

تأثیر متغیرهای مختلف تف جوشی بر ریز ساختار و خواص دی الکتریکی تیتانات بیسموت

نوع مقاله: علمی پژوهشی

هاجر احمدی مقدم^۱، محمد مالکی شهرکی^۲

^۱ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

^۲ استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه

* hajar.ahmadi@sku.ac.ir

چکیده:

در تحقیق حاضر، تأثیر پارامترهای مختلف تف جوشی شامل دما، زمان نگهداری و سرعت حرارت دهی بر چگالش، ریز ساختار و خواص دی الکتریک سرامیک تیتانات بیسموت ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) مورد بررسی قرار گرفت. تیتانات بیسموت با استفاده از روش حالت جامد و مواد اولیه اکسید تیتانیوم و اکسید بیسموت سنتز گردید. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های تف جوشی در دماهای مختلف نشان می‌دهد که در دماهای تف جوشی بیشتر از 1075°C به دلیل اتلاف بیسموت از تیتانات بیسموت، فاز ثانویه‌ای پیروکلر ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) ایجاد می‌شود. بیشترین چگالی با مقدار 97% درصد دانسیته نسبی با ریز ساختاری با مورفولوژی دانه‌های بشقابی، در شرایط بهینه تف جوشی دمای 1075°C ، زمان یک ساعت و سرعت حرارت دهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ حاصل می‌شود. نتایج مربوط به اندازه‌گیری خواص دی الکتریکی نشان داد که ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک تیتانات بیسموت وابستگی زیادی به چگالی آن دارد. با افزایش چگالی نمونه‌ها، ثابت دی الکتریک به صورت خطی افزایش و اتلاف دی الکتریک به صورت تابع نمایی کاهش یافت. بهترین خواص دی الکتریکی با ثابت دی الکتریکی 290 و فاکتور اتلاف دی الکتریک 0.13 در نمونه تف جوشی شده در شرایط بهینه بدست آمد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ اسفند ۱۳۹۸

پذیرش: ۷ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلید واژه:

تیتانات بیسموت؛ دمای تف جوشی؛
زمان تف جوشی؛ سرعت
حرارت دهی؛ خواص دی الکتریک.

۱- مقدمه

فروالکتریک‌های ساختار لایه‌ای بیسموت (BLSF) یکی از مهمترین ترکیبات فروالکتریک غیر سربی با فرمول کلی $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ هستند که لایه پروسکایت شکل $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ بین دو لایه $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ قرار می‌گیرد و A یون فلزی تک، دو یا سه ظرفیتی با عدد

همسایگی ۱۲، B یون فلزی ۴، یا شش ظرفیتی با عدد همسایگی ۶ و m تعداد اکتاهدرال BO_6 در $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ در جهت عمود را تعیین می‌کند [۱،۲]. وقتی n عدد زوج است، پلاریزاسیون خود به خود در امتداد محور a گسترش می‌یابد اما هیچ گونه پلاریزاسیون عمود بر صفحات پروسکایت ایجاد نمی‌شود، چون تقارن از ایجاد



پلاریزاسیون جلوگیری می‌کند. در مقابل هنگای که n عدد فرد است، مقدار محدودی پلاریزاسیون عمود بر صفحات پروسکایت می‌تواند به وجود آید، البته قسمت عمده پلاریزاسیون در صفحه و در امتداد محور a گسترش می‌یابد. ناهمسانگردی شدید پلاریزاسیون منجر به ناهمسانگردی ضریب پیزوالکتریک در تک کریستال‌های این گروه از مواد می‌شود [۳]. مواد الکترونیک BLSF به دلیل ویژگی‌های ثابت دی الکتریک پایین، استحکام شکست دی الکتریک بالا، دمای کوری بالا و ضریب دمای فرکانس رزونانس پایین مورد توجه واقع شده‌اند [۴،۵].

تیتانات بیسموت ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BTO, $m=3$) یکی از مواد شناخته شده BLSF با دمای کوری 675°C و پلاریزاسیون ذاتی ناهمسانگرد قوی می‌باشد و در قطعات پیزوالکتریک دما بالا و فرکانس‌های بالا، دستگاه‌های ذخیره حافظه، سنسورها، خازن‌ها و مبدل‌ها کاربرد دارد [۱۶]. هم چنین در سال‌های اخیر، هدایت یونی مناسب ترکیبات تیتانات بیسموت منجر به معرفی این ترکیبات برای استفاده به عنوان الکترولیت در پیل‌های سوختی مطرح شده است [۷]. روش متداول برای سنتز تیتانات بیسموت روش حالت جامد می‌باشد که با مخلوط و کلسینه کردن TiO_2 و Bi_2O_3 حاصل می‌شود [۸]. سنتز تیتانات بیسموت با روش‌هایی مانند سل-ژل، رسوب‌گیری همزمان، هیدرولیز نمک‌های آلی فلزی و روش مکانیکی نیز بررسی شده است [۶،۹-۱۱]. خواص سرامیک‌های BTO با جانشینی جزئی فلزات واسطه در مکان‌های A و B ساختار آنها مانند وانادیوم به جای تیتانیوم می‌تواند بهبود یابد [۲،۵،۱۲،۱۳]. دستیابی به چگالی بالا در طی فرآیند تولید سرامیک‌ها به

خصوص سرامیک‌های فروالکتریک بدون سرب نظیر تیتانات بیسموت و نئوبوات سدیم پتاسیم با کاربردهای ویژه اهمیت زیادی دارد چون بسیاری از خواص سرامیک‌ها مانند خواص مکانیکی و الکتریکی به شدت وابسته به چگالی و درصد تخلخل آنها می‌باشد [۳،۱۴]. بادج و دشپاند در سال ۲۰۱۹ برای اولین بار به بررسی تأثیر دمای تف جوشی بر خواص دی الکتریک و فروالکتریک سرامیک BTO سنتز شده با دو روش حالت جامد و سل ژل پرداختند. در این پژوهش دماهای تف جوشی ۸۰۰، ۹۰۰ و 1000°C مطالعه شد و نتایج به دست آمده نشان داد با افزایش دمای تف جوشی، چگالی سرامیک BTO افزایش یافته و منجر به افزایش در پلاریزاسیون باقی مانده و ثابت دی الکتریک می‌گردد [۱۴]. در تحقیقی دیگر اثر فشار در حین شکل‌دهی قرص خام بر چگالش و خواص دی الکتریک تیتانیوم بیسموت بررسی شده است و چگالی بالا و خواص دی الکتریک مناسب در فشارهای بسیار بالا بدست آمده است [۱۱].

در تحقیق حاضر، پارامترهای تف جوشی یعنی دما، زمان تف جوشی و سرعت حرارت دهی بر رفتار چگالش و خواص دی الکتریک سرامیک BTO سنتز شده به روش حالت جامد مورد بررسی قرار گرفت و محدوده دمای تف جوشی $1000-1150^\circ\text{C}$ انتخاب گردید.

۲- فعالیت‌های تجربی

تیتانات بیسموت ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) با روش حالت جامد سنتز گردید، به این منظور از اکسید بیسموت (شرکت مرک با درجه خلوص ۹۹/۹٪) و اکسید تیتانیوم (شرکت مرک با درجه خلوص ۹۹/۹٪) به عنوان مواد اولیه استفاده شد. بر



حرارت دهی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. خواص دی الکتریکی شامل ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک با استفاده از دستگاه LCR-meter مدل OCT1010 در فرکانس ۱ kHz اندازه‌گیری شد.

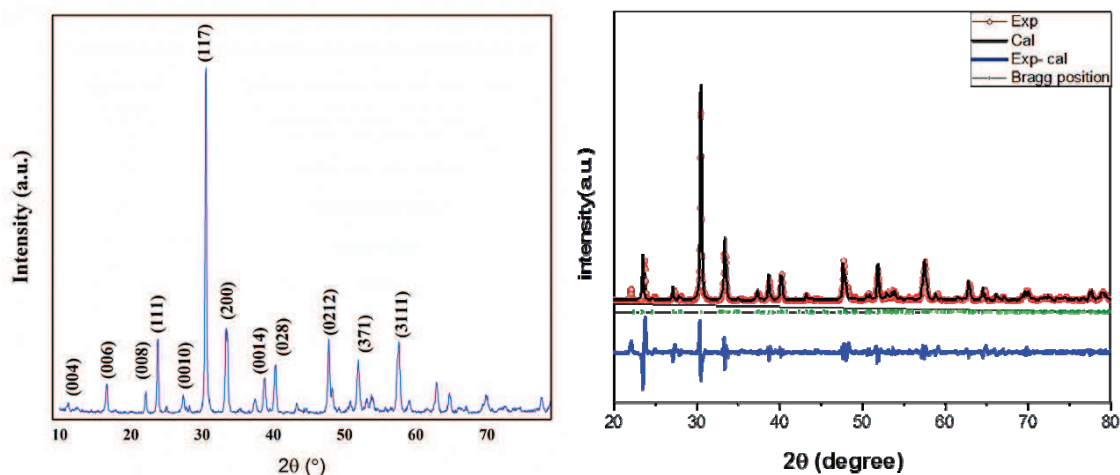
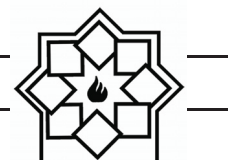
۳- نتایج و بحث

شکل ۱، الگوی XRD مربوط به پودر BTO سنتز شده را نشان می‌دهد. مقایسه XRD پودر سنتز شده با الگوهای مرجع با کد JCPDS No 35-0795 بیان‌گر تشکیل فاز تیتانات بیسموت خالص می‌باشد. شدت بالای پیک مشاهده شده در (۱۱۷) بیان‌گر این است که تیتانات بیسموت دارای ساختار لایه‌ای می‌باشد و هم چنین نشان دهنده تک فاز اورتورمبیک با درصد کریستالی بالا است [۹]. نتایج آنالیز Rietveld در شکل ۱ بیان‌گر تقارن اورتورمبیک با پارامترهای شبکه $a=5.4432 \text{ \AA}$, $b=5.3990 \text{ \AA}$, $c=31.7076 \text{ \AA}$, $V=931.81 \text{ \AA}^3$ می‌باشد. این مقادیر پارامترهای شبکه مشابه نتایج گزارش شده دیگر محققان می‌باشد، بیان‌گر ساختار اورتورمبیک تیتانات بیسموت می‌باشد [۶،۹].

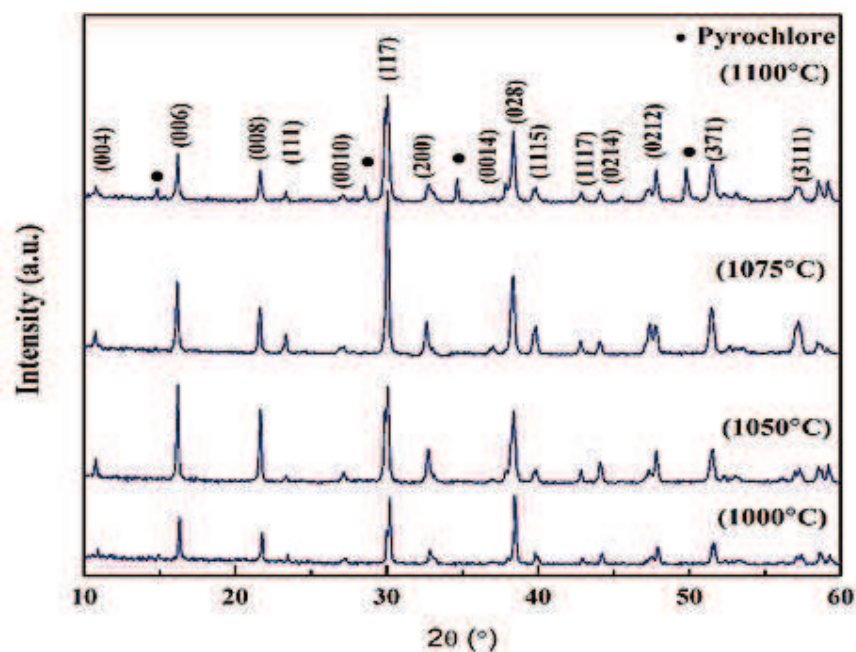
در شکل ۲ الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های تف جوشی شده در دماهای متفاوت نشان داده شده است. طبق نتایج شکل ۲، نمونه‌های تف جوشی شده در دماهای کمتر از ۱۰۷۵°C حاوی فاز خالص تیتانات بیسموت اورتورمبیک می‌باشد [۱۲]. با افزایش دمای تف جوشی از ۱۰۰۰ به ۱۰۷۵°C پیک متعلق به صفحه کریستالی (۱۱۷) رشد کرده که می‌تواند ناشی از رشد ترجیحی در راستای این صفحات باشد. به طور کلی شدت بالای پیک (۱۱۷) در سرامیک‌های تیتانات بیسموت بیان‌گر ساختار لایه‌ای این فروالکتریک‌ها می‌باشد [۹].

اساس ترکیب شیمیایی تیتانات بیسموت، مواد اولیه در محیط اتانول با آسیاب سایشی و گلوله‌های زیرکونیایی مخلوط و بعد از خشک کردن دوغاب در خشک‌کن، در دمای ۸۵۰°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شدند. پس از سنتز پودر، به منظور کاهش اندازه ذرات، پودر حاصل به مدت ۲ ساعت تحت عملیات آسیاب سایشی با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی به قطر ۵ میلی‌متر و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ به ۱، در محیط اتانول قرار گرفت. بعد از عبور پودر آسیاب شده از الک با مش ۶۰ و گرانوله کردن آن، دیسک‌هایی با قطر ۱۰ mm و ضخامت ۱ mm با روش پرس تک محوره با اعمال فشار ۳۰۰ MPa تهیه شد. نمونه‌ها در دماهای ۱۰۰۰، ۱۰۵۰، ۱۰۷۵ و ۱۱۰۰ به مدت ۲ ساعت تف جوشی گردید و با مشخص شدن دمای بهینه تف جوشی، بر اساس چگالی، نمونه‌ها در این دما برای زمان‌های مختلف (۲۰ دقیقه، ۱، ۲ و ۴ ساعت) تف جوشی شد و بعد از مشخص شدن زمان بهینه، نمونه‌ها در دما و زمان بهینه با سرعت‌های متفاوت حرارت دهی (۵، ۱۰، ۳)°C/min تف جوشی گردید.

آنالیز فازی پودر سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه x (XRD) مدل Asenware AW-XDM 300 تشعشع Cu- α با طول موج ۱/۵۴۲ Å صورت گرفت. با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM-C-373 چگالی نهایی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. ریز ساختار نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, model 450 FEG, FEI QUANTA) بررسی گردید. برای اندازه‌گیری خواص دی الکتریک در ابتدا الکتروود گذاری از طریق پوشش، سطح نمونه‌ها با چسب نقره و



شکل ۱- الگوی XRD مربوط به پودر BTO سنتز شده و نتایج آنالیز Rietveld الگوی XRD پودر سنتز شده BTO.



شکل ۲- الگوهای XRD مربوط به نمونه های تف جوشی شده در دماهای متفاوت.

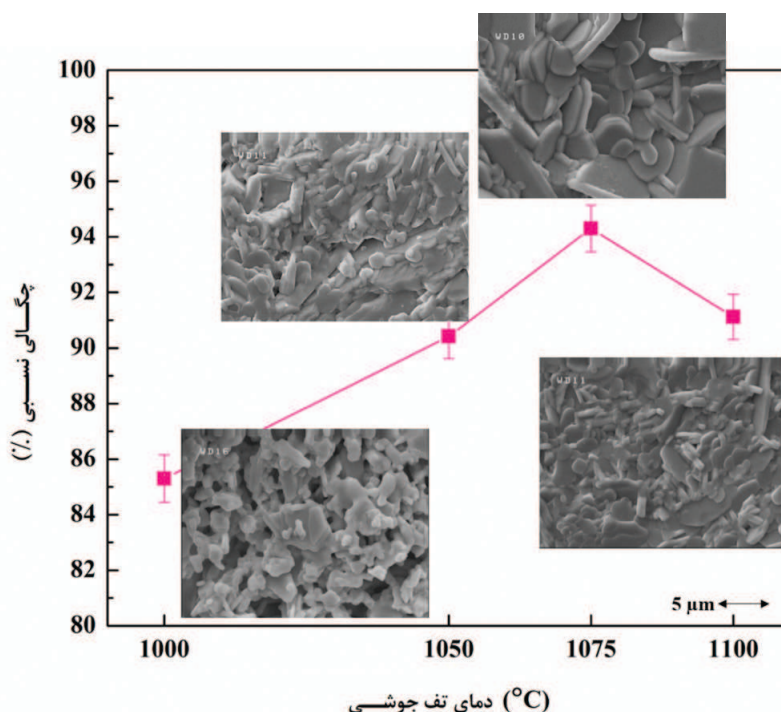
در شکل ۳ می توان مشاهده نمود که ریز ساختار لایه ای نمونه تف جوشی شده در دمای 1075°C نسبت به نمونه های دیگر واضح می باشد، بنابراین شدت پیک (۱۱۷) در این نمونه بیشتر می باشد. در نمونه تف جوشی شده در دمای 1100°C ، پیک های مربوط به فاز مکعبی پیروکلر

($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) مطابق با الگوری مرجع کد -32 JCPDS: 0118 شناسایی گردید. دلیل تشکیل این فاز ناشی از فراریت اکسید بیسموت و کاهش مقدار آن در فاز تیتانات بیسموت در دماهای تف جوشی بالا نسبت داده می شود [۱۲]. کاهش در شدت پیک (۱۱۷) نمونه تف جوشی شده



افزایش بیشتر دمای تف جوشی، کاهش در چگالی نمونه‌ها مشاهده می‌گردد. بهبود در چگالی با افزایش دما به دلیل افزایش سرعت نفوذ از طریق دانه و در نتیجه غالب شدن مکانیزم چگالش در دماهای بالاتر تف جوشی می‌باشد [۱۴، ۱۵]. کاهش در چگالی در دماهای تف جوشی بالاتر از 1075°C را می‌توان به تبخیر و اتلاف اکسید بیسموت در دماهای بالا و فرآیند رشد دانه بیش از حد نسبت داد [۲، ۱۵]. در تصاویر FE-SEM در درون شکل ۳ تغییرات جالب مورفولوژیکی در شکل دانه‌های تیتانات بیسموت در دماهای مختلف تف جوشی دیده می‌شود. ریزساختار متخلخل با دانه‌های کروی در دمای تف جوشی 1000°C و ساختاری متراکم با مورفولوژی بشقابی دانه‌ها در دمای تف جوشی 1075°C قابل مشاهده است. این تغییرات مورفولوژی دانه‌ها و رشد جهت دار آنها با نتایج XRD مطابقت دارد.

در دمای 1100°C می‌تواند ناشی از تشکیل فاز ناخالصی ساختار مکعبی و غیر لایه‌ای پیروکلر باشد که الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه، این موضوع را تایید می‌کند [۱۳]. لازم به ذکر است که در ابتدا سه دمای 1000°C ، 1050°C و 1100°C درجه سانتیگراد به عنوان دماهای تف جوشی انتخاب شدند و سپس با توجه به تشکیل فاز ثانویه در دمای 1100°C ، دمای 1075°C نیز بررسی گردید. شکل ۳ تغییرات چگالی و ریزساختار نمونه‌های تف جوشی شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت با سرعت حرارت دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ را نشان می‌دهد. طبق نتایج، با افزایش دمای تف جوشی، چگالی نمونه‌ها افزایش یافته و بیشترین مقدار چگالی برای نمونه تف جوشی شده در دمای 1075°C حاصل شد. بنابراین این دما به عنوان دمای بهینه تف جوشی برای سرامیک تیتانات بیسموت در نظر گرفته می‌شود. با



شکل ۳- تغییرات چگالی و ریزساختار نمونه‌های تف جوشی شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت.



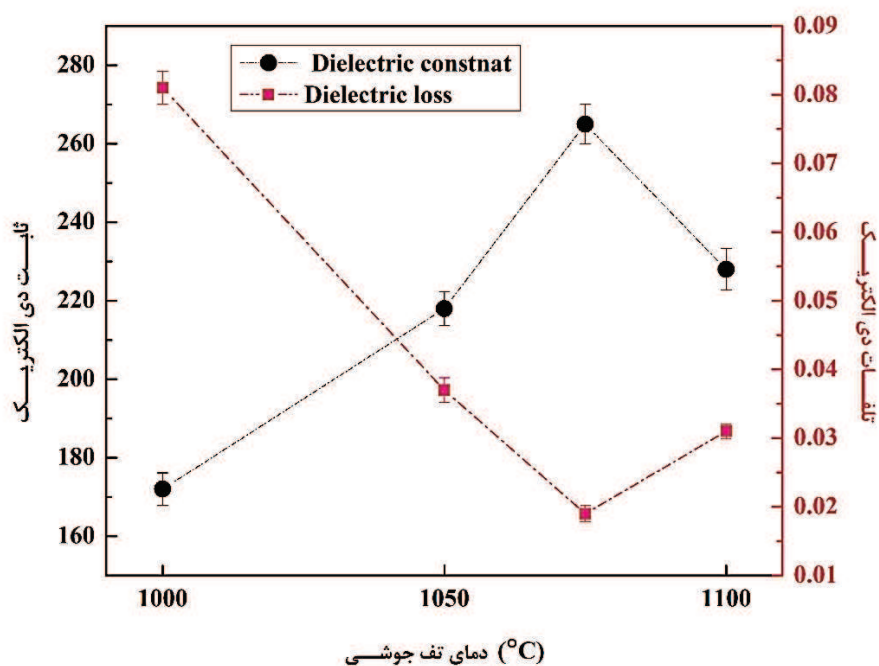
روند تغییرات ثابت دی الکتریک و تلفات دی الکتریک در فرکانس 1 kHz بر حسب دمای تف جوشی در شکل ۴ ارائه شده است و دیده می‌شود که بیشترین مقدار ثابت دی الکتریک با مقدار ۲۶۰ و کمترین مقدار فاکتور اتلاف دی الکتریک با مقدار ۰/۰۲ در نمونه تف جوشی شده در دمای 1075°C بدست می‌آید. افزایش چگالی و کاهش مقدار تخلخل پیروسرامیک منجر به افزایش پلاریزاسیون بار فضایی آن می‌گردد و افزایش در پلاریزاسیون بارفضایی باعث افزایش ثابت دی الکتریک پیروسرامیک می‌شود [۶]. هم چنین اندازه دانه‌های بشقابی شکل در نمونه تف جوشی شده در دمای 1075°C بزرگتر از نمونه تف جوشی شده در دمای 1000°C می‌باشد. با افزایش اندازه دانه تعداد و اندازه دومین‌ها داخل دانه می‌تواند افزایش یابد و منجر به افزایش ثابت دی الکتریک می‌گردد [۱۷].

تغییرات چگالی و ریزساختار نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C برای مدت زمان‌های مختلف با سرعت حرارت دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در شکل ۵ آورده شده است. طبق شکل ۵، بیشترین چگالی حدود ۹۷ درصد چگالی تئوری برای نمونه تف جوشی شده در دمای 1075°C به مدت ۱ ساعت حاصل گردید. کاهش در چگالی سرامیک‌ها با افزایش زمان تف جوشی را ناشی از پدیده بادکردن^۱ می‌دانند [۱۴، ۱۵]. در این پدیده، در حین رشد دانه در زمان‌های تف جوشی زیاد دو حفره به یکدیگر متصل می‌شوند و یک حفره با حجمی بزرگتر از حجم دو حفره قبلی ایجاد می‌گردد که منجر به کاهش چگالی می‌گردد [۱۵]. در تصاویر

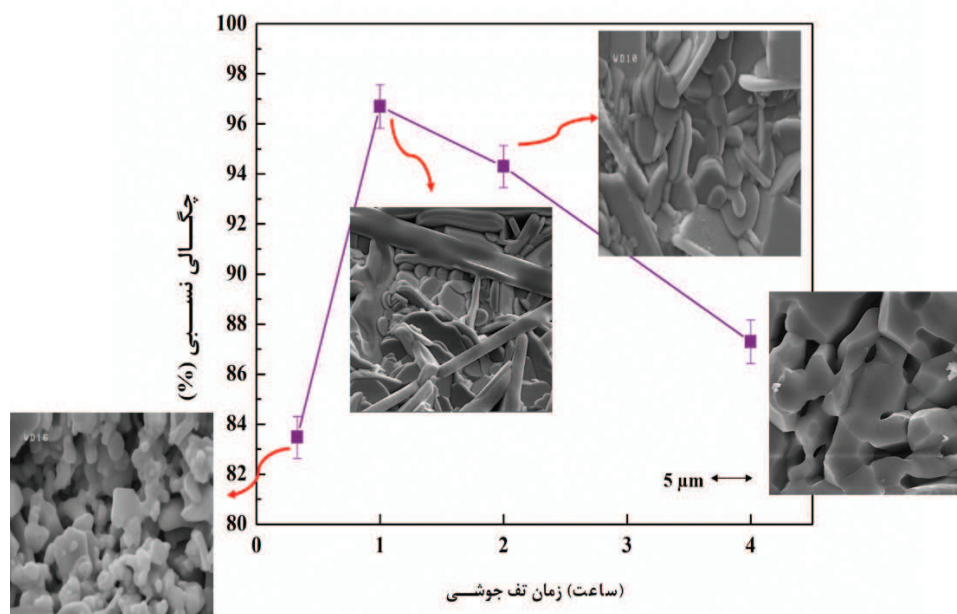
FE-SEM شکل ۵، ساختار متخلخل و ریز دانه که بیان گر عدم چگالش در زمان کوتاه ۲۰ دقیقه تف جوشی و ساختار درشت دانه و متخلخل که بیان گر رشد دانه همراه با ایجاد تخلخل در زمان تف جوشی طولانی ۴ ساعت می‌باشد، قابل مشاهده است [۱۴، ۱۵]. فرآیند تف جوشی از طریق انتقال جرم و نفوذ اتم‌ها صورت می‌گیرد، بنابراین برای دست یابی به چگالی مناسب بایستی زمان کافی برای نفوذ اتم‌ها فراهم شود. در زمان کوتاه به دلیل انتقال جرم کم، امکان حذف شدن تخلخل‌ها در ریزساختار فراهم نمی‌شود. از طرف دیگر در زمان‌های طولانی به دلیل رشد دانه که اغلب به صورت رشد دانه‌های بزرگ به همراه حذف دانه‌های با اندازه کوچکتر می‌باشد و هم چنین افزایش فراریت عناصر فرار مانند بیسموت، می‌تواند همراه با ایجاد تخلخل در ریزساختار شود [۱۵]. در نمونه تف جوشی شده در مدت زمان ۱ ساعت در ریزساختار تعدادی دانه‌ی میله‌ای شکل بلند مشاهده می‌شود که به مکانیزم نفوذ سطحی نسبت داده می‌شود. با افزایش زمان به ۲ ساعت مکانیزم نفوذ تبخیر به ویژه برای سیستم‌های با فشار بخار بالا و حاوی جزء فرار نیز فعال می‌گردد که می‌تواند شکل دانه‌ها را از حالت میله‌ای تغییر دهد [۱۵].

در شکل ۶ که تغییرات خواص دی الکتریکی بر حسب زمان تف جوشی ارائه شده است، دیده می‌شود که بیشترین مقدار ثابت دی الکتریک به مقدار ۲۹۰ و کمترین مقدار تلفات دی الکتریک به مقدار ۰/۰۱۳ برای نمونه با بیشترین چگالی اندازه‌گیری گردید.

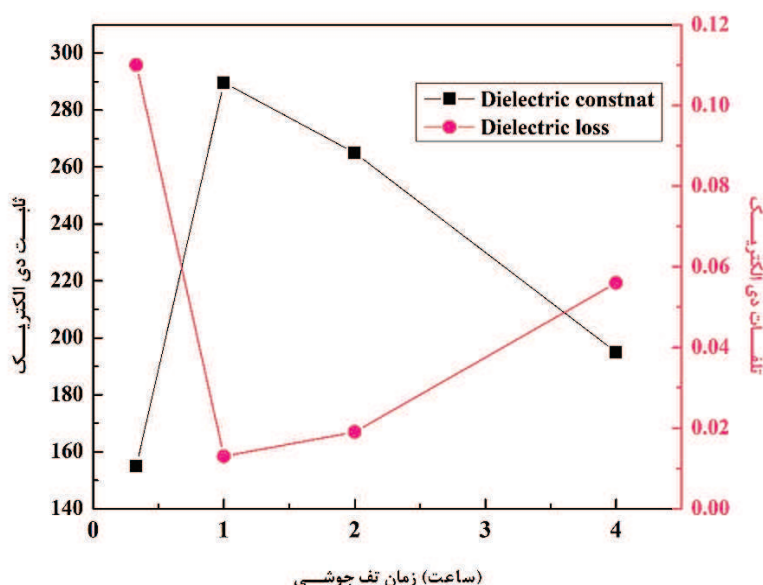
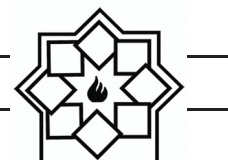
¹ Swelling



شکل ۴- تغییرات ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه‌های تف جوشی شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت.



شکل ۵- تغییرات چگالی و ریزساختار نمونه‌های تف جوشی شده در دمای ۱۰۷۵ °C برای مدت زمان‌های مختلف.



شکل ۶- تغییرات ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C برای مدت زمان‌های مختلف

در تصاویر FE-SEM سطح شکست سرامیک تیتانات بیسموت با سرعت حرارتی دهی متفاوت شکل ۷، ریزساختار متخلخل نمونه تف جوشی شده با سرعت حرارت دهی $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ کاملاً مشخص می‌باشد. با افزایش سرعت دهی تا $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ریزساختاری متراکم با دانه‌های بشقابی و میله‌ای شکل حاصل می‌شود. مورفولوژی بشقابی شکل دانه‌ها به دلیل ناهمسانگرد بودن رشد کریستال‌های ساختار BLSF نسبت داده می‌شود [۱۱]. در نمونه تف جوشی شده با سرعت حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، مورفولوژی میله‌ای شکل دانه‌ها قابل مشاهده می‌باشد. کاهش در چگالی در سرعت‌های حرارت دهی بالا ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) را می‌توان به تنش‌های داخلی ناشی از تفاوت زیاد سرعت رشد در جهت عمود بر صفحه و موازی صفحه ساختارهای لایه‌ای BLSF نسبت داد که این اختلاف سرعت زیاد در سرعت‌های حرارت دهی بالا می‌تواند منجر به ایجاد تنش‌های داخلی زیاد و در نتیجه میکرو ترک‌ها و در نتیجه کاهش چگالی گردد [۱۱].

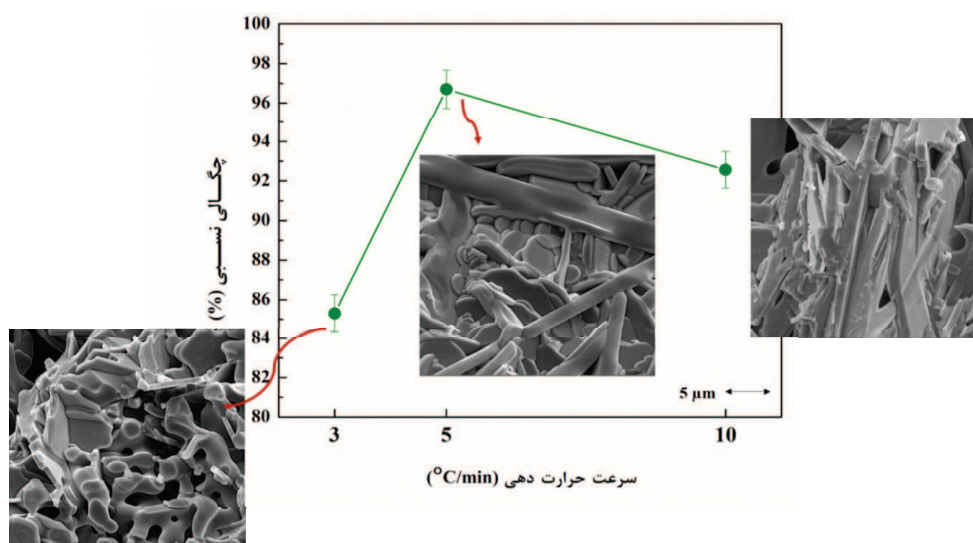
در شکل ۷ تغییرات چگالی نسبی و ریزساختار نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C به مدت ۱ ساعت با سرعت‌های حرارت دهی متفاوت مشخص شده است. طبق نتایج، چگالی سرامیک تیتانات بیسموت به شدت وابسته به سرعت حرارت دهی می‌باشد. به طوری که در سرعت‌های حرارت دهی کم ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$)، چگالی نسبی نمونه به شدت تا ۸۵ درصد کاهش می‌یابد. در سرعت حرارت دهی بالا ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) نیز چگالی نسبی تا ۹۲ درصد افت می‌نماید. در سرعت‌های حرارت دهی پایین، مکانیزم رشد دانه افراطی^۲ در طی تف جوشی غالب خواهد بود و در این حالت تخلخل موجود در بدنه خام نه تنها در طی تف جوشی حذف نمی‌شود بلکه اندازه تخلخل نیز افزایش می‌یابد و منجر به کاهش چگالی می‌گردد [۱۴، ۱۵].

² Coarsening

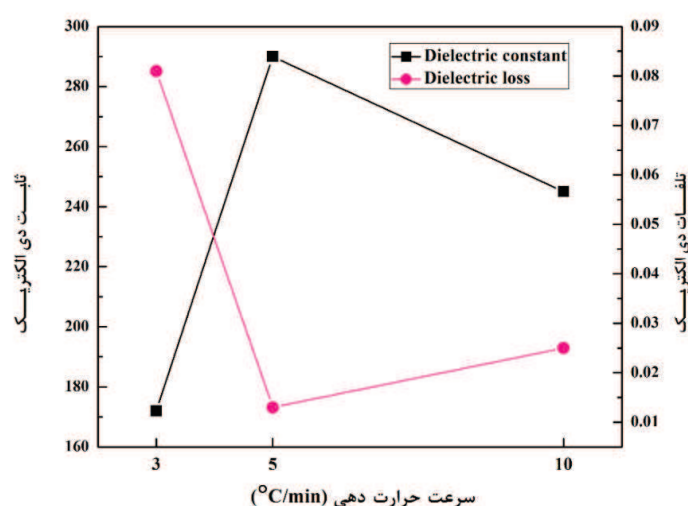


در شکل ۹ تغییرات دی الکتریک و تلفات دی الکتریک اندازه‌گیری شده نمونه‌ها در فرکانس ۱kHz بر حسب چگالی آنها نشان داده شده است. طبق شکل ۹الف، تلفات دی الکتریک نمونه‌ها به صورت تابعی نمایی با مقدار تطابق بالا وابسته به چگالی می‌باشد و افزایش در چگالی منجر به کاهش در فاکتور اتلاف دی الکتریک می‌گردد.

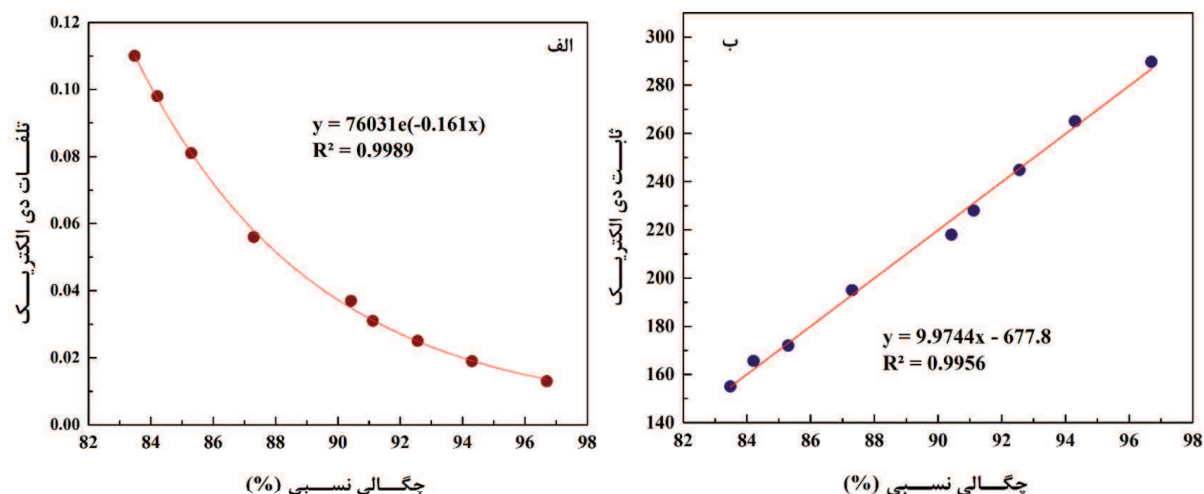
در شکل ۸ تغییرات ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف دی الکتریک نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C به مدت زمان ۱ ساعت با سرعت حرارت دهی متفاوت ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود بیشترین ثابت دی الکتریک با کمترین مقدار فاکتور اتلاف در سرعت حرارت‌دهی 5°C/min بدست می‌آید.



شکل ۷- تغییرات چگالی نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C به مدت ۱ ساعت با سرعت‌های حرارت دهی متفاوت.



شکل ۸- تغییرات ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه‌های تف جوشی شده در دمای 1075°C به مدت زمان ۱ ساعت با سرعت حرارت‌دهی متفاوت.



شکل ۹- الف) تغییرات اتلاف دی الکتریک و ب) ثابت دی الکتریک اندازه گیری شده نمونه‌ها در فرکانس ۱ kHz بر حسب چگالی.

افزایش ضخامت دیواره دومین منجر به افزایش اتلاف دی الکتریک خواهد شد [۱۷].

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تف جوشی سرامیک تیتانات بیسموت در دما، زمان و با سرعت‌های حرارت‌دهی متفاوت برای دست یابی به شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که رفتار چگالش این سرامیک به شده وابسته به پارامترهای فرآیند تف جوشی آن می‌باشد. چگالی سرامیک تیتانات بیسموت در دماهای بالاتر از 1075°C ، زمان بیش از یک ساعت و سرعت حرارت دهی پایین ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) و بالا ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) کاهش می‌یابد. بیشترین چگالی در شرایط بهینه با دمای تف جوشی 1075°C به مدت ۱ ساعت با سرعت حرارت دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بدست آمد. هم چنین نتایج مربوط به خواص دی الکتریک نشان داد که ثابت دی الکتریک و تلفات دی الکتریک این

همان گونه که مشاهده می‌شود طبق شکل ۹ب، ارتباط خطی با تطابق بالا ($R^2=0.996$) بین ثابت دی الکتریک و چگالی سرامیک تیتانات بیسموت وجود دارد که این نتایج می‌تواند بیان گر وابستگی قابل توجه خواص دی الکتریک به چگالی باشد. وجود تخلخل در پیروسرامیک‌ها تأثیر زیادی بر خواص دی الکتریک آنها خواهد داشت و منجر به کاهش ثابت دی الکتریک و افزایش اتلاف دی الکتریک می‌گردد. تخلخل به عنوان فاز دوم (هوا) در نظر گرفته می‌شود که به دلیل ثابت دی الکتریک پایین هوا منجر به افت در ثابت دی الکتریک پیروسرامیک می‌گردد [۱۶-۱۹]. بنابراین با افزایش چگالی و کاهش تخلخل، خواص دی الکتریک بهبود قابل توجهی خواهد یافت. هم چنین گزارش شده است با افزایش تخلخل در پیروسرامیک‌ها، چگالی دومین‌ها کاهش و ضخامت عرض دیواره دومین‌ها افزایش می‌یابد که عامل کاهش چگالی دومین‌ها منجر به کاهش پلاریزاسیون و در نتیجه کاهش ثابت دی الکتریک و



- Vol. 334, pp.21-28, 2019.
- [7] F. Yang, P. Wu, and D.C. Sinclair, "Enhanced bulk conductivity of A-site divalent acceptor-doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate", *Solid State Ionics*, Vol. 299, pp.38-45, 2017.
- [8] X.Q. Chen, F.J. Yang, W.Q. Cao, H. Wang, C.P. Yang, D.Y. Wang, and K. Chen, "Enhanced multiferroic characteristics in Fe-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics", *Solid State Communications*, Vol. 150, pp.1221-1224, 2010.
- [9] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Effect of vanadium doping on structural, dielectric and ferroelectric properties of bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ceramics", *Ceramics International*, Vol. 45, pp.15307-15313, 2019.
- [10] D. Thomazini, M.W. Gelfuso, and J.A. Eiras, "Microwave assisted hydrothermal synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanopowders from oxide as raw materials", *Powder technology*, Vol. 222, pp.139-142, 2012.
- [11] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Effect of pressure of pelletization on dielectric properties of Bismuth Titanate prepared by sol-gel synthesis", *Advanced Powder Technology*, Vol. 29, pp.555-562, 2018.
- [12] Y. Chen, S. Xie, H. Wang, Q. Chen, Q. Wang, J. Zhu, and Z. Guan, "Dielectric abnormality and ferroelectric asymmetry in W/Cr co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics based on the effect of defect dipoles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 696, pp.746-753, 2017.
- [13] C. Lavado, and M.G. Stachiotti, " $\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ co-doping effects on the properties of Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 731, pp.914-919, 2018.
- [14] M. Barsoum and M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, CRC press, 2002.
- [15] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, New York, Marcel Dekker, 1995.
- [16] R. Hayati and A. Barzegar, "Microstructure and electrical properties of lead free ferroelectric to high temperature by sol-gel method", *Solid State Ionics*, Vol. 334, pp.21-28, 2019.
- فروالکتریک به شدت وابسته به چگالی و شرایط تف جوشی می باشد. بیشترین ثابت دی الکتریک با مقدار ۲۹۰ با کمترین اتلاف دی الکتریک با مقدار ۰/۰۱۳ در نمونه تف جوشی شده در شرایط بهینه بدست آمد.
- ### مراجع
- [1] Z.P. Cao, C.M. Wang, T.L. Zhao, S.L. Yu, H.Z. Wu, Y.M. Wang, Q. Wang, Y. Liang, Y.N. Wei, Y. Zhang, and Y. Liu, "Piezoelectric properties and thermal stabilities of strontium bismuth titanate ($\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)", *Ceramics International*, Vol. 41, pp.13974-13982, 2015.
- [2] L. Sheng, X. Du, Q. Chao, P. Zheng, W. Bai, L. Li, F. Wen, W. Wu, and L. Zheng, "Enhanced electrical properties in Nd and Ce co-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ high temperature piezoceramics", *Ceramics International*, Vol. 44, pp.18316-18321, 2018.
- [3] A. Safari, and E. K. Akdogan, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, Springer Science, Business Media, 2008.
- [4] C. M. Wang, L. Zhao, Y. Liu, R. L. Withers, S. Zhang, and Q. Wang, "The temperature-dependent piezoelectric and electromechanical properties of cobalt-modified sodium bismuth titanate", *Ceramics International*, Vol. 42, pp.4268-4273, 2016.
- [5] Q. Wang, C. M. Wang, J. F. Wang, and S. Zhang, "High performance Aurivillius-type bismuth titanate niobate ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$) piezoelectric ceramics for high temperature applications", *Ceramics International*, Vol. 42, pp.6993-7000, 2016.
- [6] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Study of dielectric and ferroelectric properties of Bismuth Titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ceramic prepared by sol-gel synthesis and solid state reaction method with varying sintering temperature", *Solid State Ionics*, Vol. 334, pp.21-28, 2019.



potassium sodium niobate piezoceramics with nano ZnO additive", Materials Science and Engineering: B, vol. 172, pp. 121–126, 2010.

- [17] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, "Effects of porosity on dielectric properties of BaTiO₃ ceramics", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 34, pp. 1922(1-3), 1995.
- [18] A. Yang, C. Wang, R. Guo, and Y. Huang, "Effects of porosity on dielectric and piezoelectric properties of porous lead zirconate titanate ceramics", Applied Physics Letters, Vol. 98, pp. 152904 (1-3), 2011.
- [19] Z. Hou, F. Ye, and L. Liub, "Effects of pore shape and porosity on the dielectric constant of porous β -SiAlON ceramics", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 35, pp. 4115-4120, 2015.