

سنتز نانوساختارهای کلسیم تیتانات (CaTiO_3) به روش آلیاژسازی مکانیکی بدون عملیات حرارتی

صاحبعلی منافی^{۱*}، مجتبی جعفریان^۲ و صالح خانی^۳

۱- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه فنی و مهندسی، شاهرود، ایران

۲- محقق، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، باشگاه پژوهشگران جوان، شاهرود، ایران

۳- محقق، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

* ali_manafi2005@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۲/۲۰)

چکیده

در این پژوهش نانوساختارهای کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی بدون استفاده از عملیات حرارتی سنتز شد. بررسی فازی، اندازه ذرات و مورفولوژی پودر کلسیم تیتانات حاصل، به ترتیب به وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه زتاسایزر (Zetasizer) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج XRD تشکیل فاز کلسیم تیتانات را بعد از ۷۰ ساعت عملیات آسیاب کاری بدون عملیات حرارتی تایید می کند، هم چنین آگلومره شدن مقداری از پودر در تصاویر SEM به خوبی قابل مشاهده است. نتایج نشان داده که حداقل زمان برای تشکیل نانوساختارهای کلسیم تیتانات، ۷۰ ساعت است و متوسط اندازه دانه ۶۹ nm می باشد.

واژه‌های کلیدی:

کلسیم تیتانات، نانوساختار، آلیاژسازی مکانیکی، پروسکایت

۱- مقدمه

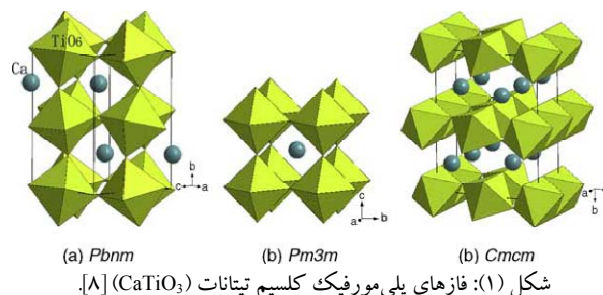
یون‌های اکسیدی می‌باشند [۳]. این ساختار از به اشتراک گذاری گوشه‌های هشت وجهی‌های TiO_6 با اتم‌های کلسیم (Ca) که در گوشه‌های سلول واحد قرار می‌گیرند ایجاد می‌شود [۴-۶]. از جمله ترکیباتی که با ساختار پروسکایت کریستالی می‌شوند می‌توان به کلسیم تیتانات (CaTiO_3 : CTO) اشاره کرد. ساختار کریستالی و تبدیلات فازی این ترکیب نه تنها در علم مواد بلکه در علوم زمین‌شناسی، فیزیک و شیمی نیز مورد توجه خاصی

نام ساختار پروسکایت بعد از کشف ماده معدنی (مینرال) کلسیم تیتانات با فرمول شیمیایی CaTiO_3 نامگذاری شد [۱]. در واقع این ترکیب را می‌توان به عنوان منشاء پیدایش ساختار پروسکایت معرفی کرد [۲]. فرمول کلی مواد پروسکایت ABX_3 می‌باشد که A و B به ترتیب نماینده کاتیون‌های قلیایی زمین (کلسیم (Ca)، باریم (Ba)، استرانسیم (Sr) و غیره) و فلزات انتقالی (آهن (Fe)، تیتانیوم (Ti)، نیکل (Ni) و غیره) و X نماینده

مورد بهره‌برداری قرار گیرد. هم‌چنین بسیاری از بدنه‌های کامپوزیتی مشتق شده از CTO می‌توانند در بسیاری از کاربردها مانند خازن‌ها و رزوناتورها مورد استفاده قرار گیرند [۹-۱۳].

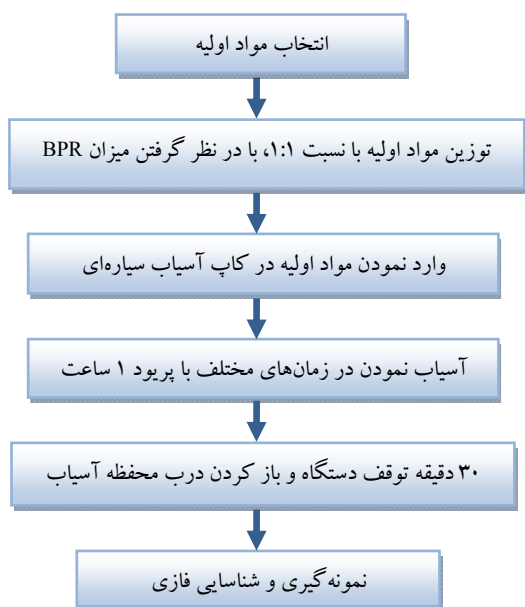
کلسیم تیتانات توسط حرارت دادن مخلوطی از اکسید کلسیم (CaO) و یا کربنات کلسیم (CaCO_3) به همراه دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) در حدود دمای 1650°K تشکیل می‌شود، اما مشکل این فرآیند آن است که به دلیل آنکه تمامی مواد در حالت پایدار می‌باشند تولید ترکیب مذکور به این روش با مشکل مواجه می‌شود که از جمله این مشکلات می‌توان به، غیریکنواخت بودن نمونه، آلودگی ناخالصی‌ها، انجام فرآیند در دمای بالا، وجود ذرات درشت با اندازه‌های مختلف و توزیع غیریکنواخت اشاره کرد [۱۳-۱۵]. طبق بررسی‌های انجام شده توسط ساماپاموتیریان و همکاران سنتز این ترکیب توسط مخلوط مواد اولیه کربنات کلسیم و آنتاز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده عدم تولید کلسیم تیتانات با شرایطی که در آن سرعت برابر مقدار 400 rpm ، 200 rpm و 600 rpm در مدت زمان‌های ۱ و ۲ ساعت در نظر گرفته شده بود، می‌باشد. طبق آزمایشات صورت گرفته تنها میزان اندکی کلسیم تیتانات پس از مدت زمان ۵ ساعت با سرعت 600 rpm سنتز شد که شدت پیک‌ها بسیار کم بوده و تولید نانوذرات کلسیم تیتانات با متوسط اندازه ذرات $10/3\text{ nm}$ شد [۱۶-۱۷]. آزمایشات دیگر صورت گرفته به منظور سنتز کلسیم تیتانات با استفاده از مخلوط اکسید کلسیم یا هیدروکسید کلسیم و دی‌اکسید تیتانیوم (آنتاز یا روتایل) بوده، که در تمامی موارد از عملیات حرارتی به منظور سنتز این ترکیب استفاده شده است [۱۸]. سنتز به روش آلیاژسازی مکانیکی فرآیندی است که شامل زنجیره‌ای از فرآیندهای شکسته شدن ذرات و جوش سرد بین آن‌هاست. با شکسته شدن هر ذره سطوح فعال جدیدی ایجاد می‌شوند که آمادگی واکنش شیمیایی را داشته و انرژی لازم برای شروع پیوند شیمیایی بین هر زوج از این سطوح حین برخورد گلوله‌ها تأمین می‌شود [۱۹]. از جمله مزیت‌های این روش می‌توان به، کاهش دمای سینتر و آنیل، کاهش دمای دگرگونی فازی،

قرار گرفته است. کلسیم تیتانات معمولاً به عنوان قیاسی برای فازهای فورستریت و فایالیت ($(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$) که از جمله فازهای غالب در پوسته زمین می‌باشند مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. CTO دارای سه فاز پلی‌مورفیک: مکعبی، تتراگونال و ارترومبیک می‌باشد، در دمایی پایین‌تر از دمای 1380°K به صورت ارترومبیک با گروه فضایی Pbnm بوده، در محدوده دمایی 1500°K - 1380°K ارترومبیک با گروه فضایی I4/mcm و در 1500°K به تتراگونال با گروه فضایی Cmcmm تغییر حالت پیدا می‌کند. کلسیم تیتانات در بالاتر از دمای 1580°K به ساختار مکعبی با گروه فضایی Pm3m تبدیل می‌شود [۷]. در شکل (۱) سه فاز پلی‌مورفیک کلسیم تیتانات نشان داده شده است [۸].



از دیگر کاربردهای CTO می‌توان به استفاده گسترده آن در سرمایه‌های الکترونیکی اشاره کرد، هم‌چنین می‌توان از آن به عنوان کاتالیزور، به منظور اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌های سبک بهره گرفت [۹]. CTO به عنوان اصلی‌ترین ترکیب در ساخت سینتراک (سنگی مرکب از مواد مصنوعی که به منظور انهدام مواد پسماند هسته‌ای با تراز رادیواکتیو بالا) می‌باشد، زیرا این ترکیب توانایی تشکیل محلول‌های جامد گسترده‌ای را با فلزات کمیاب زمین داشته که به منظور انهدام پسماندهای هسته‌ای می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۱۰-۱۱]. امروزه سرمایه‌های پیشرفته تبدیل به اساسی‌ترین عامل در توسعه مدارهای یکپارچه در صنعت میکروالکترونیک گشته‌اند. در همین راستا در آینده‌ای نه چندان دور، کلسیم تیتانات نیز می‌تواند به عنوان مفیدترین ترکیب برای کاربرد در این زمینه

برای خروج گاز دی‌اکسید کربن (CO₂) باز شد. مراحل مختلف سنتز کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی در شکل (۲) نشان داده شده است. امکان سنتز کلسیم تیتانات از طریق واکنش بین کربنات کلسیم و آنتاز در دمای اتاق، از طریق رابطه انرژی آزاد گیبس (رابطه ۵) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به میزان آنتالپی و آنتروپی مواد اولیه و کلسیم تیتانات، میزان انرژی آزاد، مثبت به دست می‌آید، که نشان‌دهنده عدم امکان انجام پذیری واکنش، بین مواد اولیه در دمای اتاق، به منظور سنتز کلسیم تیتانات می‌باشد.



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

جدول (۱)، مربوط به مقادیر آنتروپی و آنتالپی مواد اولیه و کلسیم تیتانات می‌باشد.

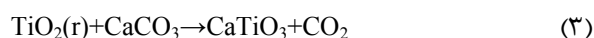
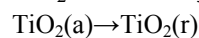
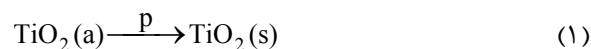


تغییر آنتالپی مثبت واکنش ۴، نشان می‌دهد این واکنش گرماگیر بوده و از طرفی طبق محاسبات ترمودینامیکی مقدار انرژی آزاد گیبس مقداری مثبت بدست آمد. مثبت بودن این مقدار عدم امکان‌پذیری واکنش از نظر ترمودینامیکی در دماهای پایین را تأیید می‌کند.

کاهش دمای تجزیه حرارتی و افزایش واکنش پذیری پودرها اشاره کرد. در اکثر پژوهش‌های انجام شده به منظور سنتز کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی پس از اتمام عملیات آسیاب، نمونه تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است. در این پژوهش سعی شد تا با حذف عملیات حرارتی و صرف حداقل انرژی، سنتز این ترکیب با تغییر در متغیرهای فرآیند انجام شود. شواهد نشان‌دهنده تأثیر مثبت افزایش متغیرهای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در انجام این پروسه بود و سنتز کلسیم تیتانات با حذف عملیات حرارتی انجام پذیرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش به منظور سنتز CTO به روش آلیاژسازی مکانیکی، از کربنات کلسیم (CaCO₃) و دی‌اکسید تیتانیوم - آنتاز (Anatase)، با خلوص ۹۸ درصد، به عنوان مواد اولیه استفاده شد. آلیاژسازی مکانیکی برای تولید CTO از واکنش‌های تجربی زیر تشکیل خواهد شد:



در واکنش‌های ذکر شده، a معرف فاز آنتاز (Anatase)، s معرف فاز سربلانکیت (Srilankite) و r معرف فاز روتایل (Rutile) می‌باشد. بعد از توزین مواد اولیه، نسبت مولی ۱:۱ از پودرها را انتخاب و پس از قرارگیری در آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای که حاوی ۲ محفظه فولادی و ۱۲ گلوله از جنس فولاد زنگ‌نزن با میانگین قطر ۱۵/۷۵ mm بود، با سرعت ۲۹۰ rpm، در زمان‌های ۴۰ و ۷۰ ساعت آسیاب شدند. نسبت وزنی گلوله به پودر برای زمان‌های مختلف مقداری ثابت و برابر با ۷۰ به ۱ در نظر گرفته شد. برای جلوگیری از حرارت اضافی، پس از ۱ ساعت آسیاب دستگاه به مدت ۳۰ دقیقه خاموش و درب محفظه

شدت بر حسب رادیان، η کرنش شبکه و θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش می‌باشد. جدول (۲)، مربوط به مقادیر x و y (برای $y=B\cos\theta$) پیک پراش مربوط به نمونه کلسیم تیتانات سنتز شده در ۷۰ ساعت آسیاب، به منظور محاسبه اندازه دانه از رابطه ویلیامسون- هال می‌باشد.

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

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

در نهایت، به منظور ارزیابی و مشخصه‌یابی ساختار فازی پودر سنتز شده و بررسی تأثیر زمان آلیاژسازی بر ترکیب فازی پودر، از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی

شکل (۳)، مربوط به الگوی پراش مخلوط پودری مواد اولیه، شامل کرنات کلسیم و آنتاز می‌باشد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، تمامی پیک‌ها مربوط به فازهای کلسیت و آنتاز می‌باشد. شکل (۴)، مربوط به الگوهای پراش نمونه آسیاب کاری شده به مدت ۴۰ ساعت با BPR برابر با (۵۰:۱)، ۴۰ و ۷۰ ساعت با BPR (۷۰:۱)، می‌باشد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری با BPR برابر با (۵۰:۱) هم‌چنان فاز کلسیت در نمونه وجود داشته و نشان‌دهنده کافی نبودن انرژی وارده به مخلوط پودری می‌باشد. به همین منظور برای افزایش انرژی میزان نسبت گلوله به پودر (Ball- to- Powder Weight ration: BPR) به مقدار (۷۰:۱) افزایش داده شد. نتایج نشان داد که پس از ۴۰ ساعت

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

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (۵)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = ۹۶/۸ \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = ۱۶۴/۱ \text{ J/mol}^\circ K$$

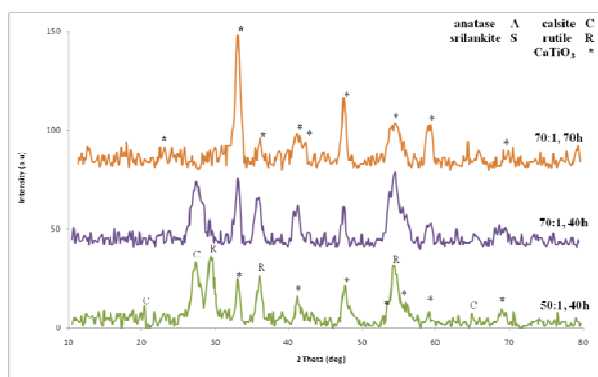
$$\Delta G_{298}^\circ = ۴۷/۸۹۸۲ \text{ kJ/mol}$$

امکانپذیری این واکنش از طریق روش آلیاژسازی مکانیکی به وسیله افزایش دمای موضعی در حین برخورد دو گلوله به یکدیگر و قرار گرفتن مقداری از مخلوط مواد اولیه در بین دو گلوله و در نتیجه افزایش دمای موضعی امکانپذیر خواهد بود. این افزایش دما به صورت موضعی به کاهش انرژی آزاد گیبس و در نتیجه منفی شدن آن و در نهایت انجام پذیری واکنش کمک شایانی خواهد نمود. به منظور محاسبه اندازه دانه در روش آلیاژسازی مکانیکی، با توجه به این موضوع که محاسبه اندازه دانه با کمک رابطه شرر تخمینی بوده و روش آلیاژسازی مکانیکی از جمله روش‌های تولید مواد نانو کریستال می‌باشد که در آن ریز شدن دانه‌ها با ذخیره شدن کرنش در ساختار همراه می‌باشد، برای کاهش خطا در تعیین اندازه دانه بایستی به طور همزمان سهم ریز شدن دانه‌ها و افزایش کرنش در پهنای پیک‌ها را در نظر گرفت، لذا در این پژوهش به منظور تعیین اندازه بلورک‌ها، از رابطه ویلیامسون- هال (Williamson- Hall) استفاده گردید.

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

که در آن D اندازه دانه در مقیاس آنگستروم، λ طول موج اشعه ایکس برابر با $۱/۵۴۰۵۶ \text{ \AA}$ ، B پهنای پیک در نیمه حداکثر

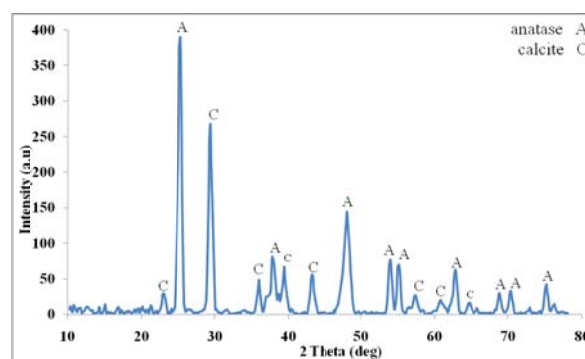
می‌شود، تنها پیک‌های مربوط به ترکیب کلسیم تیتانات وجود داشته و تمامی پیک‌های فاز روتایل ناپدید شده است. با افزایش زمان آسیاب کاری پهنای پیک‌های کلسیم تیتانات به مقدار اندکی افزایش یافته و در زوایای ($2\theta=55^\circ$) و ($2\theta=42^\circ$) دچار همپوشانی شده‌اند. این امر به علت ریز شدن دانه‌ها و افزایش کرنش شبکه می‌باشد. در واقع انجام عملیات مکانیکی روی پودر، باعث تشکیل چگالی بالایی از نایجایی‌ها در ذرات پودر می‌شود. تشکیل نایجایی‌ها و سایر نواقص کریستالی، اتم‌ها را از وضعیت تعادلی خود در شبکه کریستالی خارج می‌کند. بنابراین شبکه کریستالی تغییر شکل الاستیک داده و فاصله صفحات اتمی آن تغییر می‌کند. بدین ترتیب یک صفحه کریستالی مشخص، با زوایای پراش متفاوت اما نزدیک به هم در رابطه براگ صدق می‌کند و برای یک صفحه، پیک‌های نزدیک به هم گرفته می‌شود که برآیند آن‌ها به صورت یک پیک پهن و یا حتی همپوشانی پیک‌ها ظاهر می‌شود [۲۱]. بعد از آسیاب کاری به مدت زمان ۷۰ ساعت با BPR برابر با (۷۰:۱)، اندازه دانه‌های کلسیم تیتانات و کرنش شبکه محاسبه گردید و نتایج آن در جدول (۳) نشان داده شده است.



شکل (۴): طیف‌های پراش اشعه ایکس از مخلوط پودری مواد اولیه، آسیاب شده به مدت ۴۰ و ۷۰ ساعت با BPR متفاوت

از طرفی با توجه به نمودار شکل ۵، مقادیر شیب (η) و عرض از مبدأ ($0.9\lambda/D$) به ترتیب برابر با ۰/۰۰۳ و ۰/۰۰۲ محاسبه گردید. با توجه به ثابت بودن مقدار طول موج اشعه ایکس که برابر با

آسیاب کاری پیک‌های مربوط به فاز کلسیت و آاناتاز ناپدید شده و پیک‌های مربوط به فاز روتایل و کلسیم تیتانات ظاهر گشته‌اند.



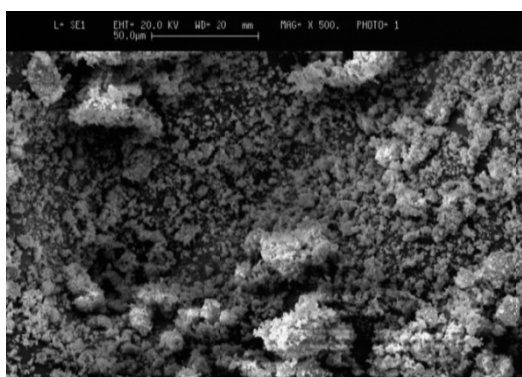
شکل (۳): طیف پراش اشعه ایکس از مخلوط پودری مواد اولیه، شامل کرنات کلسیم و آاناتاز

پس می‌توان این چنین نتیجه گرفت، که به دلیل تشکیل فاز روتایل و کلسیم تیتانات، فازهای کلسیت و آاناتاز آمورف نشده و با یکدیگر واکنش کرده‌اند. دو نوع مکانیزم طی آلیاژسازی مکانیکی ارائه شده است [۲۰]:

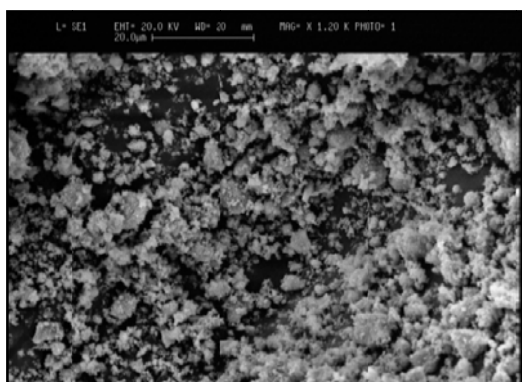
۱- نفوذ تدریجی اجزاء و تشکیل بیشتر محصولات با افزایش زمان آسیاب کاری.

۲- تولید ناگهانی محصولات در یک دوره کوتاه از زمان آسیاب کاری.

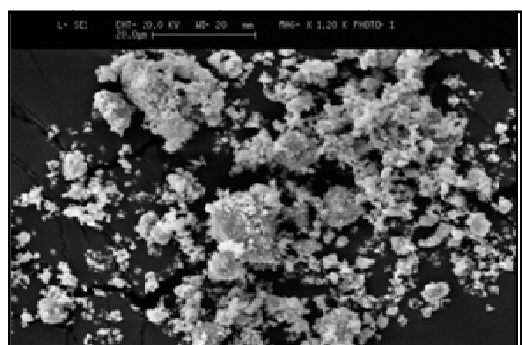
علت اینکه نفوذ اتم‌ها در دمای محیط و در حین آلیاژسازی مکانیکی صورت می‌گیرد را می‌توان چنین بیان کرد که در اثر اعمال نیرو از طرف گلوله‌ها به ذرات پودر، ذرات دچار تغییر شکل شده و مرتباً جوش سرد خورده و شکسته می‌شوند. در اثر جوش سرد و شکست مکرر، به مرور، ساختار ریزتر شده و هم‌چنین مساحت فصل مشترک‌های نفوذ شده را افزایش می‌دهد. از طرفی سرعت نفوذ را نیز افزایش خواهد داد. از طرفی افزایش موضعی دما، نیرو، انرژی پتانسیل و انرژی کل سیستم در حین برخورد دو گلوله، در ذرات منجر به افزایش سرعت نفوذ در ساختار یکدیگر می‌شود [۲۱]. با افزایش زمان آسیاب کاری به مدت ۷۰ ساعت، همان‌گونه که در الگوی پراش ملاحظه



الف



ب



ج



د

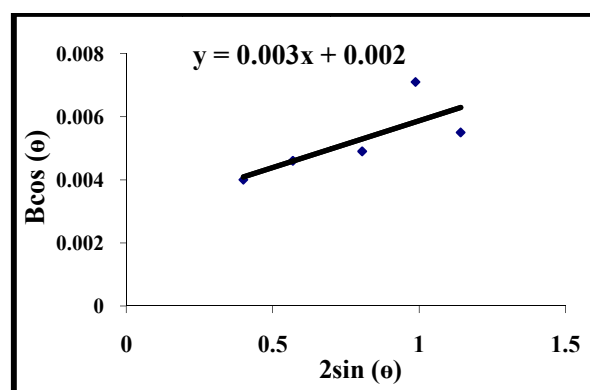
شکل (۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر کلسیم تیتانات

آسیاب شده به مدت ۷۰ ساعت

می باشد و مقدار به دست آمده از عرض از مبدأ، می توان مقدار متوسط اندازه دانه را محاسبه کرد که نتایج در جدول (۳) آورده شده است.

جدول (۳): محاسبه متوسط اندازه دانه و کرنش شبکه در زمان ۷۰ ساعت با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال.

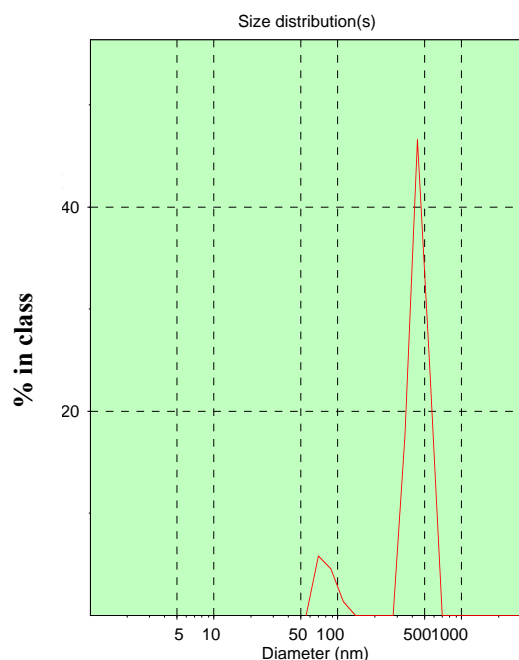
کرنش شبکه (%)	متوسط اندازه دانهها (nm)	$0.9\lambda/D$	زمان آسیاب کاری (ساعت)
۰/۰۰۳	۶۹	۰/۰۰۲	۷۰



شکل (۵): نمودار مربوط به رابطه ویلیامسون-هال به منظور محاسبه کرنش و متوسط اندازه دانه بعد از ۷۰ ساعت آسیاب

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی مورفولوژی پودرهای کلسیم تیتانات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. شکل (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر کلسیم تیتانات تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی را در بزرگنمایی‌های مختلف نمایش می‌دهد. در تصویر (۶-الف)، حضور آگلومره‌ها در نواحی مختلف نمونه به وضوح قابل مشاهده می‌باشد. در تصاویر (۶-ب و ۶-ج) نیز که در بزرگنمایی یکسان تهیه شده است حضور آگلومره‌ها که به دلیل گرم شدن محفظه آسیاب تشکیل شده‌اند به وضوح مشخص است. آگلومره شدن پودر به صورت موضعی در تصاویر نشان‌دهنده افزایش دمای محفظه آسیاب در حین فرآیند آسیاب کاری می‌باشد.



شکل (۸): توزیع اندازه ذرات پودر کلسیم تیتانات آسیاب شده به مدت ۷۰ ساعت

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، سنتز نانوساختارهای کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی با حذف عملیات حرارتی انجام شد. طبق نتایج XRD حداقل زمان مورد نیاز برای سنتز نانوساختارهای کلسیم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی با حذف عملیات حرارتی، ۷۰ ساعت و نسبت وزنی گلوله به پودر ۷۰ به ۱ می باشد. نتایج تصاویر SEM نشان داد که بخشی از پودرها به صورت آگلومره شده است و با توجه به مورفولوژی پودر سنتز شده می تواند در ساخت بدنه های کامپوزیتی به منظور ساخت خازن ها و رزوناتورها و سایر کاربردها مورد استفاده قرار گیرد.

هم چنین آگلومراسیون در این نمونه ها به دلیل فعال شدن سطح پودرها می باشد، چرا که با توجه به میزان BPR و مدت زمان انجام عملیات آسیاب کاری، میزان انرژی بالایی به پودر وارد شده و در نتیجه منجر به فعال شدن سطح پودرها و در نهایت آگلومره شدن آنها می شود.

با توجه به اینکه نیروی محرکه آگلومراسیون کاهش در انرژی سطحی است، نمونه هایی که ذرات کوچک تری دارند چون سطوح و در نتیجه انرژی سطحی آنها بیشتر است، نیروی محرکه بیشتری برای آگلومراسیون آنها وجود دارد. در تصویر (۶-۵) تشکیل خوشه ها را می توان ملاحظه نمود که به همین دلیل می توان به کاربرد پودر سنتز شده در ساخت کامپوزیت ها اشاره کرد.

۳-۳- توزیع اندازه ذرات

به منظور بررسی توزیع اندازه ذرات از دستگاه زتاسایزر (Zetasizer, Malvern 3000 HAS) استفاده شد.

در شکل (۸) توزیع اندازه ذرات پودر کلسیم تیتانات پس از ۷۰ ساعت آسیاب کاری، نشان داده شده است. همان گونه که در تصویر ملاحظه می شود، دو طیف در این تصویر وجود دارد. وجود این دو طیف نمایانگر این موضوع است که بخشی از پودر در حین تشکیل کلسیم تیتانات و آسیاب شدن در اثر گرمای ناشی از آسیاب، آگلومره شده است. بر اساس این تصویر متوسط اندازه ذرات پودر کلسیم تیتانات سنتز شده به روش آلیاژسازی مکانیکی که به مدت ۷۰ ساعت تحت عملیات آسیاب قرار گرفته برابر با ۴۴۰ nm می باشد که همان طور که در تصاویر SEM نیز ملاحظه شد بخش اعظم پودر به دلیل فعال شدن سطح پودرها آگلومره شده و بخش کوچکی از ذرات دارای متوسط اندازه ۶۹ nm می باشند.

۵- مراجع

- [11] W. Liu, Ch. Wang, J. Cui, Zh. Man, "Ab Initio Calculations of the CaTiO_3 (111) Polar Surfaces", *Solid State Communications*, Vol. 149, pp. 1871-1876, 2009.
- [12] P. Hu, H. Jiao, Ch. Wang, X. Wang, Sh. Ye, X. P. Jing, F. Zhao, Zh. X. Yue, "Influence of Thermal Treatments on the Low Frequency Conductivity and Microwave Dielectric Loss of CaTiO_3 ceramics", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 176, pp. 401-405, 2011.
- [13] Y. Deng, Sh. Tang, S. Wu, "Synthesis of Calcium Titanate from $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{NC}_6\text{H}_6\text{O}_6)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a Cheap Single-Source Precursor", *Solid State Sciences*, Vol. 12, pp. 339-344, 2010.
- [14] W. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani, E. Longo, "Synthesis, Structural, Refinement and Optical Behavior of CaTiO_3 Powders: A Comparative Study of Processing in Different Furnaces", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 143, pp. 299-307, 2008.
- [15] V. S. Marques, L. S. Cavalcante, J. C. Sczancoski, D. P. Volanti, J. W. M. Espinosa, M. R. Joya, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, "Influence of Microwave Energy on Structural and Photoluminescent Behavior of CaTiO_3 Powders", *Solid State Sciences*, Vol. 10, pp. 1056-1061, 2008.
- [16] W. S. Palaniandy, N. H. Jamil, "Influence of Milling Conditions on the Mechanochemical Synthesis of CaTiO_3 Nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 476, pp. 894-902, 2009.
- [17] G. Mi, F. Saito, Sh. Suzuki, Y. Waseda, "Formation of CaTiO_3 by Grinding from Mixtures of CaO or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ With Anatase or Rutile at Room Temperature", *Powder Technology*, Vol. 97, pp. 178-182, 1998.
- [18] S. K. Manik, S. K. Pradhan, "Microstructure Characterization of Ball Milled Prepared Nanocrystalline Perovskite CaTiO_3 by Rietveld method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 86, pp. 284-292, 2004.
- [19] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [20] M. Razavi, M. Rahimpour, "Synthesis of TiC Nanocomposite Powder From Impure TiO_2 and Carbon Black by Mechanically Activated Sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 460, pp. 694-698, 2008.
- [21] J. Wang, "Microstructure and Mechanical Behaviors of in situ TiC Particulates Reinforced Ni Matrix Composites", *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 4393-4400, 2007.
- [1] Y. Masatomo, A. Roushoun, "Structural Phase Transition and Octahedral Tilting in the Calcium Titanate Perovskite CaTiO_3 ", *Solid State Ionics*, Vol. 180, pp. 120-129, 2009.
- [2] A. Boudali, A. Abada, M. Driss Khodja, B. Amrani, K. Amara, F. Driss Khodja, A. Elias, "Calculation of Structural, Elastic, Electronic, and Thermal Properties of Orthorhombic CaTiO_3 ", *Physica B*, Vol. 405, pp. 3879-3884, 2010.
- [3] J. Syed Gibran, Kh. Asifullah, M. Abdul, M. Mirza Anwar, J. Bashir, "Lattice Constant Prediction of Orthorhombic ABO_3 Perovskites using Support Vector Machines", *Computational Materials Science*, Vol. 39, pp. 627-634, 2007.
- [4] S. Yasuyoshi, T. Hisaaki, W. Kensuke, "Synthesis of Platelike CaTiO_3 Particles by a Topochemical Microcrystal Conversion Method and Fabrication of Textured Microwave Dielectric Ceramics", *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 745-751, 2008.
- [5] L. M. Mario, C. Paris Elaine, S. do Nascimento Gabriela, M. Longo Valeria, R. Sambrano Julio, R. Mastelaro Valmor, I. B. Bernardi Maria, A. Juan, A. Varela Jose, L. Elson, "Structural and optical Properties of CaTiO_3 Perovskite-Based Materials Obtained by Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis: An Experimental and Theoretical Insight", *Acta Materialia*, Vol. 57, pp. 5174-5185, 2009.
- [6] K. T. Jacob, K. P. Abraham, "Thermodynamic Properties of Calcium Titanates: CaTiO_3 , $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, and $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ", *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 41, pp. 816-820, 2009.
- [7] S. K. Manik, S. K. Pradhan, M. Pal, "Nanocrystalline CaTiO_3 Prepared by Soft-Chemical Route", *Physica E*, Vol. 25, pp. 421-424, 2005.
- [8] X. Wu, Y. Dong, Sh. Qin, M. Abbas, Z. Wu, "First-Principles Study of the Pressure-Induced Phase Transition in CaTiO_3 ", *Solid State Communications*, Vol. 136, pp. 416-420, 2005.
- [9] L. Taibi, A. Mezroua, R. muhl, "CaTiO₃ Related Materials for Resonators", *Solid State Chem*, Vol. 124, pp. 77-82, 2004.
- [10] B. M. Patil, R. S. Srinivasa, S. R. Dharwadkar, "Synthesis of CaTiO_3 from Calcium Titanyl Oxalate Hexahydrate (CTO) as Precursor Employing Microwave Heating Technique" *Bull. Mater. Sci*, Vol. 30, pp. 225-229, 2007.