسط این محققین ساختار مکعبی داشت و با کلسیناسیون در دمای ۶۰۰ °C به مدت ۱ ساعت ساخته شد.

در این تحقیق، پودر تیتانات باریم با روش آسیاکاری فعال‌سازی شد و در مرحله عملیات حرارتی در دماهای مختلف امکان‌سنجی سنتز مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از سنتز تیتانات باریم توسط فرآیند فعال‌سازی مکانیکی، آنالیز نمونه‌ها بوسیله دستگاه‌های XRD و SEM بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش از دو بچ ۱۰۰ گرمی شامل پودرهای دی‌اکسید تیتانیم و اکسید باریم در اندازه ابعاد ۱۵ تا ۲۰ میکرومتری مورد استفاده قرار گرفت و از شرکت مرک آلمان خریداری شد. تیتانات باریم براساس واکنش زیر تشکیل می‌شود.



نسبت‌های وزنی مواد اولیه که از طریق استوکیومتری آن‌ها نسبت به واکنش بالا بدست آورده شده در جدول ۱ نشان داده شده است. پودرها پس از اختلاط و اضافه کردن مقدار ۵-۲ درصد وزنی PCA، توسط آسیای سیاره‌ای به مدت ۱۲ ساعت مخلوط شدند. پارامترها و شرایط آسیاکاری در جدول ۲ نشان داده شده است.

به منظور بررسی خواص مورد نظر پودرهای آسیا شده به دو صورت زیر در کوره الکتریکی در دماهای مختلف حرارت داده می‌شود:

الف) مخلوط آسیا شده به همان صورت پودر توسط بوتله‌های چینی در درجه حرارت‌های مختلف سنتز می‌شود.

ب) به منظور انجام آزمایشات پودرهای آسیا شده را در یک قالب استوانه‌ای فولادی قرار داده و توسط پرس تک محوره

معمول‌ترین روش‌هایی است که در تکنولوژی پودری با آسیاب‌های لرزشی به کار می‌رود و بیشتر برای کوبیدن دانه‌های ریز و اکتیواسیون پودرهای سرامیکی و فلزی استفاده می‌شود. از پارامترهای مهم که در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی بر ترکیب و مشخصات نهایی پودر تاثیر می‌گذارند عبارتند از:

- نوع آسیا
- محفظه آسیا
- سرعت آسیا
- زمان آسیا
- نوع، سایز و توزیع اندازه گلوله‌ها
- نسبت وزنی گلوله به پودر
- اتمسفر آسیا
- عامل کنترل کننده فرآیند (Process Control Agent: PCA)
- دمای آسیا [۹]

هیچ کدام از متغیرهای فوق بصورت کامل مستقل نیستند به عنوان مثال زمان مناسب آسیا بستگی به نوع آسیا، سایز گلوله‌ها، دمای آسیا، نسبت وزن گلوله‌ها به پودر و غیره دارد. اگر جنس محفظه با جنس پودر متفاوت باشد میزان آلودگی بیشتر خواهد بود و همچنین افزایش دما میزان آلودگی پودر را هم افزایش می‌دهد. سایز و دانسیته گلوله‌های آسیا بر راندمان آسیا کردن تاثیر زیادی می‌گذارد بطور کلی هر چه اندازه گلوله‌ها بزرگتر باشد و دانسیته آنها بیشتر باشد تاثیر بهتری بر راندمان آسیا کردن می‌گذارد چون باعث ایجاد نیروی ضربه‌ای بیشتری خواهد شد.

تحقیقات گسترده‌ای در زمینه تهیه تیتانات باریم به روش فعال‌سازی مکانیکی انجام شده است. مقتدا و همکارانش این ماده را به روش فعال‌سازی مکانیکی با استفاده از BaCO_3 و TiO_2 سنتز نمودند و به ساختار تراگونال دست یافتند [۸]. آنها به این نتیجه رسید که دمای ۹۰۰ °C به مدت ۳۰ ساعت برای فعال‌سازی مکانیکی لازم است. پاولویک و همکارانش تیتانات باریم بسیار ریز را با فعال‌سازی مکانیکی تهیه کردند [۱۰]. بر این اساس، فعال‌سازی مکانیکی بر روی بار ذرات

استفاده از روش‌های استاندارد از یکدیگر تفکیک کرد. روش اول مورد بحث، بر اساس رابطه شرر طبق فرمول زیر می‌باشد [۱۲].

$$D = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos\theta} \quad (2)$$

که D اندازه بلور در مقیاس \AA می‌باشد، K فاکتور شکل مساوی 0.9 ، λ طول موج اشعه ایکس مساوی 1.54056\AA ، θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش و $B_{1/2}$ بر حسب رادیان به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$B_{1/2} = (B_m^2 - b_s^2)^{1/2} \quad (3)$$

B_m عرض پیک پراش در نصف ارتفاع مربوط به نمونه و b_s عرض پیک پراش در نصف ارتفاع مربوط به نمونه استاندارد است. استفاده از این روش برای تعیین اندازه ذره، وقتی امکان‌پذیر است که اندازه ذرات کمتر از 1000\AA باشد. به عبارت دیگر، تغییر اندازه عرض پیک، به ازای تغییر اندازه ذره، برای ذرات بزرگ‌تر از 1000\AA در عمل به اندازه‌ای کوچک است که حساسیت لازم وجود ندارد و اندازه‌ها با استفاده از روش شرر تخمینی خواهد بود [۱۳].

روش دوم که به هر سه عامل بالا توجه دارد، روش ویلیامسون-هال مطابق رابطه زیر است:

$$B \cos\theta = 0.9\lambda/d + 2\eta \sin\theta \quad (4)$$

در این رابطه، η کرنش موجود در شبکه بلوری می‌باشد. بر طبق رابطه بالا، $B \cos\theta$ بر حسب $2\sin\theta$ رسم می‌شود. شیب خط نشان دهنده کرنش موجود در شبکه و عرض از مبدا آن، اندازه متوسط دانه‌ها را نشان می‌دهد [۱۴].

شکل بصورت قرص‌هایی به قطر 12 mm و ضخامت 5 mm و در فشار 40 نیوتن تهیه شد. سنتز پودر حاصل در کوره در دماهای 800 ، 850 ، 900 ، 1000 ، 1150 و 1250°C به مدت 2 ساعت انجام شد.

نمودار روش تجربی تحقیق به صورت شکل ۲ می‌باشد. اندازه متوسط دانه‌ها و کرنش موجود در شبکه بلوری ذرات با تکنیک پهن شدن پیک‌های پرتو ایکس بدست آمد. پیک‌های پرتو ایکس به سه دلیل پهن می‌شوند: الف) اندازه ذرات کمتر از 100 nm باشند، ب) کرنش موجود در شبکه بلوری و ج) خطای دستگاه.

جدول ۱: نسبت وزنی مواد اولیه جهت مخلوط‌سازی.

مواد	درصد وزنی (%)	نسبت وزنی (g)
تیتانات باریم	۱۰۰	۲۲/۸
اکسید باریم ($10-20 \mu\text{m}$)	۶۶/۶۷	۱۴/۹۲
دی‌اکسید تیتانیم ($10-20 \mu\text{m}$)	۳۳/۳۳	۷/۷۸
کنترل کننده PCA (۲-۵ درصد وزنی)	۵-۲	۱

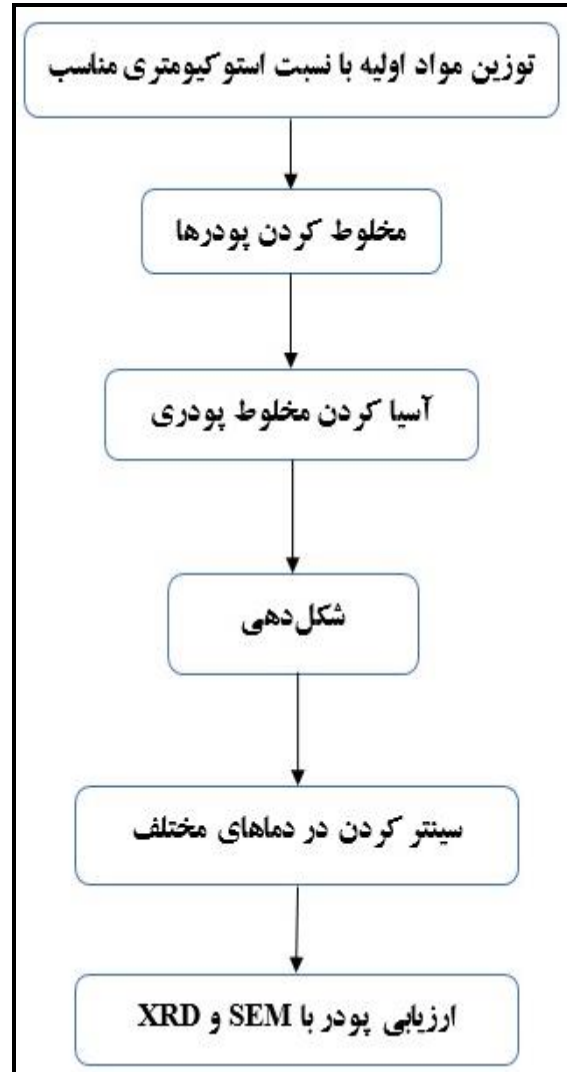
جدول ۲: پارامترها و شرایط آسیاکاری.

مقدار پودر در هر مرحله	۲۲/۸ گرم
نسبت وزنی گلوله‌ها به پودر	۱:۱۰
جنس و محفظه گلوله‌ها	فولاد زنگ‌نزن
وزن گلوله‌ها در هر مرحله	۲۱۰ گرم
سرعت چرخش محفظه	۲۸۵ rpm
مقدار و نوع عامل کنترل کننده	۲-۵ درصد وزنی اتانول
زمان آسیاکاری	۱۲ ساعت

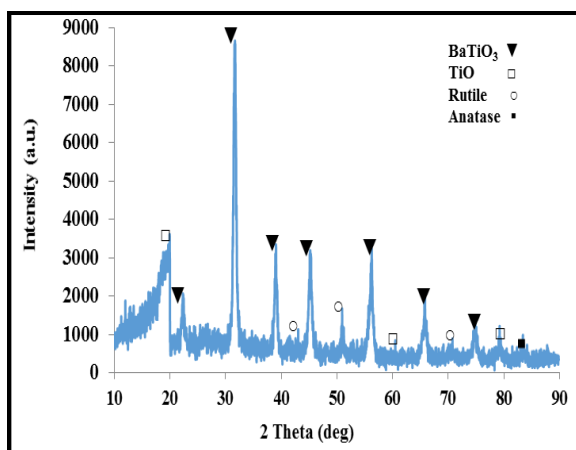
می‌توان اثرات سه دلیل فوق را بر روی پهن شدن پیک‌ها با

با افزایش دما شدت پیک‌های فاز تیتانات باریم زیاد شده به طوری که در این دما سنتز این پودر از موفقیت قابل قبولی برخوردار است.

نبولسی و همکارانش [۱۱]، پودر تیتانات باریم را با استفاده از نیترات باریم، کربنات باریم و تیتانیا سنتز نمودند. این محققین، به ساختار تیتانات باریم را با استفاده از فعال‌سازی مکانیکی دست یافتند. اما برای حذف فازهای اضافی حتی در دماهای بالاتر مجبور به شستشوی پودر در اسیدنیتریک شدند. در تحقیق حاضر، از افزایش دما برای حذف این فازها استفاده شده است. یانز و همکارانش [۱۵] نیز از فعال‌سازی مکانیکی بعد از مخلوط کردن مواد اولیه استفاده کردند. آن‌ها از دماهای بالا ($1100-1400^{\circ}\text{C}$) برای کلسیناسیون استفاده نمودند ولی همچنان فازهای اضافی و واکنش نیافته باقیمانده از مواد اولیه را مشاهده نمودند. مقتدا و همکارانش [۸] توانستند نانوپودرهای تیتانات باریم را در دمای 900°C بدون فازهای باقیمانده از مواد اولیه تهیه نمایند. واکنش‌های حالت جامد توانستند با آسیاکاری مکانیکی با انرژی بالا تقویت شوند. در تحقیق حاضر نیز، از انرژی بالای آسیاب سیاره‌ای همراه با عملیات حرارتی دمای بالا برای تهیه پودر تیتانات باریم استفاده شده تا امکان حضور فاز اضافی از بین رفته و واکنش (۱) بطور کامل انجام شود.



شکل ۲: فرآیند انجام آزمایش جهت سنتز تیتانات باریم به روش فعال‌سازی مکانیکی.



شکل ۳: طیف XRD پودر تیتانات باریم حرارت داده شده در دمای 800°C و زمان ۲ ساعت.

۳- نتایج و بحث

پودرهای تیتانات باریم به روش آلیاژسازی مکانیکی سنتز شده و در دماهای مختلف زینتر گردیدند. در شکل ۳ و ۴ نمودارهای XRD از پودر تیتانات باریم که در دماهای 800°C و 1250°C سنتز شده‌اند، نمایش داده شده است. مشخص شد که پودری که در دمای 1250°C سنتز شده از میزان قابل توجهی تیتانات باریم نسبت به سایر دماها برخوردار است و فاز ثانویه در این پودر دیده نمی‌شود (شکل ۴).

حوزه‌های پراشی متعدد می‌شوند و این حوزه‌ها منجر به پهن‌شدگی پیک‌های حاصل از الگوی پراش (XRD) می‌گردند. به همین علت تعیین مقدار دقیق پهن‌شدگی پیک‌ها، کار بسیار مشکلی است. در آسیاکاری مکانیکی مخلوط پودری، تغییر شکل پلاستیک ذرات پودر در ابعاد میکرومتری رخ می‌دهد و به همین دلیل، انرژی داخلی، دانسیته نابجایی‌ها و سایر عیوب، افزایش می‌یابد. علاوه بر این، کاری که در حالت سرد صورت گیرد، باعث تغییر در پارامتر شبکه و فاصله بین صفحات اتمی می‌گردد.

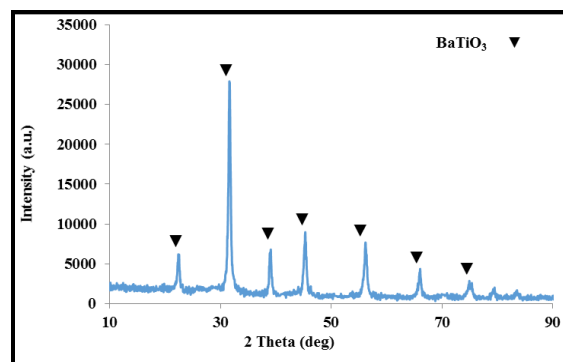
دانسیته بالای عیوب کریستالی تولید شده در اثر آسیاکاری مکانیکی سبب افزایش کارسختی ذرات پودر می‌گردد. به دلیل تغییر شکل پلاستیکی شدید و شکست‌های پی در پی، باعث کاهش ابعاد کریستالی ذرات می‌شود، پهن‌شدگی پیک‌ها نشان دهنده این مطلب می‌باشد. سطح زیاد ذرات پودر آسیاکاری شده، بیانگر مقدار زیاد انرژی ذخیره شده ذرات است.

با توجه به شکل ۵ و با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال و به کارگیری مقادیر پهن‌شدگی پیک‌ها، مقادیر شیب (η) و عرض از مبدا ($0.9\lambda/D$) محاسبه گردید. با توجه به ثابت بودن مقدار طول موج اشعه ایکس که برابر $1/54056$ آنگستروم می‌باشد و مقدار بدست آمده از عرض از مبدا، می‌توان مقدار متوسط اندازه دانه را محاسبه کرد که نتایج در جدول ۳ مشاهده می‌شود.

جدول ۳: محاسبه متوسط اندازه دانه و کرنش شبکه در زمان ۱۲ ساعت با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال.

زمان آسیاکاری (h)	$0.9\lambda/D$	متوسط اندازه دانه‌ها (nm)	کرنش شبکه (%)
۱۲	۰/۳۴۸۱	۴۰	۰/۴۵۹۶

چنانچه در نمودار ویلیامسون-هال مشاهده می‌گردد، به کمک عرض از مبدا خطوط مشخص شده در نمودار، می‌توان اندازه دانه را بدست آورد. به این صورت که مقدار عرض از مبدا خطوط، بیانگر پهنای حقیقی مربوط به هر پیک



شکل ۴: طیف XRD پودر تیتانات باریم حرارت داده شده در دمای 1250°C و زمان ۲ ساعت.

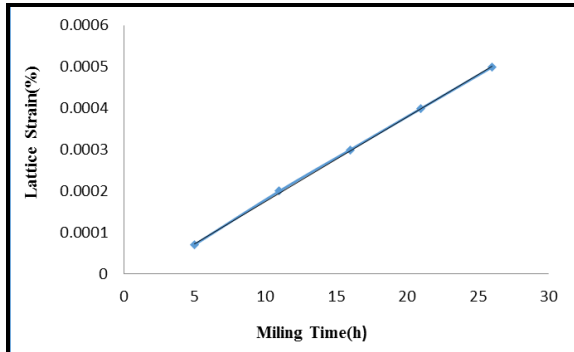
در این طیف‌ها پیک‌های مربوط به فاز تیتانات باریم در 20 برابر با ۲۲، ۲۴، ۳۴، ۴۱، ۴۴، ۵۰، ۶۵ و ۷۵ مشاهده می‌شود.

به منظور تعیین اندازه دانه به روش ویلیامسون-هال، می‌توان از مقادیر پهن‌شدگی پیک‌ها استفاده کرد. مقدار پهن‌شدگی پیک‌های حاصل از پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به تیتانات باریم در شکل ۴ نشان داده شده است. این نمودار مقدار پهن‌شدگی پیک‌های حاصل از زمان ۱۲ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهد.

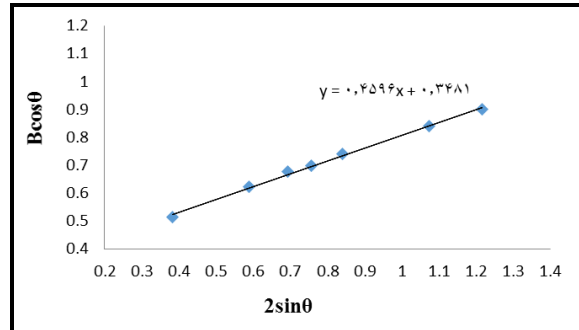
با توجه به رابطه ویلیامسون-هال، سه نوع پهن‌شدگی در پیک‌ها می‌تواند بوجود آید، پهن‌شدگی ناشی از تغییر اندازه دانه که برای اندازه‌های کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر و پهن‌شدگی ناشی از کرنش شبکه و پهن‌شدگی ناشی از خطای دستگاه می‌باشد. البته عوامل دیگری می‌تواند در پهن‌شدگی پیک‌های الگوی پراش پودرها بوجود آید، مثلاً نقص در شبکه باعث پهن‌شدگی می‌گردد که مستقل یا وابسته به درجه بازتابش اشعه ایکس می‌باشد. در صورتی که در اثر وجود عیوبی مانند نابجایی‌ها، نقص در چیدمان و غیره باشد، در این صورت پهن‌شدگی ناشی از کریستالیت‌ها صورت می‌گیرد. در واقع آنالیز اندازه کریستالیت‌ها در پودرهای حاوی این عیوب، تخمین اندازه این حوزه‌ها می‌باشد. از طرفی نابجایی‌ها، جاهای خالی، اتم‌های بین‌نشین و جانشین و عیوب دیگر، باعث پهن‌شدگی ناشی از کرنش می‌گردد. در هر صورت سه نوع پهن‌شدگی مذکور به یکدیگر ارتباط دارند. زیرا مثلاً نابجایی‌ها منجر به ایجاد

انجام شده در این پژوهش، مقدار متوسط اندازه دانه تا حدودی مناسب بوده است.

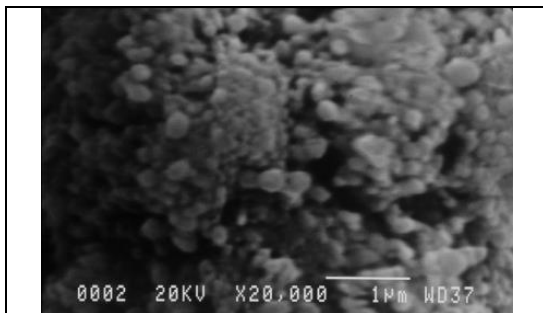
می‌باشد. شکل ۶ مقادیر اندازه بدست آمده برحسب زمان را برای تیتانات باریم نشان می‌دهد.



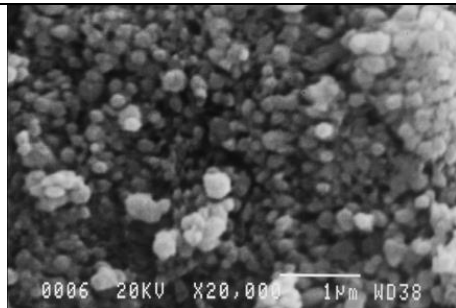
شکل ۷: نمودار تغییرات کرنش شبکه بر حسب زمان آسیاکاری.



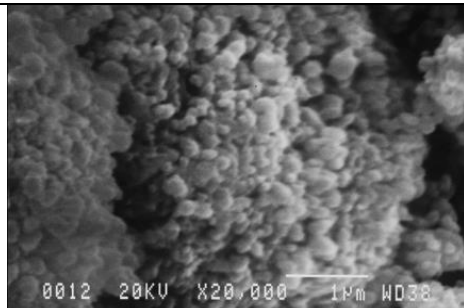
شکل ۵: نمودار ویلیامسون-هال به منظور محاسبه کرنش و متوسط دانه برای BaTiO_3 .



(a)

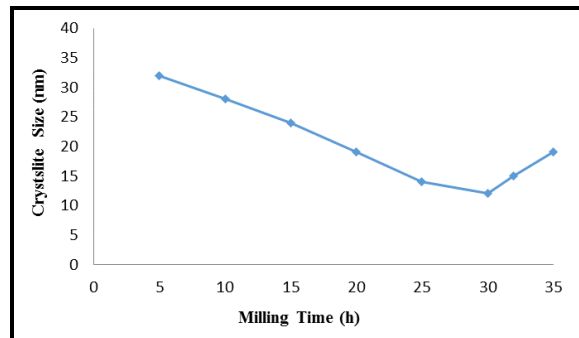


(b)



(c)

۸: تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM پودر تیتانات باریم سنتز شده در دماهای مختلف با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر، الف) 800°C ، ب) 1000°C و ج) 1250°C .



شکل ۶: نمودار اندازه دانه نسبت به زمان آسیاکاری.

با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال، علاوه بر تعیین اندازه متوسط دانه‌ها، می‌توان کرنش شبکه را نیز محاسبه نمود. چنانچه در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با کاهش اندازه متوسط دانه‌ها، مقدار کرنش ایجاد شده افزایش می‌یابد. وجود این کرنش در شبکه به دلیل تغییر شکل‌های الاستیکی است که در اثر فرآیند غیرتعادلی آسیاکاری ایجاد می‌گردد. شیب نمودار نشان‌دهنده کرنش ایجاد شده در شبکه است. همانگونه که در شکل فوق مشاهده می‌شود، وجود روند کاهش اندازه دانه‌ها نشان می‌دهد، در زمان‌های اولیه آسیاکاری، کاهش اندازه دانه‌ها نرخ بیشتری داشته و با افزایش زمان آسیاکاری به مرور این روند به پایداری بیشتری رسیده است. این موضوع در مورد نرخ افزایش کرنش ایجاد شده در شبکه نیز صادق می‌باشد. در بررسی‌ها و نتایج بدست آمده می‌توان بیان نمود، با توجه به مدت زمان آسیاکاری

در بزرگنمایی‌های بالاتر می‌توان مشاهده کرد که ذرات پودر در ابعاد نانومتری است. در نهایت، در بررسی‌های بدست آمده از تصویربرداری نمونه‌ها توسط SEM نشان می‌دهد، این نتایج با نتایج بدست آمده در تحقیقاتی که دیگران انجام داده‌اند، مطابقت دارد و اندازه دانه‌ها به اندازه ذرات نانومتری رسیده است [۸، ۱۰، ۱۱].

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش انجام شده، با استفاده از آسیای سیاره‌ای نانوذرات توسط فرآیند آلیاژسازی مکانیکی تولید شدند. بررسی تغییرات ساختاری آن توسط دستگاه‌های XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت. که نتایج حاصل به شرح زیر است:
- پودری که در دمای 1250°C سنتز شده از میزان قابل توجهی تیتانات باریم نسبت به سایر دماها برخوردار است و فاز ثانویه در این پودر دیده نمی‌شود.

- واکنش‌های حالت جامد توانستند با آسیاکاری مکانیکی با انرژی بالا تقویت شود و فازهای اضافی ناشی از حضور مواد اولیه واکنش نیافته را از بین ببرند. در تحقیق حاضر نیز، از انرژی بالای آسیاب سیاره‌ای همراه با عملیات حرارتی دمای بالا برای تهیه پودر تیتانات باریم استفاده شد.

- در زمان‌های اولیه آسیاکاری، کاهش اندازه دانه‌ها نرخ بیشتری داشته و با افزایش زمان آسیاکاری به مرور این روند به پایداری بیشتری رسیده است.

- ذرات با گذشت و نیاز با افزایش دما دچار آگلومره شدن بیشتری شدند.

- نانوذرات BaTiO_3 تشکیل شده نانوکریستال‌های کروی هستند.

مراجع

- [1] G.A. Mansoori, T.A. Fauzi Soelaiman, *Journal of ASTM International*, 2, 2005, 1.
[2] R. Shailaja, S. Sugunthan, *World J. of Pharmaceutical Research*, 5, 2016, 276.

به منظور بررسی مورفولوژی پودرهای تیتانات باریم، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر تیتانات باریم تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی را در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل ۸ نمایش داده شده است. حضور آگلومره‌ها در نواحی مختلف به صورت موضعی به وضوح قابل مشاهده می‌باشد، که به دلیل گرم شدن محفظه آسیا است و نشان‌دهنده افزایش دمای محفظه آسیا در حین فرآیند آسیاکاری می‌باشد. همچنین آگلومراسیون در این نمونه‌ها به دلیل فعال شدن سطح پودرها می‌باشد.

با توجه به تصاویر گرفته شده توسط دستگاه SEM که ریزساختار نمونه‌های پودر تیتانات باریم را نشان می‌دهد، بیانگر این است که حتی پس از ۱۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی ذرات در ابعاد نانومتری هستند. همچنین مشاهده می‌شود بخش‌هایی از پودر به صورت آگلومره در آمده است. دلیل این آگلومره شدن می‌تواند بر اثر گرم شدن ذرات در حین فرآیند فعال‌سازی مکانیکی باشد که باعث شده بخش‌هایی از پودر در مقیاس میکرومتر باشد [۱۶]. طبیعت فرآیند آسیاکاری و نیز کلسیناسیون منجر به پیوند نسبی بین سطوح پودرها می‌گردد [۸]. مورفولوژی نانوکریستال‌های تشکیل شده کروی شکل می‌باشد.

اصولا در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی سه مکانیزم اصلی بر مورفولوژی پودر وجود دارد که شامل: الف) مکانیزم تغییر شکل پلاستیک، ب) مکانیزم شکست و ج) مکانیزم جوش سرد. در اصل مکانیزم به این صورت است که ذرات پودر اولیه به صورت کروی هستند، این ذرات در بین گلوله‌ها قرار گرفته و در اثر برخورد شدید گلوله‌ها تغییر شکل داده و بصورت ورقه‌ای در می‌آیند و با ادامه فرآیند آسیا، مکانیزم جوش سرد فعال می‌شود و ذرات را به یکدیگر متصل می‌نماید. در ادامه فرآیند ذرات می‌شکنند و به ذرات کوچک‌تر تبدیل می‌شوند. این فرآیند جوش سرد و شکست ذرات ادامه پیدا می‌کند تا به حالت پایدار برسند.

- Babic, V.B. Pavlovic, *Journal of Alloys and Compounds*, **486**, 2009, 633.
- [11] T. Al-Naboulsi, M. Boulos, C. Tenailleau, P. Dufour, M. Zakhour, S. Guillemet-Fritsch, *Journal of Ceramic Processing Research*, **17**, 2016, 780.
- [12] P. Scherrer, *Nachrichten Gesellschaft Wissenschaft Gottingen*, **2**, 1918, 98.
- [13] A.S. Vorokh, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **9**, 2018, 364.
- [14] G.K. Williamson, W. Hall, *Acta Metallurgica*, **1**, 1953, 22.
- [15] C. Gomez-Yanez, C. Benitez, H. Balmori-Ramirez, *Ceramics International*, **26**, 2000, 271.
- [16] N. Obradovic, S. Filipovic, N. Dordevic, D. Kosanovic, S. Markovic, V. Pavlovic, D. Olcan, A. Djordjevic, M. Kachlik, K. Maca, *Ceramics International*, **42**, 2016, 13909.
- [3] W.F. Abobatta, *Asian Journal of Ethnopharmacology and Medicinal Foods*, **4**, 2018, 17.
- [4] M.M. Vijatovic, J.D. Bobic, B.D. Stojanovic, *Science of Sintering*, **40**, 2008, 155.
- [5] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, MacMillan, New York, NY, USA, 1962.
- [6] C. Chang, C. Huang, Y. Wua, C. Sub, C. Huang, *Journal of Alloys and Compounds*, **495**, 2010, 108.
- [7] M.K. Rath, G.K. Pradhan, B. Pandey, H.C. Verma, B.K. Roul, S. Anand, *Materials Letters*, **62**, 2008, 2136.
- [8] A. Moghtada, A. Heidary Moghadam, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **15**, 2018, 1518.
- [9] M. Khakbiz, *International Journal of Modern Physics*, **22**, 2008, 2924.
- [10] V.P. Pavlovic, D. Popovic, J. Krstic, J. Dojcilovic, B.