

ارزیابی خواص دی‌الکتریک و فروالکتریک باریم تیتانات ساخته‌شده از کنسانتره باریت و مقایسه آن با خواص باریم تیتانات تهیه‌شده از پیش ماده‌های تجاری

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهندس طاهره شایان‌زاده مقدم، دکتر راضیه حیاتی*، دکتر نادر ستوده، دکتر عباس محصل (بازنشسته)

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی-مهندسی، دانشگاه یاسوج، ایران

* r.hayati@yu.ac.ir

چکیده:

پودر باریم تیتانات (BT) با روش حالت جامد و با استفاده از مواد اولیه کربنات باریم سنتز شده از کنسانتره باریت (سولفات باریم) و دی‌اکسید تیتانیوم (روتایل) تولید شد. آنالیز حرارتی همزمان (STA) برای مخلوط پس از آسیاکاری کربنات باریم سنتز شده از کنسانتره باریت- دی‌اکسید تیتانیوم انجام شد. نمودارهای آنالیز حرارتی، دمای آغاز تشکیل فاز BT را در حدود ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که با نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) تطابق داشت. براساس نتایج آنالیز XRD، نشانه‌های اصلی فاز BT به همراه نشانه‌هایی جزئی از فازهای ثانویه مانند $(Ca_4Ba_2Si_6O_{18}.Ba_2TiO_4)$ در نمونه پنج ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۴ ساعت مشاهده شد. شرایط بهینه تفجوشی BT، دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت تعیین شد. چگالی حجمی و ثابت دی‌الکتریک BT سنتز شده از کنسانتره باریت پس از تفجوشی به ترتیب در حدود $5/22 \text{ g/cm}^3$ و ۵۶۰ به دست آمد. در ادامه تاثیر استفاده از پیش ماده کربنات باریم سنتزی از کنسانتره باریت، نمونه سولفات باریم شرکت داروسازی کارخانجات تهران-ایران (بارکس) و نمونه کربنات باریم تجاری (نوع مرک) بر چگالی و خواص الکتریکی محصول BT بررسی شد. براساس بررسی‌های انجام شده، درصد خلوص، نوع ناخالصی موجود در مواد اولیه و نوع پیش ماده کربنات باریم تاثیر بسزایی روی ریزساختار و خواص نهایی ترکیب پروسکایتی BT دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۵ مرداد ۱۴۰۳

پذیرش: ۲۱ مهر ۱۴۰۳

صفحه ۷۱ تا صفحه ۹۵

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

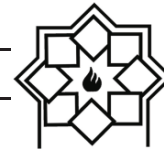
آسیاکاری مکانیکی، باریت، کربنات باریم، پروسکایت، باریم تیتانات، خواص دی‌الکتریک.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1402.0.0.20.1

۱- مقدمه

تحقیقاتی در علم مواد تبدیل شده‌اند. الکتروسرامیک‌ها شامل مواد سرامیکی پیشرفته‌ای هستند که در زمینه‌های مختلف از جمله تولیدات صنعتی، حمل‌ونقل، پزشکی و مراقبت‌های بهداشتی، مصارف الکترونیکی و ارتباطی به کار می‌روند [۱].

امروزه الکتروسرامیک‌ها در تولید و ذخیره انرژی، مهم‌ترین عضو سرامیک‌های مهندسی از نظر اقتصادی هستند که در دانش پایه و رشد تکنولوژیکی، به یکی از مهم‌ترین حوزه‌های



از میان این دسته از مواد، باریم تیتانات (BT) با ساختار پروسکایت به دلیل خواص پیزوالکتریک، پیروالکتریک و فروالکتریک عالی مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۲، ۳]. BT اولین فروالکتریک کشف شده با فرمول شیمیایی $BaTiO_3$ است که در کاربردهای گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. مواد بر پایه BT دارای ثابت دی الکتریک بالا (ثابت دی الکتریک بزرگتر از ۱۰۰۰ در دمای اتاق) و اتلاف الکتریکی کم هستند؛ بنابراین، این ترکیب مهم‌ترین ماده مورد استفاده در صنعت خازن‌های سرامیکی چندلایه می‌باشد [۴، ۵]. از میان ترکیبات الکتروسرامیک محتوی سرب با خواص فروالکتریک و پیزوالکتریک، BT یک ترکیب بدون سرب و سازگار با محیط زیست است [۶]. خواص BT به‌طور قابل توجهی تحت تاثیر پارامترهای ساختاری و ریزساختاری مواد قرار می‌گیرد. برای مثال خواص فروالکتریک و دی الکتریک BT به شدت به دما، اندازه دانه و چگالی محصول بستگی دارد. از طرفی دیگر ریز ساختار این ترکیب به روش سنتز و مواد اولیه وابسته می‌باشد [۷-۱۰].

به دلیل کاربردهای وسیع BT، این ماده به روش‌های مختلفی سنتز شده است که مهم‌ترین آن‌ها روش رسوب‌گذاری شیمیایی [۱۱]، سنتز هیدروترمال [۱۲]، روش سل-ژل [۱۳] و روش حالت جامد است. با وجود اینکه پودرهای BT سنتز شده به روش‌های شیمیایی مانند روش رسوب‌گذاری دارای خواص بسیار خوب و خلوص بالایی هستند؛ اما این روش‌ها به علت استفاده از مواد اولیه گران‌قیمت و مواد اولیه سمی مانند نیتрат‌ها و کلریدها چندان مناسب نیستند. واکنش حالت جامد، یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای تولید بسیاری از

الکتروسرامیک‌ها است [۱۴]. در روش متداول واکنش حالت جامد، مواد اولیه شامل کربنات‌های فلزی و اکسیدها با یکدیگر مخلوط، سپس در دمای بالا در زمان طولانی کلسینه می‌شوند. این فرآیند علی‌رغم سادگی، با معایبی از جمله مصرف انرژی زیاد (واکنش حالت جامد و فرایند کلسینه کردن در دمای بالا)، تولید ترکیب ناهمگن، رشد بیش از حد دانه‌ها و آلوده شدن ذرات، همراه است [۱۵]. فرآیندهای آسیاکاری روش‌هایی هستند که برای ریز کردن اندازه ذرات و تشکیل ترکیبات نانوساختار، فعال‌سازی مواد اولیه و کمک در جهت انجام واکنش‌های شیمیایی جامد-جامد مورد استفاده قرار می‌گیرند. آسیاکاری مکانیکی فرآیندی است که به‌وسیله آن مواد اولیه با هم مخلوط و آسیاشده تا مخلوط یکنواخت و همگنی ایجاد شود [۱۶، ۱۷].

چاندر امانی سینگ و ناث^۱، تاثیر فرآیند آسیاکاری بر واکنش حالت جامد مخلوط پودرهای $BaCO_3$ و TiO_2 در آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای مورد بررسی قرار دادند. گزارش‌ها نشان داد افزایش زمان آسیاکاری و کاهش اندازه ذرات پودرهای BT، افزایش چگالی و خواص الکتریکی سرامیک تولیدی را به همراه داشت [۶]. در پژوهش دیگر، ابتدا کربنات باریم و تیتانیوم اکسید به مدت ۲ ساعت آسیا و سپس مخلوط آسیاکاری در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴ ساعت کلسینه شد [۱۸]. استفاده از پیش‌ماده کربنات باریم ($BaCO_3$) به‌عنوان ماده اولیه برای تولید $BaTiO_3$ به روش حالت جامد، متداول است [۱۹]، اما سوابق پژوهشی زیادی در استفاده مستقیم از ماده معدنی باریت برای تولید BT در دسترس نیست. رامان^۲ و همکاران با استفاده از کانه باریت، $TiCl_4$ و اسید

¹ Chandramani and Nath

² Rama



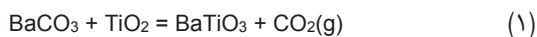
اگزالیک به همراه روش‌های احیاء، لیچینگ، رسوب‌دهی و کلسیناسیون موفق به سنتز BaTiO_3 با خلوص پودر بالای ۹۹ درصد شدند [۲۰].

استفاده از مواد خام معدنی برای تهیه ترکیبات با ارزش افزوده، از نظر اقتصادی ارزش زیادی دارد. اخیراً، پژوهشی در رابطه با سنتز کربنات باریم از کنسانتره باریت به روش مکانوشیمیایی انجام شده است و برخی از نتایج پژوهش مرتبط منتشر شده است [۲۱]. هدف اصلی این پژوهش، سنتز ترکیب BaTiO_3 از مواد اولیه ارزان‌قیمت از جمله باریم کربنات به‌دست آمده از کانه باریت است. باتوجه به اطلاعات موجود، تاکنون پژوهش جامعی در کشور در مورد سنتز BT و ارزیابی خواص آن از کنسانتره باریت (سولفات باریم) انجام نشده است. در پژوهش پیشین [۲۱] محصول کربنات باریم از کنسانتره باریت به روش مکانوشیمیایی تولید شده است. باتوجه به نتایج آن پژوهش، هدف این کار سنتز BT از کربنات باریم تولیدی از کنسانتره باریت است. در این پژوهش، از این نمونه کربنات باریم تولیدی به‌عنوان پیش‌ماده برای سنتز BT استفاده شده است. از طرف دیگر نمونه BT با استفاده از پیش‌ماده کربنات باریم از نوع مرک سنتز شد. همچنین از نمونه سولفات باریم تهیه‌شده از شرکت داروسازی کارخانجات تهران-ایران (بارکس) برای سنتز کربنات باریم و BT استفاده شد. در این پژوهش علاوه بر سنتز BT تولیدی از کنسانتره باریت، خواص الکتریکی محصول BT سنتز شده از پیش‌ماده‌های گوناگون مانند کربنات باریم (از نوع مرک، Merck) و یا نمونه سولفات باریم (از نوع بارکس، Barex) با یکدیگر مقایسه شده است.

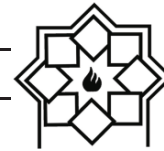
۲- مواد و روش انجام کار

در این پژوهش از کربنات باریم (BaCO_3) و دی‌اکسید تیتانیوم

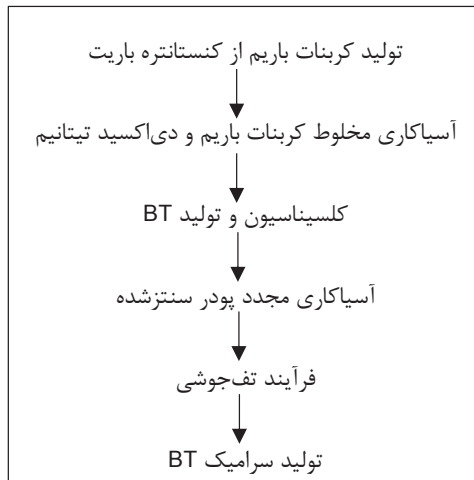
(TiO_2) برای سنتز باریم تیتانات BT مطابق با واکنش (۱) استفاده شد. نمونه کربنات باریم مورد نیاز به‌عنوان پیش‌ماده، از مواد مختلفی از جمله کنسانتره باریت و سولفات باریم (بارکس) سنتز شد. بر این اساس، مواد اولیه مورد مصرف در این پژوهش شامل نمونه کنسانتره باریت (سولفات باریم)، نمونه سولفات باریم تهیه‌شده از شرکت داروسازی کارخانجات تهران-ایران (با کد بارکس، Barex)، کربنات باریم تجاری از نوع مرک (Merck) و دی‌اکسید تیتانیوم (از نوع مرک، Merck) بود. طبق الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۱)، پودر TiO_2 مورد استفاده در این پژوهش عمدتاً از نوع دگرشکل آناتاز (با کد استاندارد ۰۹۰۸۷۰۹۶۹۰۰) و مقدار کمی روتیل (با کد استاندارد ۰۴۱۴۵۰۹۶۹۰۰) بود. در ابتدا، آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره باریت به روش آنالیز فلورسانس اشعه X (XRF) تعیین شد، سپس فرایند اسیدشویی کنسانتره باریت مورد مصرف با اسیدکلریدریک (HCl) یک نرمال انجام شد. پس از پایان فرایند اسیدشویی، آنالیز شیمیایی باقی‌مانده جامد خشک به روش (XRF) تعیین شد. در ابتدا نمونه کربنات باریم به‌عنوان پیش‌ماده سنتز شد. برای سنتز کربنات باریم از دو نوع ماده اولیه شامل کنسانتره باریت و سولفات باریم (بارکس) استفاده شد. تشریح سنتز کربنات باریم از کنسانتره باریت در پژوهش پیشین ارایه شده است [۲۱]. علاوه بر کربنات باریم سنتز شده از کنسانتره باریت و یا سولفات باریم (بارکس) از نمونه کربنات باریم تجاری از نوع مرک نیز به‌عنوان پیش‌ماده برای سنتز BT مطابق با واکنش (۱) استفاده شد.



برای تولید BT، مخلوط‌های استوکیومتری از مواد اولیه شامل پیش‌ماده سنتز شده کربنات باریم (BaCO_3) و دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) با نسبت مولی ($\text{BaCO}_3:\text{TiO}_2 = 1:1$) مطابق با واکنش



فرآیند تولید ماده سرامیکی باریم تیتانات BT از کنسانتره باریت در این پژوهش را نشان می دهد.

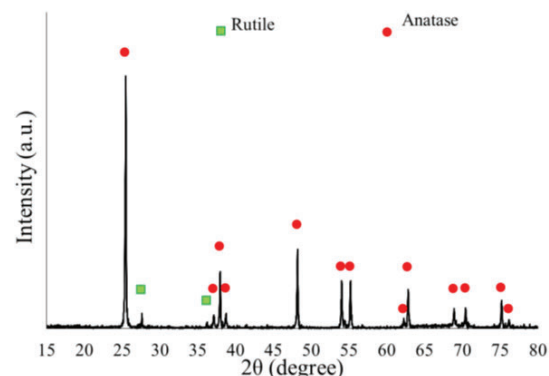


شکل ۲- مسیر فرایند تولید ماده سرامیکی باریم تیتانات BT از کنسانتره باریت

برای ارزیابی فازهای جامد از آنالیز پراش پرتوی ایکس (step size 0.05) (XRD, Rigaku Ultima IV, Japan, Cu-K α radiation, 40 kV, 20 mA, استفاده شد. آنالیز حرارتی نمونه ها با دستگاه آنالیز حرارتی هم زمان (STA503) در شرایط ناهم دما با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر هوا، انجام شد. چگالی حجمی محصولات پس از فرایند تفجوشی با استفاده از روش ارشمیدس، طبق استاندارد ASTM C 373-88 اندازه گیری شد. ریزساختار نمونه ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل TESCAN-VGGA3) ارزیابی شد.

برای ارزیابی خواص الکتریکی محصولات پس از فرایند تفجوشی، ابتدا فرآیند سنباده زنی با کاغذ سنباده ۲۰۰۰ برای رسیدن به سطوح صاف و یکنواخت انجام گرفت. پس از فرآیند سنباده زنی، سطح نمونه ها توسط یک ماده هادی (خمیر

(۱) تهیه شدند. سپس فرایند آسیاکاری هر کدام از مخلوط های مذکور در محیط تر (اتانول) در یک آسیای گلوله ای سیاره ای در محفظه زیرکونیایی و با استفاده از گلوله های زیرکونیایی با نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱ انجام شد. فرآیند آسیاکاری اولیه با سرعت ۱۸۰ rpm به مدت ۵ ساعت انجام گرفت. مخلوط پس از آسیاکاری به مدت ۲۴ ساعت درون آون در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد خشک گردید سپس باقی مانده های جامد در محدوده دمایی ۶۵۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت در اتمسفر هوا کلسینه شدند. محصول جامد پس از تکلیس در یک آسیای سیاره ای با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱، سرعت ۲۵۰ rpm و زمان ۲ ساعت، در محیط تر (اتانول) آسیاکاری شد. پس از پایان آسیاکاری، دوغاب حاصل درون آون در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و زمان ۲۴ ساعت خشک گردید.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس پودر دی اکسید تیتانیوم

با استفاده از یک قالب فولادی از پودرهای جامد، قرص هایی با قطر ۱۰ mm و ضخامت حدود ۱/۵ mm تهیه شد. فرایند تفجوشی این قرص ها درون کوره باکسی در محدوده دمایی ۱۳۵۰-۱۲۰۰ درجه سانتی گراد با زمان نگهداری ۲ و ۱۰ ساعت بدون استفاده از اتمسفر خاصی انجام شد. شکل (۲) مسیر



نقره)، الکتروگذاری شد و در نهایت برای فراهم شدن اتصال همیک، گرمایش نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه درون کوره در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، خواص الکتریکی با دستگاه ال سی آر-متر (LCR meter (6020GWINSTEK در فرکانس ۱ kHz اندازه‌گیری شد. این دستگاه اتلاف الکتریکی و ظرفیت خازن را اندازه‌گیری می‌کند. با اندازه‌گیری قطر و ضخامت نمونه‌های پس از تف‌جوشی، مقدار ثابت دی‌الکتریک هر کدام از نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد.

(۲)
$$\epsilon_r = \frac{4tC_p}{\pi D^2 \epsilon_0}$$
 در رابطه (۲)، ϵ_r ثابت دی‌الکتریک نسبی (K)، C_p ظرفیت خازنی، t ضخامت نمونه، D قطر نمونه و ϵ_0 نفوذپذیری فضای آزاد و برابر با $10^{-12} \times 8.854$ F/m است. رفتار فروالکتریک نمونه‌های پس از تف‌جوشی با استفاده از دستگاه فروالکتریک تستر (شرکت مغناطیس دقیق دانش‌پژوه کاشان، ایران) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز و مشخصه‌یابی BT

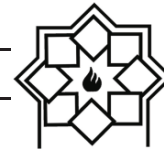
جدول ۱ آنالیز شیمیایی (درصد وزنی) اجزای تشکیل‌دهنده کنسانتره باریت مورد مصرف پیش از فرایند اسیدشویی و محصول پس از فرایند اسیدشویی (اسیدکلریدریک یک نرمال) به روش آنالیز XRF را نشان می‌دهد. باتوجه به نتایج جدول ۱، خلوص کنسانتره باریت اولیه تقریباً ۸۶ درصد است که پس

از فرایند اسیدشویی، به خلوص تقریبی ۹۴ درصد افزایش یافته است. بخش زیادی از ناخالصی اکسید کلسیم نمونه کنسانتره باریت تقریباً در مرحله اسیدشویی حذف شده است و مقدار کمی از اکسیدهای کلسیم و منیزیم در نمونه پس از اسیدشویی وجود دارد. نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد تغییری در مقدار ناخالصی‌هایی مانند اکسید سیلیسیم (سیلیس) و یا اکسید آلومینیوم پس از فرایند اسیدشویی ایجاد نشده است، به عبارت دیگر، این دسته از ناخالصی‌ها در محلول اسید کلریدریک یک نرمال قابل حل نیستند.

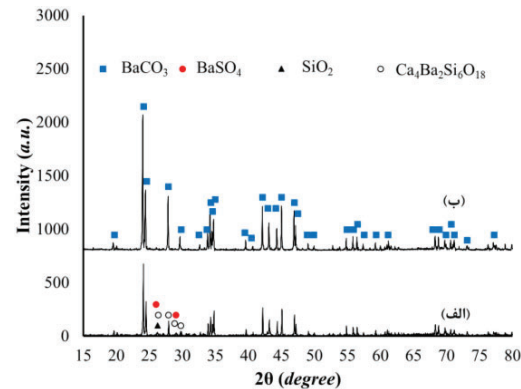
شکل (۳) آنالیز XRD کربنات باریم تولیدی از مخلوط کنسانتره باریت (سولفات باریم) و کربنات سدیم پس از گرمایش به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. شرایط سنتز کربنات باریم از کنسانتره باریت پس از اسیدشویی در پژوهش پیشین به‌طور مفصل تشریح شده است [۲۱]. باتوجه به شکل (۳-الف)، با آنکه پیک‌های فاز کربنات باریم (با شماره کارت استاندارد ۹۶۹۰۱۳۸۰۵) به روشنی در شکل (۳-الف) مشاهده می‌شوند، اما پیک‌های ضعیفی نیز در الگوی XRD شکل (۳) وجود دارند. فازیابی توسط نرم‌افزار (HighScore. Plus.3.0.5 X'Pert) نشان می‌دهد. در شکل (۳-ب) کربنات باریم سنتز شده از کنسانتره باریت پس از گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد دارای فازهای ناخالصی از جمله SiO_2 (با شماره کارت استاندارد ۹۶۹۰۰۵۰۳۴) و $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (با شماره کارت استاندارد ۹۶۹۰۱۶۶۹۵) است.

جدول ۱- نتایج آنالیز XRF (درصد وزنی) کنسانتره باریت پیش از اسیدشویی و پس از اسیدشویی با محلول HCl یک نرمال

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	BaO	Cl	SrO	La & Lu
B ₁ (%)	۳/۵	۱/۵	۰/۳	۶/۲	۱/۷	۰/۲	۰/۲	<۰/۰۱	۲۹/۵	۵۶/۴	<۰/۰۱	۰/۵	<۰/۰۱
B ₂ (%)	۳/۷	۱/۵	۰/۲	<۰/۰۱	۰/۴	۰/۳	۰/۱	<۰/۰۱	۳۲/۲	۶۱/۳	<۰/۰۱	۰/۴	<۰/۰۱



استفاده شده است. باتوجه به شکل ۴-الف، چند مرحله کاهش وزن در نمودار TGA مشاهده می شود. مرحله اول کاهش جرم از دمای محیط تا دمای حدود ۲۰۰ درجه سانتی گراد است و این کاهش جرم معمولاً به حذف رطوبت (فرایند فیزیکی) از مخلوط مواد ارتباط دارد. این مرحله در نمودار DTA (شکل ۴-ب) با یک پیک گرماگیر همراه است. مرحله دوم کاهش جرم در نمودار TGA که محدوده دمایی ۲۰۰-۵۵۰ درجه سانتی گراد را در بر می گیرد، به دلیل حذف ترکیبات آلی و یا رطوبت مولکولی است. باتوجه به شکل ۴-ب) در محدوده دمایی ۵۵۰-۲۰۰ درجه سانتی گراد نشانه روشنی از پیک های گرماگیر و گرمازا در منحنی DTA مشاهده نمی شود، اما کاهش جرم در نمودار TGA شکل ۴-الف) رخ می دهد. مرحله سوم کاهش جرم که مرتبط به محدوده دمایی ۹۴۰-۵۵۰ درجه سانتی گراد است، احتمالاً به واکنش تجزیه کربنات باریم و خروج گاز دی اکسید کربن از مخلوط مربوط می شود. در این بازه دمایی یک پیک گرماگیر در دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتی گراد و یک پیک گرمازا در دمای حدود ۷۵۰ درجه سانتی گراد در نمودار DTA (شکل ۴-ب) مشاهده می شود. باتوجه به داده های ترمودینامیکی احتمالاً دو پیک موجود در دمای ۶۵۰ و ۷۵۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴-ب) به ترتیب به واکنش تجزیه کربنات باریم (واکنش ۳) و واکنش های تشکیل فازهای میانی BT یا تشکیل فازهای ثانویه (واکنش ۴ یا واکنش ۵) ارتباط داشته باشند. در مراحل آخر گرمایش باتوجه به شکل ۳-الف) از دمای ۹۴۰ درجه سانتی گراد به بعد، تغییرات چندانی در کاهش وزن مشاهده نمی شود. این مسئله می تواند بیانگر پایان واکنش شیمیایی تجزیه کربنات باریم باشد. البته در دمای ۹۴۰ درجه سانتی گراد یک پیک گرمازا



شکل ۳- الف) الگوی پراش اشعه ایکس کربنات باریم سنتز شده از مخلوط کنسانتره باریت پس از اسیدشویی و کربنات سدیم و ب) محصول پس از گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت

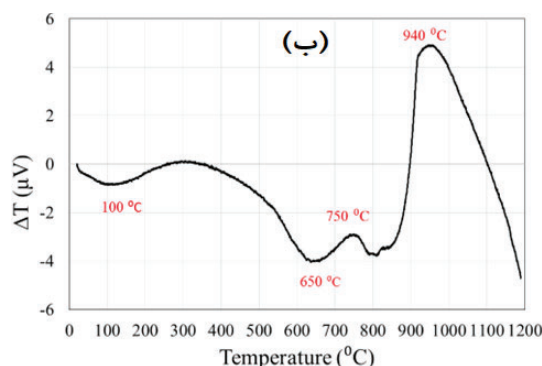
باتوجه به نتایج جدول (۱) و حضور ناخالصی سیلیس (SiO_2) در کنسانتره باریت پس از اسیدشویی، وجود این فازهای ناخالصی قابل انتظار است. البته باتوجه به جدول (۱) مقدار اکسید کلسیم (CaO) در مقایسه با اکسید منیزیم (MgO) در کنسانتره باریت پس از اسیدشویی بسیار ناچیز است، اما نتایج فازیابی نشانه های فاز $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ را نشان داد. لازم به ذکر است نتایج XRD مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم در شرایط بدون آسیاکاری، پس از آسیاکاری و پس از گرمایش در دماهای مختلف با جزئیات در پژوهش پیشین ارائه شده است [۲۱].

برای تعیین دمای بهینه تشکیل BT از نتایج نمودارهای آنالیز حرارتی هم زمان (STA) استفاده شد. شکل ۴) منحنی های TGA و DTA مربوط به نتایج آنالیز (STA) برای نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری مخلوط کربنات باریم-دی اکسید تیتانیوم را نشان می دهند. در این نمونه، از کربنات باریم سنتز شده از مخلوط کنسانتره باریت پس از اسیدشویی و کربنات سدیم

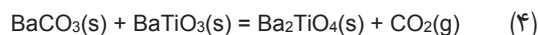
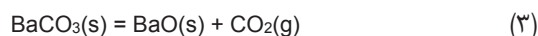


نهایت محصول BT تشکیل و این فاز متبلور شود. مشاهده پیک‌های متعدد گرماگیر و گرمازا در شکل (۴) نشان می‌دهد تشکیل فاز BT بر اساس واکنش (۱) در یک مرحله انجام نمی‌شود و سینتیک این واکنش شامل مراحل مختلف می‌شود.

برای مشخص کردن تغییرات فازی رخ داده در دماهای مختلف بر اساس نتایج شکل (۴)، آزمون‌های گرمایش مخلوط کربنات باریم-دی‌اکسید تیتانیوم در دماهای گوناگون انجام شد. شکل (۵) نتایج آنالیز XRD مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری از کربنات باریم-دی‌اکسید تیتانیوم پس از گرمایش در دماهای ۶۵۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت را نشان می‌دهد. براساس نتایج شکل (۵) نشانه بسیار ضعیفی از فاز BT در زاویه حدود ۳۱/۹ درجه در نمونه پس از گرمایش در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، شدت نسبی این پیک افزایش می‌یابد. باتوجه به شکل (۵) اگر چه تشکیل BT از دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد آغاز می‌شود اما متبلور شدن این فاز و آشکار شدن سایر نشانه‌های آن از دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد.

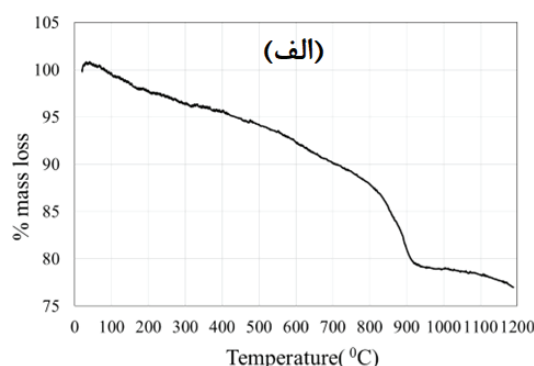


در منحنی DTA (شکل ۴-ب) دیده می‌شود که این پیک احتمالاً مرتبط به متبلور شدن فاز BT است.

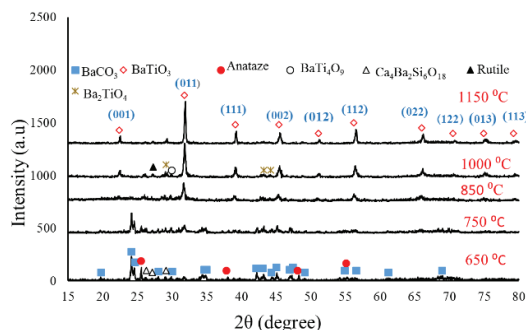
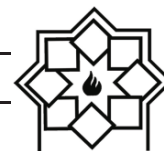


محاسبات توازن جرم واکنش (۱) نشان می‌دهد در صورت تکمیل واکنش و تشکیل محصول، درصد کاهش جرم در حدود ۱۵/۸۷ درصد است [۲۲]. مقدار کاهش جرم باتوجه به نمودار TGA در شکل (۳) در حدود ۲۳ درصد است که از مقدار تئوری واکنش (۱) بیش‌تر است.

محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد واکنش (۱) به شدت گرماگیر و رخداد آن از نظر ترمودینامیکی در دماهای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر است [۲۲]. نتایج نمودار DTA در شکل (۴) و نشانه یک پیک گرماگیر در دماهای حدود ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، بیانگر انجام واکنش (۱) در دماهای بالاتر است. لازم به ذکر است مواد اولیه در واکنش (۱) هر دو جامد هستند و برای تشکیل فاز BT در حالت جامد، لازم است، ابتدا کربنات باریم تجزیه شود سپس این محصول با فاز جامد دی‌اکسید تیتانیوم واکنش دهد تا در



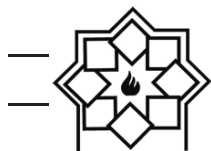
شکل ۴- نتایج آنالیز TGA (الف) و DTA (ب) مرتبط به آزمون STA. آزمون STA در اتمسفر هوا برای مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری از کربنات باریم سنتز شده از کنسانتره باریت-دی‌اکسید تیتانیوم انجام شد.



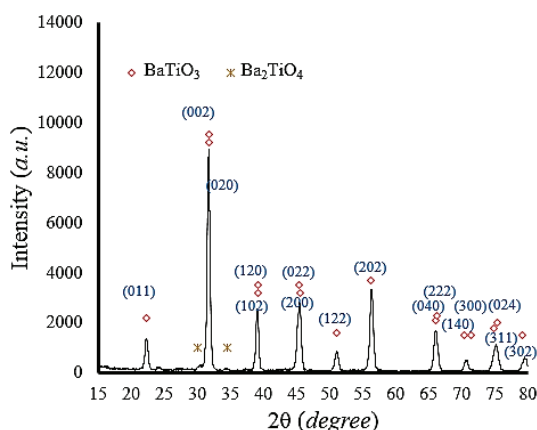
شکل ۵- الگوی XRD مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری کربنات باریم سنتز شده از کنسانتره باریت-دی اکسید تیتانیوم پس از گرمایش هم‌دما به مدت ۴ ساعت در دماهای متفاوت ۱۱۵۰-۶۵۰ درجه سانتی‌گراد

باتوجه به شکل (۵) افزایش دمای گرمایش تا ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد (BT_{1150}^C) منجر به افزایش شدت نسبی پیک‌های $BaTiO_3$ و کاهش شدت نسبی پیک‌های مربوط به فازهای میانی و مواد اولیه شده است. شدت نسبی پیک مربوط به ترکیب $BaTi_4O_9$ در این نمونه در زاویه حدود ۲۹/۸۹ بسیار کاهش یافته است و نشانه این فاز به‌طور واضح در دمای گرمایش ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده نمی‌گردد. از طرف دیگر، از شدت نسبی پیک‌های مربوط به فاز Ba_2TiO_4 در این دما کاسته شده است. براساس شکل (۵)، افزایش دمای گرمایش منجر به حذف دو پیک در زوایای ۴۳/۴۶ و ۴۴/۲۶ درجه می‌شود که بیانگر تجزیه کربنات باریم و یا کاهش فاز Ba_2TiO_4 در سیستم می‌باشد. باتوجه به نتایج منحنی TGA در شکل (۴)، در بازه دمایی ۹۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تغییرات چندانی در کاهش جرم رخ نمی‌دهد که این مورد می‌تواند نشان‌دهنده تکمیل واکنش (۱) باشد. بنابراین، دو پیک مذکور احتمالاً متعلق به فاز میانی Ba_2TiO_4 است.

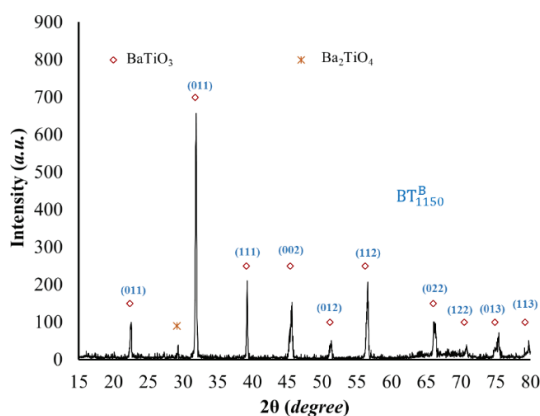
نتایج تغییرات فازها در الگوهای XRD در شکل (۵) با نتایج DTA در شکل (۴) تطابق خوبی دارند. با توجه به شکل (۵) و پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد رخداد واکنش (۱) تقریباً کامل شده است، به‌طوری‌که بر اساس نتایج XRD، عمدتاً نشانه‌های $BaTiO_3$ (با شماره کارت استاندارد ۹۶۲۱۰۰۸۶۴) فاز غالب در این دما است. البته چند پیک اضافی در محدوده زوایای ۲۵ تا ۳۰ درجه و همچنین محدوده زوایای ۴۰ تا ۵۰ درجه در نمونه پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۵) دیده می‌شود. با ارزیابی الگوی XRD مرتبط توسط نرم‌افزار، مشخص شد که پیک‌های موجود در زوایای ۲۹/۱۲۵، ۴۳/۴۶ و ۴۴/۲۶ درجه مربوط به فاز Ba_2TiO_4 (شماره کارت استاندارد ۰۰۰۰۸۰۲۷۷) است. این ترکیب یکی از اصلی‌ترین فازهای میانی غنی از باریم است که در فرایند سنتز $BaTiO_3$ به روش واکنش حالت جامد مشاهده شده است [۲۳]. علاوه بر این، پیک‌های دیگری در زوایای حدود ۲۷/۳۸ و ۲۹/۹ درجه وجود دارند که متعلق به ترکیب غنی از تیتانیوم همچون $BaTi_4O_9$ (با کد استاندارد ۰۱۰۷۷۱۵۶۵) است. البته نشانه‌هایی از پیک‌های مربوط به مواد اولیه $BaCO_3$ (با کد استاندارد ۹۶۹۰۱۳۸۰۵) و TiO_2 روتیل (با شماره کارت استاندارد ۹۶۹۰۰۴۱۴۵) با شدت نسبی بسیار کم در زوایای ۲۷/۲۵، ۴۳/۴۶ و ۴۴/۲۶ درجه در نمونه پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۵) مشاهده می‌گردد. برخی از پیک‌های آشکار شده در محدوده زاویه ۲۵ تا ۳۰ درجه در نمونه پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با پیک‌های فازهای ناخالصی (مانند $Ca_4Ba_2Si_6O_{18}$) در فاز کربنات باریم که در شکل (۳) شناسایی شدند، هم‌پوشانی دارند.



سولفات باریم (بارکس) را نشان می‌دهد.



شکل ۶- الگوی XRD مرتبط به مخلوط کربنات باریم تجاری (نمونه مرکب)-دی اکسید تیتانیوم (مطابق با واکنش ۱) برای سنتز BT. ۵ ساعت آسیاکاری مخلوط مرتبط انجام سپس گرمایش به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد انجام شده است.



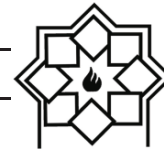
شکل ۷- الگوی XRD مرتبط به مخلوط نمونه کربنات باریم سنتز شده از سولفات باریم (بارکس)-دی اکسید تیتانیوم (مطابق با واکنش ۱) برای سنتز BT. ۵ ساعت آسیاکاری مخلوط مرتبط انجام سپس گرمایش به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد انجام شده است.

در نتایج کارهای سیمون سیرات^۱ و همکاران [۱۸] برای مخلوط دو ساعت آسیاکاری کربنات باریم-دی اکسید تیتانیوم و پس از گرمایش در دماهای ۷۸۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد، به ترتیب نشانه‌هایی از فازهای BaTiO_3 و Ba_2TiO_4 ظاهر شدند. در پژوهش مذکور تک فاز BaTiO_3 در اثر گرمایش در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت تشکیل شد. گزارش‌های خلودکووا^۲ و همکاران نشان داد فاز BaTiO_3 خالص در مخلوط ۱۰۰ دقیقه آسیاکاری کربنات باریم-دی اکسید تیتانیوم (فاز روتیل) پس از گرمایش در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد و زمان یک ساعت تولید می‌شود [۲۳]. باتوجه به نتایج این پژوهش تشکیل فاز BT در راستای نتایج دیگران است.

در این پژوهش، پیش‌ماده کربنات باریم برای سنتز باریم نیتانات از نمونه‌های متفاوتی تولید شدند. از نمونه‌های کربنات باریم سنتز شده از کنسانتره باریت، سولفات باریم (از نوع بارکس) و نمونه کربنات باریم تجاری (از نوع مرکب) برای سنتز BT استفاده شد. هرکدام از نمونه‌های کربنات باریم تولیدی از مواد مختلف به‌طور جداگانه با پودر دی اکسید تیتانیوم مطابق با نسبت استوکیومتری واکنش (۱) مخلوط شدند، سپس آسیاکاری در محیط اتانول به مدت ۵ ساعت مشابه با آزمون قبلی انجام شد. برای رسیدن به فاز BT (BaTiO_3) باتوجه به نتایج شکل (۵)، هرکدام مخلوط‌های پس از آسیاکاری در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت درون کوره حرارت داده شدند. شکل‌های (۶) و (۷) به ترتیب نتایج الگوهای XRD محصول BT سنتز شده از نمونه کربنات باریم تجاری (نوع مرکب) و کربنات باریم سنتز شده از نمونه

² Kholodkova

¹ Simon-Seveyrat



و نوع آلوتروپ دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) مصرفی بستگی دارد [۲۴]. با توجه به نتایج شکل های (۵) تا (۷)، نقش موثر نوع خلوص مواد اولیه همچنین نوع مواد اولیه برای سنتز پیش ماده کربنات باریم در سنتز BT و سایر فازهای شناسایی شده اثبات می شود.

۳-۲- ارزیابی چگالی BT پس از تفجوشی

پس از سنتز BT و برای ارزیابی خواص الکتریکی آن فرایند تفجوشی پودر محصول انجام شد. برای دستیابی به بیشترین چگالی و در نتیجه کمترین مقدار اتلاف الکتریکی در آزمون های مرتبط، شرایط بهینه با انجام تفجوشی محصول سنتزی BT در دماهای گوناگون به دست آمد. باتوجه به نتایج اندازه گیری چگالی در جدول (۲)، مقدار چگالی نمونه $\text{BT}_{1150-1200}^C$ در حدود $4/193 \text{ g/cm}^3$ است.

کلیه پیک های مرتبط به فاز BT در شکل های (۶) (با کد استاندارد ۹۶۹۰۱۶۶۳۹) و (۷) (با کد استاندارد ۹۶۲۱۰۰۸۶۴)، با شدت نسبی بالایی مشاهده می شوند. باتوجه به شکل (۶) و (۷) نشانه های ضعیفی از فاز میانی Ba_2TiO_4 در زوایای حدود $30/66^\circ$ و $34/5^\circ$ مشاهده می شود. با مقایسه الگوهای XRD در شکل های (۵) تا (۷) و صرف نظر از نوع پیش ماده کربنات باریم مورد مصرف در سنتز BT، فاز میانی Ba_2TiO_4 در محصول نهایی BT حتی با شدت بسیار کم وجود دارد اما نشانه های فازهای ناخالصی (مانند $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) در زوایای $26/2^\circ$ ، $27/12^\circ$ و $29/15^\circ$ در شکل های (۶) و (۷) دیده نمی شوند. نتایج کارهای پیشین نشان می دهند دمای مورد نیاز برای تکمیل واکنش بین TiO_2 و BaCO_3 (واکنش ۱) برای سنتز فاز BT به همگنی مخلوط مواد اولیه و خصوصیات مواد اولیه مصرفی از قبیل اندازه ذرات، خلوص، سطح ویژه ذرات

جدول ۲- جزییات سنتز نمونه های گوناگون باریم تیتانات BT به همراه شرایط فرایند تفجوشی و مقدار چگالی محاسباتی

محصول به روش ارشمیدس

مشخصات نمونه های سنتزی	نام نمونه	دمای تفجوشی $^\circ\text{C}$	زمان تفجوشی (h)	چگالی حجمی g/cm^3	چگالی نسبی %
پیش ماده کربنات باریم سنتزی از کنسانتره باریت مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری کربنات باریم- دی اکسید تیتانیوم پس از گرمایش در دمای 1150°C و زمان ۴ ساعت	$\text{BT}_{1150-1200}^C$	۱۲۰۰	۲	۴/۱۹۳	۷۰
	$\text{BT}_{1150-1250}^C$	۱۲۵۰	۲	۵/۲۲	۸۶/۷۱
	$\text{BT}_{1150-1250}^C$	۱۲۵۰	۱۰	۵/۲۴	۸۷/۰۴
	$\text{BT}_{1150-1300}^C$	۱۳۰۰	۲	۴/۸۳	۸۰/۲۹
پیش ماده کربنات باریم تجاری از نوع مرک مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری کربنات باریم- دی اکسید تیتانیوم پس از گرمایش در دمای 1150°C و زمان ۴ ساعت	$\text{BT}_{1150-1300}^M$	۱۳۰۰	۲	۵/۷۶	۹۵/۷
	$\text{BT}_{1150-1350}^M$	۱۳۵۰	۲	۵/۹۲	۹۸/۴۶
پیش ماده کربنات باریم سنتزی از نمونه سولفات باریم (بارکس) مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری کربنات باریم- دی اکسید تیتانیوم پس از گرمایش در دمای 1150°C و زمان ۴ ساعت	$\text{BT}_{1150-1300}^B$	۱۳۰۰	۲	۵/۶	۹۳/۰۸
	$\text{BT}_{1150-1350}^B$	۱۳۵۰	۲	۵/۶	۹۳/۰۸

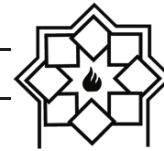


باتوجه به چگالی ماده سرامیکی باریم تیتانات BT خالص ($6/02 \text{ g/cm}^3$) [۲۵]، مقدار مقدار چگالی نمونه $\text{BT}_{1150,1200}^C$ در جدول (۲)، حدود ۷۰ درصد چگالی تئوری BT است. در نتیجه مقدار چگالی محصول باریم تیتانات پس از فرایند تفجوشی در دمای 1200°C درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت، و با افزایش دمای تفجوشی به 1250°C درجه سانتی‌گراد، چگالی افزایش یافته و مقدار آن به $5/22 \text{ g/cm}^3$ رسید. باتوجه به نتایج جدول (۲) و با افزایش دمای تفجوشی به 1300°C درجه سانتی‌گراد، چگالی محصول کاهش یافته و به $4/83 \text{ g/cm}^3$ رسید. این نتایج نشان می‌دهند مقدار چگالی BT (داده‌های جدول ۲) به شدت به دمای تفجوشی وابسته است و با افزایش دمای تفجوشی از 1250°C به 1300°C سانتی‌گراد، مقدار چگالی کاهش پیدا می‌کند.

لازم به ذکر است نمون BT_{1150}^C در اثر عملیات تفجوشی در دمای 1300°C درجه سانتی‌گراد به بستر بوته زیرکونیایی چسبیده بود و ظاهر نمونه پس از سرد شدن بیانگر این بود که نشانه‌هایی از ذوب موضعی با بستر بوته سرامیکی در هنگام تفجوشی رخ داده است. این نشانه‌ها در نمونه‌های BT پس از تفجوشی در دماهای کمتر از 1300°C درجه سانتی‌گراد مشاهده نشد. به همین علت فرایند تفجوشی نمونه BT_{1150}^C در دماهای بالاتر از 1300°C سانتی‌گراد صورت نگیرد و دمای بهینه فرایند تفجوشی برای نمونه مذکور 1250°C درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. در برخی از مقالات برای رسیدن به چگالی مطلوب محصول BT سنتزی (چگالی بالای ۹۵ درصد)، دمای تفجوشی در محدوده 1300°C تا 1350°C سانتی‌گراد پیشنهاد شده است [۲۴، ۲۶].

مشاهده نشانه‌هایی از ذوب موضعی در نمونه BT_{1150}^C (جدول ۲) که فرایند تفجوشی آن در دمای 1300°C درجه سانتی‌گراد انجام شده است با توجه به دمای ذوب مواد اولیه و محصولات عجیب است. دمای ذوب ترکیباتی مانند اکسید باریم (BaO) و یا محصول باریم تیتانات BT به ترتیب در حدود 1860°C و 1625°C درجه سانتی‌گراد اعلام شده است [۲۲] که بسیار بیش‌تر از دمای تفجوشی مورد استفاده در این پژوهش است. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد حلالیت ترکیباتی مانند دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید باریم (BaO) در ساختار BT (BaTiO_3) بسیار کم است. وجود مقادیر اضافه دی‌اکسید تیتانیوم در مواد اولیه (بیش از مقدار استوکیومتری) و یا باقی‌ماندن مواد واکنش‌نداده، منجر به تشکیل فاز جداگانه‌ای با فرمول شیمیایی ($\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$) می‌شود که این فاز با BT (BaTiO_3) تشکیل یک فاز یوتکتیک می‌دهد که دمای ذوب آن در حدود 1320°C است. از طرف دیگر وجود مقادیر اضافه اکسید باریم منجر به تشکیل ترکیبی با فرمول شیمیایی (Ba_2TiO_4) می‌شود که این فاز با BT یک فاز یوتکتیک می‌سازد که دمای ذوب آن در حدود 1563°C درجه سانتی‌گراد است [۲۷]. در نتایج پژوهش دمارتین و همکاران نشانه‌هایی از تشکیل فاز مذاب در هنگام تفجوشی BT در بازه‌ی دمایی 1317°C – 1300°C درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. آن‌ها گزارش کردند این فاز مذاب یک فاز بین‌دانه‌ای و شبیه به فاز یوتکتیک از مخلوط BaTiO_3 – $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ است که منجر به افزایش چگالی در محصول BT پس از تفجوشی در دمای مذکور می‌شود [۲۸].

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد با افزایش دمای تفجوشی در نمونه BT_{1150}^C (جدول ۲) به 1300°C درجه سانتی‌گراد، مقدار



چگالی BT کاهش یافته است. با توجه به نتایج شکل (۵) نشانه‌هایی از فازهای ناخالصی سیلیسیم‌دار مانند فاز $(Ca_4Ba_2Si_6O_{18})$ در محصول BT سنتزی از کنسانتره باریت شناسایی شد. این نتایج نشان می‌دهد حضور این فازهای میانی، نقش موثری در کاهش دمای ذوب BT و در نتیجه کاهش چگالی محصول پس از تفجوشی دارند. بنابراین به دلیل محدودیت در افزایش دمای تفجوشی نمونه‌های BT سنتزی از کنسانتره باریت، چگالی محصول باریم تیتانات تولیدی از کنسانتره باریت کم‌تر از مقدار چگالی تئوری BT (6.02 g/cm^3) است.

زمان تفجوشی برای افزایش مقدار چگالی، متغیر مهمی است. برای ارزیابی تاثیر افزایش زمان تفجوشی در مقدار چگالی محصول، قرص‌هایی از نمونه سنتزی باریم تیتانات BT از کنسانتره باریت (BT_{1150}^C) تهیه و در دمای 1250°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت تحت عملیات تفجوشی قرار گرفتند. باتوجه به داده‌های جدول (۲)، افزایش زمان تفجوشی تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقدار چگالی نمونه نداشت. گزارش‌های به دست آمده نشان داده است، خواص فیزیکی ترکیبات سرامیکی مانند چگالی نه تنها به شرایط فرآیند تفجوشی بلکه به ویژگی‌های ذرات پودر مانند خلوص، اندازه و مساحت سطح بستگی دارد [۷، ۲۶]. خلودکوا و همکاران چگالی محصول سرامیکی را در دمای 1250°C و 1300°C درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۹۰ درصد و ۸۰ درصد چگالی تئوری گزارش کردند. براساس نتایج این پژوهشگران، علت افت چگالی BT پس از تفجوشی در دمای بالا به ترکیب ناهمگن از فازهای گوناگون از جمله وجود فازهایی مانند TiO_2 و Ba_2TiO_4 در محصول $BaTiO_3$ ربط دارد [۲۳].

نتایج الگوهای XRD در پژوهش پیشین نشان داد محصول $BaCO_3$ تولیدی از کنسانتره باریت فازهای ناخالصی دارد [۲۱]. از طرفی نتایج شکل (۵) نشان می‌دهد فاز BT سنتزی از پیش ماده کربنات باریم سنتز شده از کنسانتره باریت (BT_{1150}^C) ، همین مشکل وجود فازهای ناخالصی را دارد. بنابراین یکی از مهم‌ترین متغیرها برای دستیابی به مقدار چگالی تئوری محصول BT، استفاده از پیش ماده کربنات باریم با خلوص بالاتر است. نمونه‌هایی از پیش ماده کربنات باریم (نوع مرک) و سولفات باریم (بارکس) برای سنتز BT استفاده شد. مشخصات نمونه‌های BT سنتزی از این نوع مخلوط‌ها (مانند BT_{1150}^M و BT_{1150}^B) در جدول (۲) ارائه شده است. پس از تهیه قرص‌هایی از نمونه‌هایی مانند BT_{1150}^M و BT_{1150}^B براساس مشخصات مندرج در جدول (۲)، فرایند تفجوشی این دسته از نمونه‌ها در دمای 1300°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت انجام شد. نشانه‌هایی از ذوب موضعی در محصولات پس از تفجوشی و یا چسبیدگی به بوته سرامیکی برای نمونه‌های BT_{1150}^M و BT_{1150}^B در فرآیند تفجوشی مشاهده نشد. باتوجه به جدول (۲) بیش‌ترین مقدار چگالی محصول BT پس از تفجوشی در دمای 1300°C درجه سانتی‌گراد، در حدود 5.76 g/cm^3 است که مربوط به نمونه BT_{1150}^M است. باتوجه به جدول (۲)، در این نمونه از کربنات باریم تجاری نوع مرک برای سنتز BT استفاده شده است. داده‌های جدول (۲) نشان می‌دهند با افزایش دمای تفجوشی به دمای 1350°C درجه سانتی‌گراد، مقدار چگالی نمونه $BT_{1150_1350}^M$ به 5.96 g/cm^3 می‌رسد که تقریباً برابر با ۹۸ درصد چگالی تئوری BT است. نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد در نمونه BT (BT_{1150}^B) سنتزی از سولفات باریم (بارکس)، افزایش دمای تفجوشی از 1300°C



به ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، تاثیر چندانی بر مقدار چگالی نمونه ندارد. باتوجه به جدول (۲)، مقدار چگالی محصول BT برای نمونه‌های BT_{1150}^M سنتزی از پیش‌ماده کربنات باریم تجاری از نوع مرک نسبت به نمونه‌های BT_{1150}^B سنتزی از نمونه سولفات باریم (بارکس) و یا نمونه‌های BT_{1150}^C سنتز شده از کسنانتره باریت بیش‌تر است. با توجه به داده‌های جدول (۱)، کسنانتره باریت پس از اسیدشویی در حدود ۹۳/۵ درصد سولفات باریم دارد. نتایج آنالیز XRF نمونه سولفات باریم (بارکس) در جدول (۳) نشان می‌دهد میزان خلوص آن (درصد سولفات باریم محتوی نمونه) در حدود ۹۵/۶ درصد است. از طرفی درصد خلوص کربنات باریم تجاری از نوع مرک در حدود ۹۹ درصد بود. این موارد نشان می‌دهد میزان خلوص مواد اولیه تاثیر زیادی در چگالی محصول BT پس از تفجوشی دارد. باتوجه به خلوص کمتر سولفات باریم محتوی در نمونه‌های کسنانتره باریت و یا نمونه بارکس، پیش‌ماده کربنات باریم تولیدی از آن‌ها خلوص کم‌تری خواهد داشت و در نتیجه BT سنتزی دارای فازهای ناخالصی است و این ناخالصی‌ها در فرایند تفجوشی و چگالی محصول نهایی تاثیر دارد. نتایج شکل‌های (۵) و (۷) همچنین داده‌های چگالی BT سنتزی در جدول (۲) تاییدکننده این موارد است.

به ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، تاثیر چندانی بر مقدار چگالی نمونه ندارد.

باتوجه به جدول (۲)، مقدار چگالی محصول BT برای نمونه‌های BT_{1150}^M سنتزی از پیش‌ماده کربنات باریم تجاری از نوع مرک نسبت به نمونه‌های BT_{1150}^B سنتزی از نمونه سولفات باریم (بارکس) و یا نمونه‌های BT_{1150}^C سنتز شده از کسنانتره باریت بیش‌تر است. با توجه به داده‌های جدول (۱)، کسنانتره باریت پس از اسیدشویی در حدود ۹۳/۵ درصد سولفات باریم دارد. نتایج آنالیز XRF نمونه سولفات باریم (بارکس) در جدول (۳) نشان می‌دهد میزان خلوص آن (درصد سولفات باریم محتوی نمونه) در حدود ۹۵/۶ درصد است. از طرفی درصد خلوص کربنات باریم تجاری از نوع مرک در حدود ۹۹ درصد بود. این موارد نشان می‌دهد میزان خلوص مواد اولیه تاثیر زیادی در چگالی محصول BT پس از تفجوشی دارد. باتوجه به خلوص کمتر سولفات باریم محتوی در نمونه‌های کسنانتره باریت و یا نمونه بارکس، پیش‌ماده کربنات باریم تولیدی از آن‌ها خلوص کم‌تری خواهد داشت و در نتیجه BT سنتزی دارای فازهای ناخالصی است و این ناخالصی‌ها در فرایند تفجوشی و چگالی محصول نهایی تاثیر دارد. نتایج شکل‌های (۵) و (۷) همچنین داده‌های چگالی BT سنتزی در جدول (۲) تاییدکننده این موارد است.

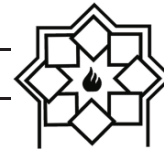
۳-۳- ارزیابی فازها در نمونه‌های پس از تفجوشی

برای ارزیابی فازها در محصولات پس از تفجوشی برای نمونه‌هایی با مشخصات BT_{1150}^C ، BT_{1150}^B و BT_{1150}^M

گرفته شد. باتوجه به شکل (۸) و پس از تفجوشی نمونه BT_{1150}^C در دمای 1250°C ، پیک‌های مربوط به فازهای میانی از جمله، Ba_2TiO_4 و $BaTi_4O_9$ حذف شده است اما پیک‌هایی با شدت نسبی کم‌تر در زوایایی $27/26^{\circ}$ ، $29/192^{\circ}$ ، $33/42^{\circ}$ ، $42/1^{\circ}$ در الگوی XRD این نمونه در شکل (۸) مشاهده می‌شوند که براساس فازبندی با نرم‌افزار (HighScore. Plus.3.0.5 X'Pert) مرتبط به فازهای غنی از سیلیس از جمله $Si_{16}O_{32}$ ، $Ca_{54}Si_{16}O_{90}$ و $Mg_8Si_8O_{24}$ هستند. با افزایش دمای تفجوشی به 1300°C درجه سانتی‌گراد در نتایج شکل (۸)، عمدتاً نشانه‌های مرتبط به BT مشاهده می‌شوند. به عبارت دیگر، افزایش دمای تفجوشی منجر به حذف فازهای ثانویه شده است و یا اینکه همچنان این فازها در سیستم وجود دارند، اما مقدار آن‌ها در محدوده شناسایی روش آنالیز پراش پرتو ایکس نیست. باتوجه به شکل (۸) در الگوی XRD نمونه BT_{1150}^C در زوایای کم‌تر از 32° درجه نشانه‌ای از فاز آمورف آشکار شده است. باتوجه به نتایج شکل (۵)، بیش‌تر نشانه‌های مرتبط به فاز ناخالصی از نوع $(Ca_4Ba_2Si_6O_{18})$ در محدوده زوایای $30-25^{\circ}$ درجه مشاهده می‌شوند. با مقایسه شکل‌های (۵) و (۸) و با توجه به اینکه نشانه‌ای از ذوب در نمونه‌های BT_{1150}^B و BT_{1150}^M پس از تفجوشی در دمای 1300°C درجه سانتی‌گراد دیده نشد، وجود فاز مذاب به حضور فازهای سیلیسی از نوع $(Si_{16}O_{32})$ ، $Ca_{54}Si_{16}O_{90}$ و $Mg_8Si_8O_{24}$ نسبت داده می‌شود.

جدول ۳- ترکیب شیمیایی سولفات باریم (بارکس)

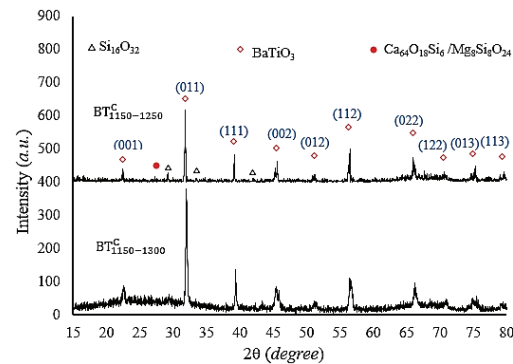
sample	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	BaO	LOI	Mo	Sr	Ni	Zr	Pb
(%)	۰/۴۹	۰/۲۷۳	۰/۱۵۹	۰/۲۳۸	۰/۱۱	۰/۰۰۹	<۰/۰۱۱	۳۲/۹	۶۳	۴/۸۲					
ppm											۲۴	۳۴۲۱	۴	۲۱۰	۱۴۳



$\text{Ca}_{54}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ و $\text{Mg}_8\text{Si}_8\text{O}_{24}$ است.

۳-۴- اندازه گیری خواص الکتریکی BT پس از تفجوشی

با استفاده از دستگاه LCR meter، ظرفیت الکتریکی و اتلاف الکتریکی نمونه های BT پس از تفجوشی اندازه گیری شد. اندازه گیری ها در دمای محیط و فرکانس ۱ kHz انجام شد. خواص دی الکتریک شامل ثابت دی الکتریک و اتلاف الکتریکی نمونه های BT با استفاده از رابطه (۱) در جدول (۴) آمده است. ثابت دی الکتریک BT به اندازه دانه (ذرات)، دمای تفجوشی و چگالی نهایی نمونه پس از تفجوشی وابسته است [۸، ۲۹، ۳۰]. نتایج نشان داده است در صورتی که اندازه دانه در نمونه BT سنتزی در حدود $1 \mu\text{m}$ و چگالی آن به مقدار تئوری ($6/02 \text{ g/cm}^3$) نزدیک باشد، بیشترین مقدار ثابت دی الکتریک BT در دمای اتاق به دست می آید [۳۲]. میکلیا^۱ و همکاران گزارش کردند در دمای اتاق ثابت دی الکتریک برای نمونه های سرامیکی ریزدانه در مقایسه با نمونه های سرامیکی درشت دانه، بیش تر است.



شکل ۸- الگوی XRD نمونه BT سنتزی از کنسانتره باریت پس از فرایند تفجوشی در دماهای ۱۲۵۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد. نمونه های $\text{BT}_{1150-1250}^C$ و $\text{BT}_{1150-1300}^C$ مطابق با مشخصات جدول (۲)

لازم به ذکر است نشانه های مربوط به این فاز در الگوهای XRD مربوط به کربنات باریم سنتزی از مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم در پژوهش پیشین مشاهده شده است [۲۱]. بنابراین براساس نتایج جدول (۲) و شکل (۸) می توان با قطعیت اعلام کرد دلیل کاهش چگالی و یا وجود نشانه های ذوب در نمونه $\text{BT}_{1150-1300}^C$ پس از فرایند تفجوشی مرتبط به حضور فازهای ناخالصی محتوی سیلیس از نوع ($\text{Si}_{16}\text{O}_{32}$ ،

جدول ۴- مقادیر ثابت دی الکتریک و اتلاف الکتریکی نمونه های BT پس از تفجوشی

نام نمونه	زمان تفجوشی (h)	قطر قرص (mm)	ضخامت قرص (mm)	ظرفیت الکتریکی (pF)	اتلاف الکتریکی	ثابت دی الکتریک
$\text{BT}_{1150-1200}^C$	۲	۸/۱۳	۱/۱۶	۴۳۵/۶	۱/۰۷	۹۳۱
$\text{BT}_{1150-1250}^C$	۲	۸/۱۳	۱/۰۵	۲۴۵/۱۲	۰/۰۳	۵۶۰
$\text{BT}_{1150-1250}^C$	۱۰	۸/۴۶	۱/۰۶	۳۰۴/۲۵	۰/۰۲	۶۵۵
$\text{BT}_{1150-1300}^C$	۲	۸/۳۸	۱/۴۱	۲۰۲	۰/۰۷۵	۴۴۱
$\text{BT}_{1150-1300}^B$	۲	۸/۳۹	۱/۰۱	۵۰۲	۰/۰۳	۱۰۲۶
$\text{BT}_{1150-1350}^B$	۲	۸/۳۷	۱	۵۴۰/۲۳	۰/۰۲۳	۱۱۰۹
$\text{BT}_{1150-1300}^M$	۲	۸/۳۱	۰/۰۹۸	۷۳۸	۰/۰۲۵	۱۵۰۰
$\text{BT}_{1150-1350}^M$	۲	۸/۶۳	۱	۷۷۸	۰/۰۲۲	۱۵۰۳

¹ Miclea



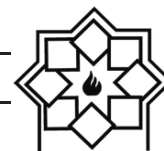
اما اگر اندازه دانه‌ها از حد یک مشخص ($1\ \mu\text{m}$) کوچک‌تر شود، ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد [۳۳].

باتوجه به داده‌های جدول (۴)، مقادیر محاسباتی ثابت دی‌الکتریک با استفاده از رابطه (۱) برای سنتزی از نمونه سولفات باریم (بارکس) و BT سنتزی از نمونه کربنات باریم تجاری (نوع مرک)، بالاتر از ۱۰۰۰ هستند و تفاوت چشمگیری با مقادیر نمونه‌های سنتزی از کنسانتره باریت دارد. این مقادیر برای BT سنتز شده از نمونه کربنات باریم مرک، در حدود ۱۵۰۰ است. ارزیابی داده‌های جدول (۲) و (۴) نشان می‌دهد افزایش چگالی نمونه BT پس از تفجوشی، منجر به افزایش مقادیر ثابت دی‌الکتریک می‌شود. باتوجه به جدول (۴)، با افزایش دمای تفجوشی از ۱۳۰۰ به ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد ثابت دی‌الکتریک افزایش یافته و این روند با کاهش مقدار اتلاف دی‌الکتریک (باتوجه به رابطه (۱)) همراه است. نمونه‌های BT_{1150}^M و BT_{1150}^B پس از فرآیند تفجوشی در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت به ترتیب دارای کم‌ترین مقدار اتلاف دی‌الکتریک (۰/۰۲۲) و (۰/۰۲۳) و در مقابل بیش‌ترین مقدار ثابت دی‌الکتریک (۱۵۰۳) و (۱۱۰۹) دارند. افزایش دمای تفجوشی منجر به افزایش چگالی نمونه‌های BT_{1150}^M و BT_{1150}^B و کاهش تخلخل‌ها آن‌ها می‌شود. کاهش تخلخل نمونه‌های پس از تفجوشی نقش مهمی در کاهش مقدار اتلاف دی‌الکتریک و در مقابل افزایش ثابت دی‌الکتریک دارد.

باتوجه به جدول (۴) و با افزایش دمای تفجوشی، مقادیر اتلاف دی‌الکتریک و ثابت دی‌الکتریک برای نمونه BT سنتزی از کنسانتره باریت (BT_{1150}^C) روند متفاوتی را نشان می‌دهد. ثابت دی‌الکتریک این نمونه پس از تفجوشی در

دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، در حدود ۹۳۱ است اما مقدار اتلاف دی‌الکتریک آن بسیار بزرگ‌تر نمونه‌ها دیگر در جدول (۴) است. این مورد، استفاده از این نمونه را برای کاربردهای دی‌الکتریک، محدود می‌کند. با توجه به نتایج جدول (۲) و (۴)، مقدار اتلاف دی‌الکتریک زیاد در نمونه‌های BT سنتزی از کنسانتره باریت پس از تفجوشی در دمای ۱۲۰۰ سانتی‌گراد، عمدتاً مقدار به چگالی نسبتاً کم آن‌ها (در مقایسه با چگالی تئوری) ارتباط دارد. با افزایش دما و زمان فرایند تفجوشی، چگالی افزایش یافته و در مقابل، مقدار ثابت دی‌الکتریک افزایش و فاکتور اتلاف کاهش می‌یابد، اما نتایج جدول (۴) نشان می‌دهد ثابت دی‌الکتریک BT سنتزی از کنسانتره باریت همواره کم‌تر از نمونه‌های سنتزی از پیش‌ماده تجاری از نوع مرک است.

باتوجه به نتایج شکل‌های (۵) و (۸) و وجود نشانه‌هایی از فازهای ناخالصی دارای سیلیسیم در نتایج XRD نمونه‌های سنتزی از کنسانتره باریت، به نظر می‌رسد وجود این نوع از فازها نقش مهمی در کاهش چگالی همچنین کاهش خواص دی‌الکتریک محصول پس از تفجوشی دارند. باتوجه به نتایج به‌دست‌آمده در این پژوهش و مقایسه باریت تیتانات BT ساخته‌شده از پیش‌ماده‌های مختلف، میزان و نوع ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه بر خواص نهایی نمونه‌های پس از تفجوشی تاثیر به‌سزایی دارد. در این پژوهش، نمونه‌های باریت تیتانات ساخته‌شده از پیش‌ماده کربنات باریم از نوع بارکس و یا کربنات باریم از نوع تجاری شرکت مرک که خلوص بین ۹۸-۹۹ درصد داشتند، به چگالی‌های بالای ۹۳٪ چگالی تئوری دست یافتند و در نتیجه خواص دی‌الکتریک مطلوبی از خود نشان دادند. نمونه BT تهیه‌شده از پیش‌ماده



کربنات باریم تجاری از شرکت مرک به علت خلوص بالاتر (بیش از ۹۹٪)، به خواص دی الکتریک مطلوب و قابل قیاس با پژوهش های پیشین رسید. نمونه باریم تیتانات ساخته شده از پیش ماده نوع بارکس (سولفات باریم) به دلیل خلوص کمتر، به خواص دی الکتریک قابل قبول اما ضعیف تر از نمونه مرک رسید. علت خواص ضعیف نمونه باریم تیتانات ساخته شده از پیش ماده کربنات باریم تهیه شده از سنگ معدن باریت، وجود مقادیر زیاد از ناخالصی هایی مانند اکسید سیلیسیم (سیلیس) و اکسید آلومینیم (جدول ۱) در ترکیب شیمیایی نمونه باریت اولیه بود. این ناخالصی ها حتی پس از فرایند اسیدشویی با اسید کلریدریک از بین نرفتند (جدول ۱) و در نهایت وجود این ترکیبات ناخالصی در پیش ماده کربنات باریم مورد استفاده در سنتز باریم تیتانات منجر به تاثیر مخرب بر رفتار دی الکتریک نمونه های باریم تیتانات پس از تفجوشی شده است.

شکل (۹) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه های BT سنتزی از کنسانتره باریت در دماها و زمان های گوناگون تفجوشی را نشان می دهد. در سمت راست هر شکل نمودار توزیع اندازه دانه ها که توسط نرم افزار ImageJ محاسبه شده است، مشاهده می شود. با توجه به این تصاویر، با افزایش دمای تفجوشی از ۱۲۰۰ به ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد، اندازه دانه ها (ذرات) بزرگ تر و ریزساختار متراکم تر شده است همچنین ریزساختار به صورت دانه های کروی شکل تغییر یافته

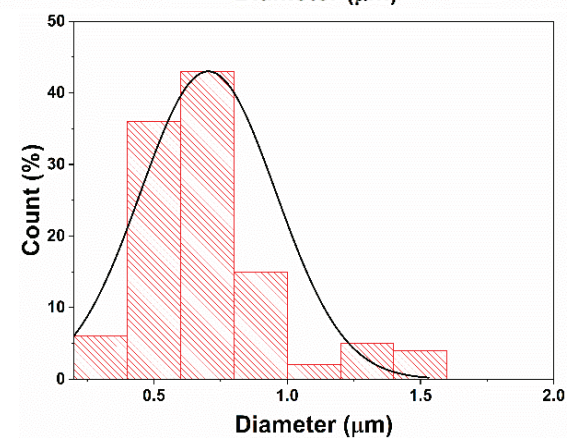
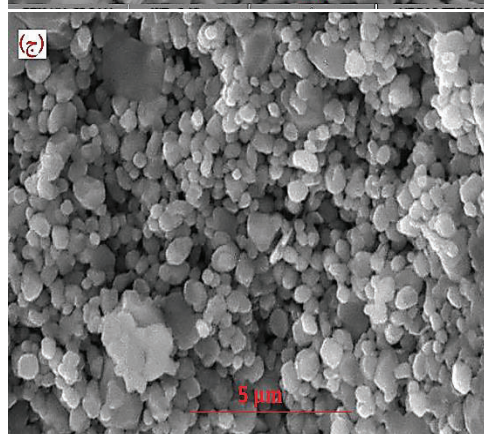
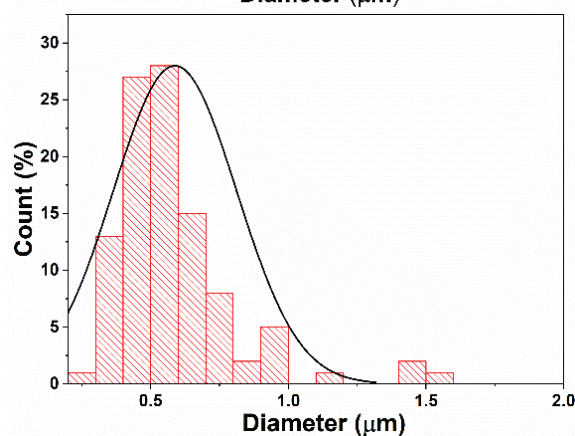
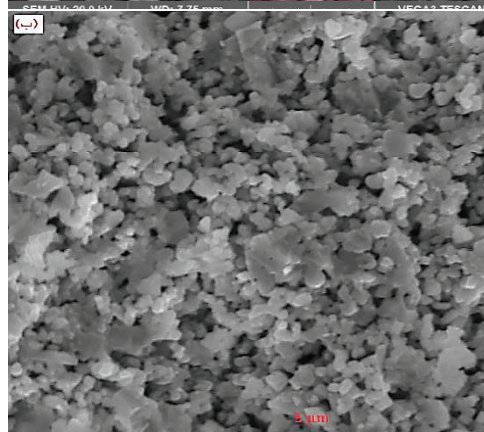
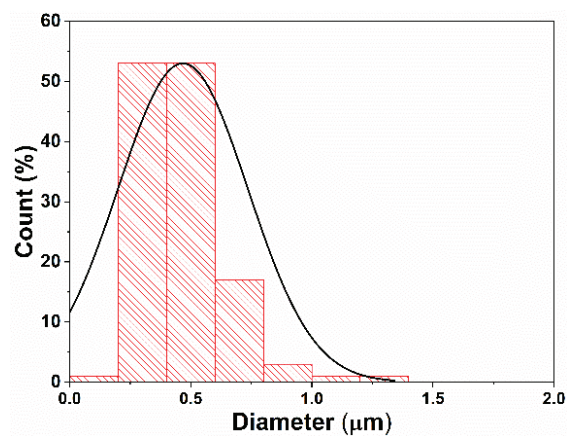
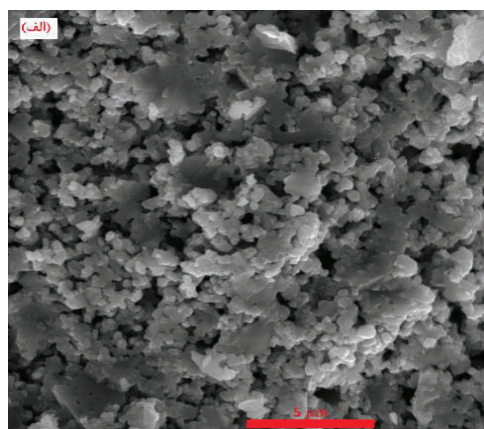
است. باتوجه به ریزساختارهای شکل (۹) در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد، دلیل مقدار کم چگالی محصولات پس از تفجوشی در این دما (داده های جدول ۲) روشن می شود. متوسط اندازه دانه ها محاسبه شده با استفاده از نرم افزار ImageJ برای نمونه پس از تفجوشی در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد و زمان ۲ ساعت، در حدود $0.7 \mu m$ است.

شکل ۱۰- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه BT سنتزی از کنسانتره باریت پس از تفجوشی در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت به همراه طیف های آنالیز EDX از نقاط مشخص شده را نشان می دهد. نتایج مقادیر کمی آنالیز EDX مرتبط به این نقاط، در جدول (۵) آمده است. با توجه به شکل (۱۰) و پس از افزایش زمان تفجوشی به ۱۰ ساعت، تراکم نمونه افزایش یافته است و ریزساختار آن دارای زمینه ای به رنگ تیره و نقاط روشن پراکنده است. مقایسه ریزساختارهای میکروسکوپی در شکل های (۹) و (۱۰) این مورد را نشان می دهد. با انجام آنالیز EDX ترکیب شیمیایی این نقاط مشخص شد. جدول (۵) خلاصه ای از درصد اتمی عناصر شناسایی شده در این نمونه در کل سطح تصویر، نقاط تیره (زمینه) و نقاط روشن، را نشان می دهد. آنالیز EDX از کل تصویر، به غیر از عناصر محتوی فاز BT، حضور عناصری مانند سیلیسیم و آلومینیوم را تایید می کند.

جدول ۵- نتایج آنالیز کمی (ترکیب شیمیایی) مرتبط به آنالیز EDX برای نقاط مشخص شده در شکل (۱۰) بر حسب

درصد اتمی

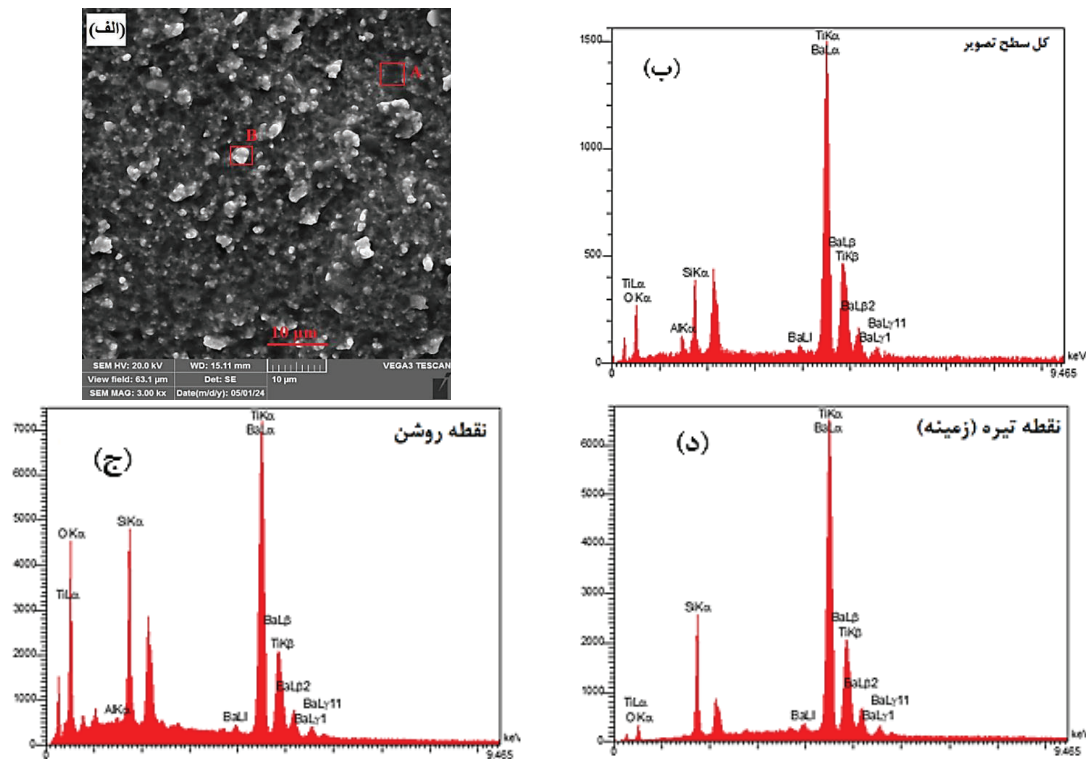
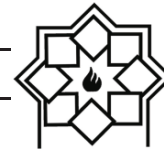
	Ba	Ti	O	Si	Al
کل سطح	۱۲/۳۴	۲۳/۹۸	۵۵/۳۹	۶/۳۱	۱/۹۸
نقاط تیره	۲۴/۱۵	۴۵/۰۷	۱۵/۷۵	۱۵/۰۵	-
نقاط روشن	۵/۶۸	۱۱/۷۲	۷۵/۵۳	۸/۱۹	۰/۸۷



شکل ۹- تصاویر SEM از ریزساختار BT سنتزی از کنسانتره باریت پس از تفجوشی در دماهای الف) ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد، ۲ ساعت ب) ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد، ۴ ساعت و ج) ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد، ۲ ساعت

از کنسانتره باریت است و این نتایج در تطابق با داده‌های آنالیز XRF در جدول (۱) است.

بنابراین نتایج جدول (۵) تاییدکننده وجود ناخالصی‌هایی مانند سیلیسیم و آلومینیم در نمونه باریم تیتانات BT سنتزی



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه BT سنتزی از کنسانتره باریت پس از تفجوشی در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت، طیف‌های آنالیز EDX مربوط به سطح تصویر SEM و نقاط A و B مشخص شده در ریزساختار

پسماندزدا^۲ کاهش می‌یابد. نمونه پس از تفجوشی در دمای ۱۳۰۰°C دارای بیش‌ترین مقدار قطبش اشباع ($2/31 \mu\text{C}.\text{cm}^2$) و کم‌ترین قطبش پسماندزدا ($0/209 \mu\text{C}.\text{cm}^2$) است. در شکل (۱۱ - ج)، رفتار فروالکتریک سه نمونه BT سنتزی از کنسانتره باریت ($\text{BT}_{1150-1300-2\text{h}}^{\text{C}}$)، رفتار فروالکتریک سه نمونه سولفات باریم (بارکس) ($\text{BT}_{1150-1300-2\text{h}}^{\text{B}}$) و BT سنتزی از نمونه کربنات باریم تجاری از نوع مرک ($\text{BT}_{1150-1300-2\text{h}}^{\text{M}}$) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، بهترین رفتار فروالکتریک مرتبط به نمونه BT سنتزی از کربنات باریم تجاری از نوع مرک با میزان قطبش

شکل (۱۱) نمودارهای تغییرات رفتار فروالکتریک نمونه‌های BT سنتزی از کنسانتره باریت پس از تفجوشی در دماهای ۱۲۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ و ۱۰ ساعت و BT سنتزی از کربنات باریم تولیدی از نمونه سولفات باریم (بارکس) و کربنات باریم تجاری از نوع مرک پس از تفجوشی در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری رفتار فروالکتریک نمونه‌ها در دمای اتاق انجام شده است. براساس شکل (۱۱)-(الف) و (ب) و با افزایش دما و زمان تفجوشی در نمونه‌های سنتزی کنسانتره باریت، قطبش باقی‌مانده^۱ افزایش و میدان

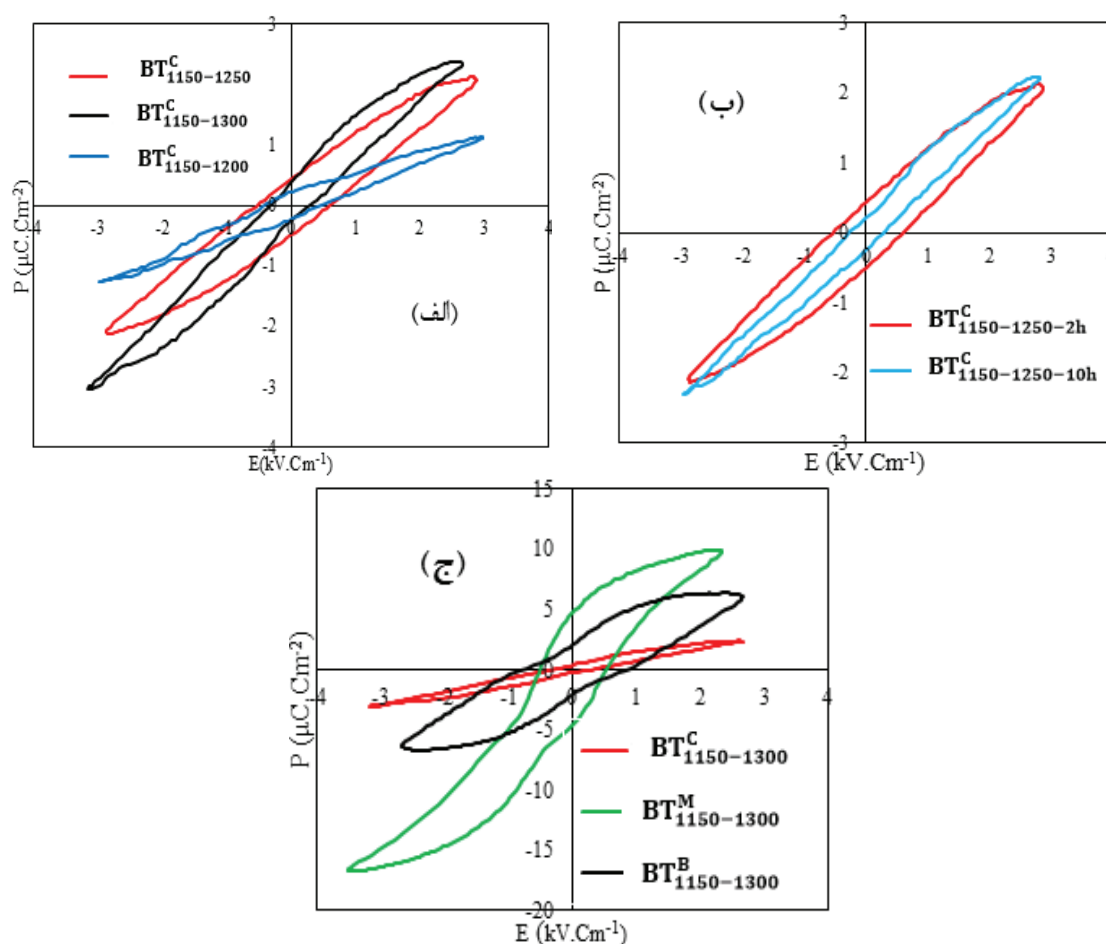
² Coercive Field

¹ Remanent polarization

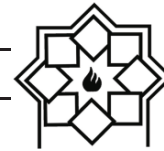


روند مشاهده شده در شکل (۱۱) مشابه روندی است که در نتایج چگالی و خواص دی الکتریک محصول باریم تیتانات دیده شد. بنابراین باتوجه به نتایج به نظر می رسد نمونه باریم تیتانات تهیه شده از پیش ماده مرک، با داشتن بیشترین چگالی (داده های جدول ۲) و خواص دی الکتریک مناسب، از نظر رفتار فروالکتریک (شکل ۱۱) نیز شرایط بهتری نسبت به دو نمونه دیگر نشان می دهد.

اشباع $9/67 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ و قطبش پسماندزادی $4/91 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ است. قطبش باقی مانده بالاتر و حلقه هیستریزس بزرگتر بیانگر رفتار فروالکتریک نرم تر نمونه باریم تیتانات تهیه شده از پیش ماده شرکت مرک می باشد. در ادامه نمونه تهیه شده از پیش ماده بارکس پزشکی و در نهایت ضعیف ترین رفتار به نمونه باریم تیتانات تهیه شده از پیش ماده باریت معدنی تعلق داشت.



شکل ۱۱- رفتار فروالکتریک نمونه های BT سنتزی از الف) کنسانتره باریت پس از تف جوشی در دماهای ۱۲۵۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت، ب) BT سنتزی از کنسانتره باریت پس از تف جوشی در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت و ۱۰ ساعت، ج) BT سنتزی از کنسانتره باریت، سولفات باریم (بارکس) و کربنات باریم تجاری از نوع مرک پس از تف جوشی در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت



است [۲۳، ۳۳].

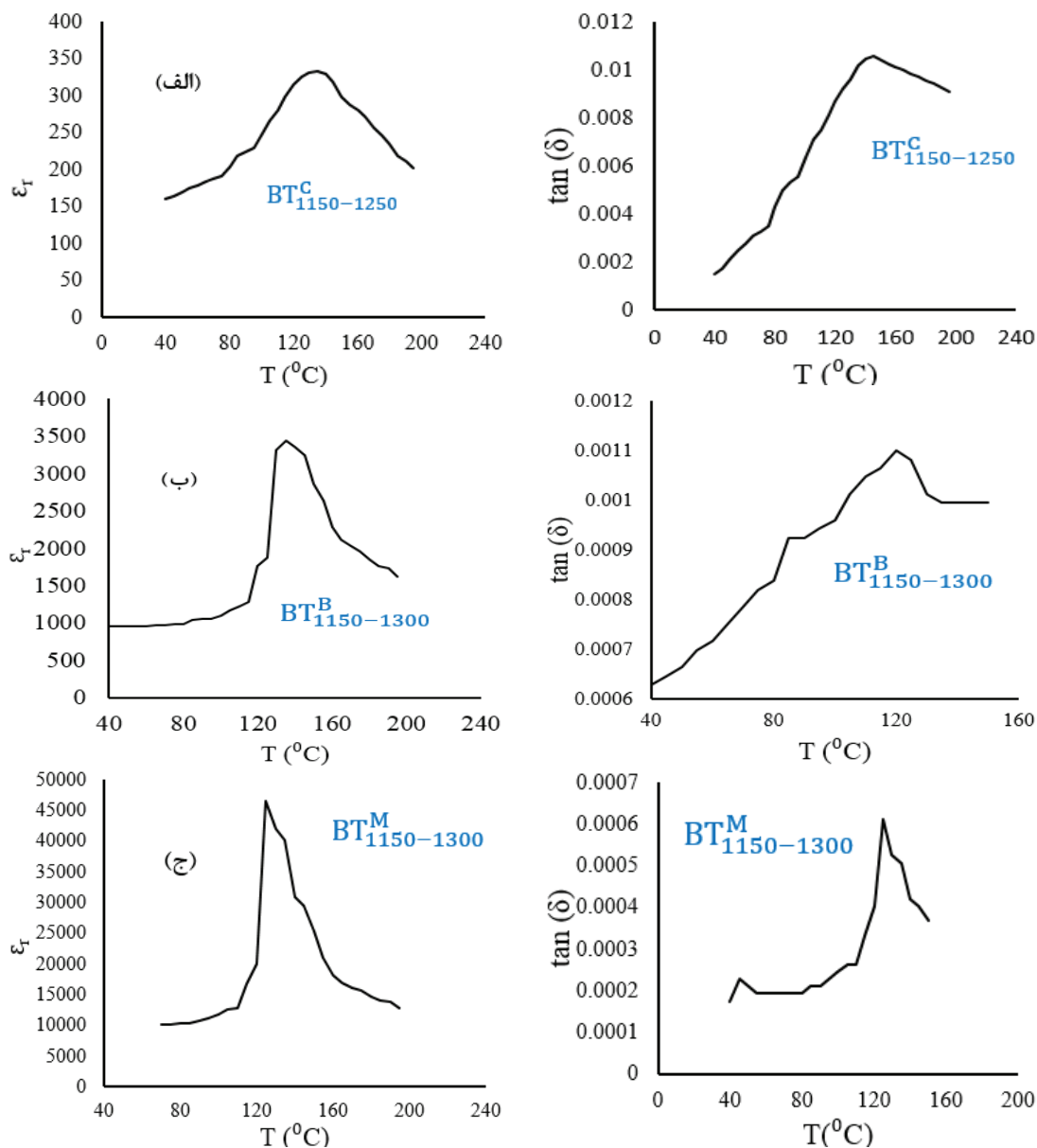
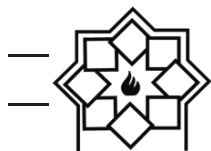
۴- نتیجه گیری

- نتایج آنالیز حرارتی STA مربوط به مخلوط پس از ۵ ساعت آسیاکاری کربنات باریم سنتز شده از کنسانتره باریت و دی اکسید تیتانیوم نشان داد، در دمای حدود ۹۴۰ درجه سانتی گراد، باریم تیتانات تشکیل و خروج گاز دی اکسید کربن به پایان می رسد. به علاوه، نشانه های فاز پروسکایت BT به همراه فازهای ناخالصی در مخلوط پنج ساعت آسیاکاری کربنات باریم-دی اکسید تیتانیوم پس از گرمایش همدم به مدت چهار ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد مشاهده شد. برخی از پیک های اضافی در الگوهای پراش اشعه ایکس با نشانه های فاز میانی $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ هم پوشانی دارند. گرمایش همدم تا دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد سبب افزایش شدت پیک های BaTiO_3 و کاهش شدت پیک های متعلق به مواد اولیه و فازهای میانی شد.
- نمونه های تهیه شده از BT سنتز شده از کنسانتره باریت در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد، در دماهای ۱۲۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت و ۱۰ ساعت در اتمسفر هوا تفجوشی شدند؛ سپس چگالی و خواص الکتریکی آن ها مورد بررسی قرار گرفت. میزان چگالی و ثابت دی الکتریک این دسته از نمونه در دمای تفجوشی ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد به ترتیب $5/22 \text{ g/cm}^3$ و ۵۵۹/۹۴ بود. با افزایش و یا کاهش دمای فرآیند تفجوشی نسبت به دمای بهینه ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد، خواص نهایی محصول کاهش یافت.

در پژوهشی گزارش شد که مقدار چگالی نمونه های BT پس از تفجوشی بر رفتار فروالکتریک آن تاثیر بسزایی دارد. براساس نتایج این پژوهش، با افزایش مقدار چگالی BT از $5/65 \text{ g/cm}^3$ به $5/84 \text{ g/cm}^3$ ، میدان پسماندزادی فروالکتریک آن (E_e) از $2/25 \text{ kV/cm}$ به $4/77 \text{ kV/cm}$ افزایش پیدا می کند [۳۴]. مقتدی^۱ و همکاران نشان دادند، نمونه BT پس از تفجوشی در دمای 1300°C به مدت ۲ ساعت، دارای قطبش اشباع $7 \mu\text{C.cm}^{-2}$ و قطبش پسماندزادی $2/2 \mu\text{C.cm}^{-2}$ است [۳۵].

نمودارهای ثابت دی الکتریک (ϵ_r) و اتلاف دی الکتریک (δ) برحسب دما در محدوده دمایی ۲۰۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد و فرکانس ۱ kHz، برای نمونه های BT سنتزی از کنسانتره باریت ($\text{BT}_{1150-1300}^C$)، سنتزی از سولفات باریم (بارکس) ($\text{BT}_{1150-1300}^B$) و BT سنتزی از کربنات باریم تجاری از نوع مرک ($\text{BT}_{1150-1300}^M$) در شکل (۱۰) نشان داده شده است. باتوجه به شکل (۱۰) با افزایش دما تا دمای کوری (دمای تغییر فاز از ساختار تتراگونال به ساختار بلوری مکعبی BT)، مقدار ثابت دی الکتریک افزایش و سپس کاهش می یابد. باتوجه به شکل (۱۲) مشاهده می شود حداکثر مقدار ثابت دی الکتریک نمونه $\text{BT}_{1150-1300}^M$ نسبت به نمونه های $\text{BT}_{1150-1300}^B$ و $\text{BT}_{1150-1250}^C$ ، در دمای کوری، بسیار بیشتر است؛ با این حال، دمای کوری نمونه های $\text{BT}_{1150-1250}^C$ و $\text{BT}_{1150-1300}^B$ ، 135°C و نمونه $\text{BT}_{1150-1300}^M$ ، 125°C است. در برخی از مقالات مقدار دمای کوری نمونه BT که در دمای ۱۳۰۰ و ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد تفجوشی شدند، در محدوده ۱۳۰-۱۲۰ درجه سانتی گراد گزارش شده

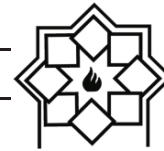
¹ Moghtada



شکل ۱۲- نمودارهای ثابت دی‌الکتریک، اتلاف دی‌الکتریک و دمای کوری برای (الف) نمونه BT سنتزی از کنسانتره باریت پس از فرآیند تفجوشی در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، (ب) نمونه BT سنتزی از سولفات باریم (بارکس) پس از فرآیند تفجوشی در دمای ۱۳۰۰ سانتی‌گراد، (ج) نمونه BT سنتزی از کربنات باریم تجاری نوع مرک پس از فرآیند تفجوشی در دمای ۱۳۰۰ سانتی‌گراد

کربنات باریم نوع مرک، در دمای ۱۳۰۰ و ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت انجام گرفت. مقدار چگالی

• عملیات تفجوشی برای دو نمونه باریم تیتانات سنتزی از بارکس (سولفات باریم) و نمونه سنتزی از پیش‌ماده



- (2005)." Materials Letters., Vol. 59, No. 28, pp. 3645-3647.
- [3]. Sun, Weian, and Junqin Li. (2006). "Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate". Materials Letters., Vol. 60, No. 13-14, pp. 1599-1602.
- [4]. Yan, Tao, Xiao-Lin Liu, Nian-Rong Wang, and Jian-Feng Chen. (2005). "Synthesis of monodispersed barium titanate nanocrystals—hydrothermal recrystallization of BaTiO₃ nanospheres." Journal of crystal growth, Vol. 281, No. 2-4, pp. 669-677.
- [5]. Philippot, Gilles, Catherine Elissalde, Mario Maglione, and Cyril Aymonier. (2014). "Supercritical fluid technology: A reliable process for high quality BaTiO₃ based nanomaterials." Advanced Powder Technology, Vol. 25, No. 5, pp. 1415-1429.
- [6]. Singh, K. Chandramani, and A. K. Nath. (2011). "Barium titanate nanoparticles produced by planetary ball milling and piezoelectric properties of corresponding ceramics." Materials Letters. Vol. 65, No. 6, pp. 970-973.
- [7]. Guo, L., Luo, H., Gao, J., Guo, L., & Yang, J. (2006). "Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders." Materials Letters, Vol. 60, No. 24, pp. 3011-3014.
- [8]. Hsiao-Lin, W. (2002). "Structure and dielectric properties of perovskite-Barium Titanate (BaTiO₃)." Submitted in Partial Fulfillment of Course Requirement for MatE, Vol. 115, pp. 3.
- [9]. Tan, Y., Zhang, J., Wu, Y., Wang, C., Koval, V., Shi, B., & Yan, H. (2015). "Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics." Scientific reports, Vol. 5, No. 1, pp. 9953.
- [10]. Paunović, V. V., Živković, L. M., Vračar, L., Mitić, V., & Miljković, M. M. (2004). "The effects of additive on microstructure and electrical properties of BaTiO₃ ceramics." Serbian Journal of Electrical Engineering, Vol. 1, No. 3, pp. 89-98.
- [11]. Testinon, A., Buscaglia, M. T., Viviani,

نمونه‌های سنتزی از بارکس و کربنات باریم نوع مرک پس از فرایند تفجوشی در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد، به ترتیب $5/6 \text{ g/cm}^3$ و $5/96 \text{ g/cm}^3$ بود. مقدار ثابت دی الکتریک نمونه‌های سنتزی از کربنات باریم نوع مرک و نمونه‌های سنتزی از بارکس پس از تفجوشی در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد در فرکانس ۱ kHz، به ترتیب ۱۵۰۳ و ۱۱۰۹ بود.

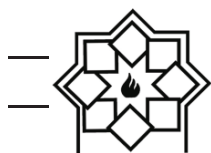
• براساس نتایج این پژوهش، مهم‌ترین عامل برای دستیابی به بهترین خواص فاز BT در محصول پس از تفجوشی، خلوص مواد اولیه است. این مسئله با مقایسه نتایج نمونه‌های باریم تیتانات سنتز شده از پیش ماده کربنات باریم از نوع مرک، باریم تیتانات سنتز شده از کربنات باریم حاصل از سولفات باریم (نمونه بارکس) و یا باریم تیتانات سنتز شده از کربنات باریم حاصل از کنسانتره باریت در این پژوهش قابل اثبات است.

تشکر و قدردانی

این پژوهش بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم طاهره شایان زاده مقدم می باشد. نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه یاسوج جهت حمایت های مالی تشکر و قدردانی دارند. نویسنده مسئول نیز از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج برای انجام آنالیزهای آزمایشگاهی قدردانی می نماید.

مراجع

- [1]. Galassi, C. (2021). Overview: Electroceramics and Ceramics and Glasses in Energy Generation and Storage.
- [2]. Yuh, Junhan, Juan C. Nino, and Wolfgang M. Sigmund. "Synthesis of barium titanate (BaTiO₃) nanofibers via electrospinning.



- barium carbonate and titania." *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 23, No. 5, pp. 655-658.
- [20]. Krishna, TV Rama, T. Subbaiah, H. Gunti, and N. Krishnajyothi. "Preparation of Barium Titanate from Barite Ore of Andhra Pradesh" (2019).
- [۲۱]. شایان‌زاده مقدم، ط. ستوده، ن. حیاتی، ر و محصل، ع. (۲۰۲۲). سنتز کربنات باریوم به روش مکانوشیمیایی. فصل‌نامه علمی-پژوهشی مواد نوین، ۱۳ (۸۴)، ۷۲-۵۳.
- [22]. HSC Chemistry for Windows, version 6.12, Outotec Research. Oy, (1974-2007).
- [23]. Kholodkova, A. A., Danchevskaya, M. N., Ivakin, Y. D., Smirnov, A. D., Ponomarev, S. G., Fionov, A. S., & Kolesov, V. V. (2019). "Solid state synthesis of barium titanate in air and in supercritical water: Properties of powder and ceramics." *Ceramics International*, Vol. 45, No. 17, pp. 23050-23060.
- [24]. Apaydin, F., Parlak, T. T., & Yıldız, K. (2020). "Low temperature formation of barium titanate in solid state reaction by mechanical activation of BaCO_3 and TiO_2 ." *Materials Research Express*, Vol. 6, No. 12, pp. 126330.
- [25]. Singh, K. C., & Nath, A. K. (2011). Barium titanate nanoparticles produced by planetary ball milling and piezoelectric properties of corresponding ceramics. *Materials Letters*, 65(6), 970-973.
- [26]. Kholodkova, A. A., Danchevskaya, M. N., Ivakin, Y. D., & Muravieva, G. P. (2015). "Synthesis of fine-crystalline tetragonal barium titanate in low-density water fluid." *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 105, pp. 201-208.
- [27]. Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons.
- [28]. Demartin, M., Hérard, C., Carry, C., & Lemaître, J. (1997). "Dedensification and anomalous grain growth during sintering of undoped barium titanate." *Journal of the American Ceramic Society*, 80(5), 1079-1084.
- [29]. R. C. Buchanan, *Ceramic materials for* M., Buscaglia, V., & Nanni, P. (2004). Synthesis of BaTiO_3 particles with tailored size by precipitation from aqueous solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, No. 1, pp. 79-83.
- [12]. Li, J., He, K., Zhou, Z. H., Huang, H., Zhang, L., Lou, C. G., & Yu, H. Y. (2017). "Influence of feedstock concentration on tetragonality and particle size of hydrothermally synthesized barium titanate powders." *Ceramics International*, Vol. 43, No. 17, pp. 14813-14817.
- [13]. Sampaio, D. V., Silva, M. S., Souza, N. R. S., Santos, J. C. A., Rezende, M. V. S., & Silva, R. S. (2018). "Electrical characterization of BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ ceramics synthesized by the proteic sol-gel method." *Ceramics International*, Vol. 44, No. 13, pp. 15526-15530.
- [14]. Wong, Y. J., Jumiah, H., Hashim, M., Wong, S. Y., & Yan, L. C. (2012). "Effect of milling time on microstructure, crystallite size and dielectric properties of SrTiO_3 ceramic synthesized via mechanical alloying method." *Advanced Materials Research*, Vol. 364, pp. 388-392.
- [15]. Suryanarayana, C. (2001). "Mechanical alloying and milling." *Progress in materials science*, Vol. 46, No. 1-2, pp. 1-184.
- [16]. Baláž, P. (2008). *"Mechanochemistry in minerals engineering"*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 257-296.
- [17]. Baláž, P. (2000). *Extractive metallurgy of activated minerals*. Elsevier.
- [18]. Simon-Seveyrat, L., Hajjaji, A., Emziane, Y., Guiffard, B., & Guyomar, D. (2007). "Re-investigation of synthesis of BaTiO_3 by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications." *Ceramics international*, Vol. 33, No. 1, pp. 35-40.
- [19]. Manzoor, U., & Kim, D. K. (2007). "Synthesis of nano-sized barium titanate powder by solid-state reaction between



- electronics; processing, properties, and applications, 2nd ed. New York Marcel Dekker Inc., 1991.
- [30]. Hsiao-Lin, W. (2002). "Structure and dielectric properties of perovskite-Barium Titanate (BaTiO_3).". Submitted in Partial Fulfillment of Course Requirement for MatE, Vol. 115, pp. 3-9.
- [31]. Yan, T., Liu, X. L., Wang, N. R., & Chen, J. F. (2005). "Synthesis of monodispersed barium titanate nanocrystals—hydrothermal recrystallization of BaTiO_3 nanospheres." *Journal of crystal growth*. Vol. 281, No. 2-4, pp. 669-677.
- [32]. McNeal, M. P., Jang, S. J., & Newnham, R. E. (1998). The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO_3). *Journal of applied Physics*, 83(6), 3288-3297.
- [33]. Miclea, C., Tanasoiu, C., Spanulescu, I., Miclea, C. F., Gheorghiu, A., Amarande, L. & Miclea, C. T. (2007). "Microstructure and properties of barium titanate ceramics prepared by mechanochemical synthesis." *Rom. J. Inform. Sci. Technol*, Vol. 10, No. 4, pp. 335-345.
- [34]. Khort, A. A., & Podbolotov, K. B. (2016). "Preparation of BaTiO_3 nanopowders by the solution combustion method." *Ceramics International*, Vol. 42, No. 14, pp. 15343-15348.
- [35]. Moghtada, A., and R. Ashiri. (2018). "Superiority of sonochemical processing method for the synthesis of barium titanate nanocrystals in contrast to the mechanochemical approach." *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 41, pp. 127-133.

Assessing the Dielectric and Ferroelectric Properties of Barium Titanate Produced from Barite Concentrate and Comparing with Barium Titanate Manufactured Using Commercial Raw Materials

Tahere Shayanazadeh moghaddam, Raziye Hayati*, Nader Setoudeh, Abbas Mohassel

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

* r.hayati@yu.ac.ir

Abstract: Barium titanate powder was synthesized using the solid-state method with raw materials of barium carbonate derived from barite concentrate (barium sulfate) and titanium dioxide (rutile). Simultaneous thermal analysis (STA) was performed on the mixture after milling barium carbonate synthesized from barite concentrate and titanium dioxide. The related graphs showed that the phase formation temperature for barium titanate began at around 650°C, which was consistent with the results of X-ray diffraction (XRD) analysis. Based on the XRD results, the main indicators of the barium titanate phase, along with minor indicators of phases such as (Ba_2TiO_4 , $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), were observed in the sample milled for five hours after heating at 1150°C for four hours. The optimal conditions for the sintering of barium titanate were determined to be 1250°C for 2 hours. The bulk density and dielectric constant of barium titanate synthesized from barite concentrate after sintering were approximately 2.322 g/cm³ and 560, respectively. The effect of using barium carbonate precursor synthesized from barite concentrate, the barium sulfate sample from the Tehran-Iran pharmaceutical company (Barex), and the commercial barium carbonate sample (from Merck) on the density and electrical properties of the barium titanate product was examined in this study. Based on the conducted investigations, the percentage of purity, the type of impurities in the raw materials, and the type of barium carbonate precursor have a significant impact on the microstructure and final properties of the barium titanate perovskite compound.

Keywords: Mechanical milling, Barite, Barium carbonate, Perovskite, Barium titanate, Dielectric properties.