تحضير البيزوسيراميك نوع تيتانيت الباريوم ($BaTiO_3$) باستخدام برنامج معاملة حرارية خاصة

غازي كمال سعيد
جامعة واسط/كلية العلوم – قسم الفيزياء

Preparation barium titanate piezoceramic using special heat treatment

Abstract:

Using special heat treatment to melting barium carbonate ($BaCO_3$) and titanate oxide (TiO_2) to prepare piezoceramic type barium titanate ($BaTiO_3$). Barium titanate phase was examined by means of XRD technique after melting, milling, seaving and sample preparation. The structure was perovskite . Physical properties density, capacitance and dielectric constant were measured. From barium titanate preparation we made barium titanate igniter for RBG-7 , and real two experiments done which give good results as a Yougoslavic samples.

الخلاصـــــــة:

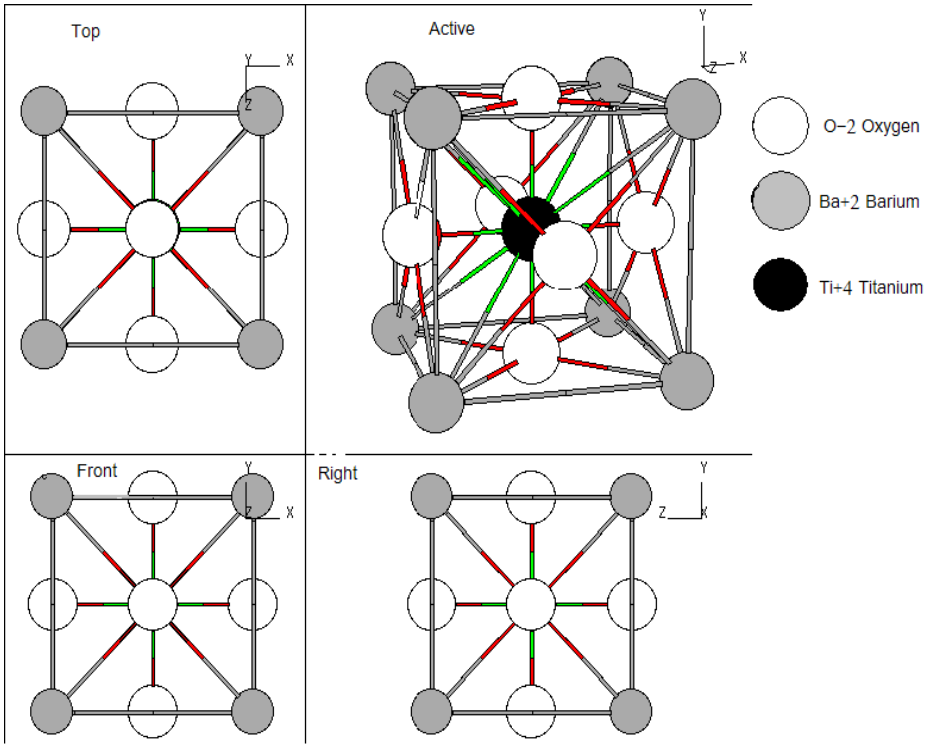
استخدم برنامـج حراري خاص عن طريق صهـر المـواد الأساسية كربونات الباريوم ($BaCO_3$) وأوكسيـد التيتانيـوم(TiO_2) لأجل تحضير بيزوسيراميك من نوع تيتانيت الباريوم($BaTiO_3$) . استخدمت منظومـة حيـود الأشعـة السينيـة في تشخيص الطـور الناتج من عمليـة الصهـر والطحـن والغربلـة فوجد أن الطـور هو تيتانيت الباريوم الرباعـي (perovskite structure) . كذلك تم قياس الكثافة والخواص العزلية من سعـه وثابت عزل للنماذج المحضـرة. كذلك تم تصنيع نماذج حقيقية من تيتانيت الباريوم المحضر تستخدم كقادح في قذائف RBG-7 وأجريت تجربتان حقيقيتان في ميدان رمي وأثبتت التجربتان نجاحهما .

المقدمة

ان ظاهرة البيزوسيراميك تحدث في المواد العفوية الاستقطاب، وبلورات هذه المواد تظهر نوعاً خاصاً من تأثير الميكانيكية الكهربائية (Electro-Mechanical Effect) والتي تعرف بالإجهادية الكهربائية (Piezoelectricty). والمواد العازلة العفوية الاستقطاب (Ferroelectric Material) تعد جزءاً ثانوياً من المواد الكهربائية الحرارية

(Pyroelectric) حيث أن كل هذه المواد تصنف على اساس الأستقطاب الكهربائي العفوي (Spontaneous Electric Polarization)والعفوية تعني أنها القيمة غير الصفرية بغياب المجال المسلط على المادة (أي ان للمادة امكانية توليد تيار كهربائي عند تعريضها لإجهاد ميكانيكي بغياب المجال الكهربائي الخارجي) . ويمكن تغيير اتجاه الاستقطاب العفوي لهذه المادة عند استخدام مجال كهربائي ، حيث ان هذه المواد تعرف على اساس خواصها التي تصاحب الاستقطاب العفوي وأن الأشهر في هذه الخواص هي عملية التخلف أو مايسمى بالهسترة (Hysteresis) وكذلك اللاخطية (Non-Linearity) في العلاقة بين الاستقطاب والمجال الكهربائي المسلط . والخاصية الأخرى هي درجة الحرارة الحرجة التي تسمى هنا نقطة كوري (Curie Point) التي عندها يحدث تغيير في الطور من المواد العازلة العفوية الأستقطاب عند درجة الحرارة الواطئة الى مواد عازلة غير عفوية الاستقطاب عند درجات الحرارة العالية . إن الاستقطاب العفوي هنا هو دالة تناقص لدرجة الحراره و تتلاشى تماما عند درجة حرارة كيوري ، وعند هذه الدرجة يحدث شذوذ في مساميه العزل الكهربائي(Dielectric Permitivity) وكذلك ثابت المرونة (Elastic constant) والحرارة النوعية وكذلك الكهربائية الأجهادية (Piezoelectric) والصفات الأخرى ، وبالتالي يحدث تغير في التركيب البلوري [1] .

ان المواد ذوات الخواص الكهربائية تعد من المواد الرئيسة ضمن عائلة المواد العازلة العفوية الاستقطاب. وأن هذه الظاهرة تحدث في البلورات الأحادية مثل الكوارتز ذات الخواص المتباينة التي عند تسليط ضغط ميكانيكي عليها تؤدي الى تشوه ميكانيكي في تركيبها . ويمكن تصنيف هذه المواد ذوات الخواص الإجهادية الكهربائية الى عدة مجاميع ، حيث يعتمد تصنيفها على التركيب البلوري للماده أو مكونات الماده . ان اقدم هذه المواد هو حامض التارتاك (Tartaric acid) والذي يسمى ملح روشل(Rochelle salt) ورمزه الكيمياوي ($NaKC_4H_4O_6.4H_2O$) ، اما الصنف الثاني فهو فوسفات الهيدروجين الثنائية القلويات (Phosphely Alkali Dihydrade) اما الصنف الثالث فأن الوحدة الأساسيه له هو جسم ثنائي الأوجه إساسه آيونات الأوكسجين وان هذا الصنف يشبه تركيب البيروفسكايت (Perovskite structure)، ومن هذه المواد تيتانيت الباريوم $BaTiO_3$ ()
شكل(1) [2] ، أما الصنف الرابع فيكون اساسه آيون الأمونيوم .



شكل (1) الشكل الرباعي لتيتانيت الباريوم نوع Perovskite

من كل هذه المجاميع نرى ان تيتانيت الباريوم أخذت اهتماماً كبيراً بأعتبارها أشهر المواد العازلة العفوية الاستقطاب وأن بلورات هذه المواد تظهر نوعاً خاصاً من تأثير الميكانيكية الكهربائية التي تعرف بالإجهادية الكهربائية وهي ظاهرة (ضغط – كهرباء) ، فعند تسليط إجهاد ميكانيكي على هذه البلورات فإن آيونات هـــذه البلورات تتغيـر الـى أماكن اخرى تبعاً للجهـد الكهربائي الذي يتطور عبـــر أوجـــه
البلورة المختارة وأن اعادة ترتيب الأقطاب الثنائية (Dipoles) في البلورة المسلط عليها مجال كهربائي ينتج الانفعال (strain) وبالتالي يحدث تشوه في تركيب وأبعاد البلورة حيث إن العلاقة بين الأجهاد المسلط وكثافة المجال عادة ما تكون خطية . ولقد بدأ الاهتمام بمركبات التيتانيت وخاصة تيتانيت الباريوم في بداية القرن الماضي وذلك لاتساع مجالات استخدامها في العديد من الصناعات وذلك بسبب تركيبها البرفوسكايت البسيط وثابت العزل العالي . حيث تستخدم كبيزوسيراميك اضافـة الى استخدامها في صناعة المنظومات الكهربائية والحاسبات الألكترونية والمتحسسات المختلفـة ومولدات الفولتيـــة وكـذلك في أجهـزة الرنين والاتصـــال وفـــي مجال المتسـعات ، كذلك يستخدم البيزوسيراميك نوع تيتانيت الباريوم وبشكل واسع في صمامات القذيفة RBG-7 كقادح لتشغيل الدائرة الكهربائية للقذيفـة عند أصطدامها بالهدف [4,3]. وحـديثاً اسـتخدمت في المجالات الطبية وبالأخص لصناعـة العظام المستحدثة (novel bone) [6,5]. ان أغلب الطرائق التي أستخدمت في تحضير تيتانيت الباريوم

كانت تشتمل على برامج حرارية تستغرق وقتاً طويلاً جداً ، أو على الطرائق الكيمياوية ذات الإنتاج القليل والوقت الطويل أيضاً [7,4,3].

يهدف البحث الى تحضير البيزوسيراميك نوع تيتانيت الباريوم من مواد أولية مثل كربونات الباريوم أو أوكسيد الباريوم مع أوكسيد التيتانيوم وبنسب عيارية للحصول على طور رباعي من مادة تيتانيت الباريوم وي كثافة عالية ، وتستقطب للحصول على سعة وثابت عزل مناسب .

الجانب العملي :

أولاً- المواد الأولية :

- كربونات الباريوم ($BaCO_3$) النقي 99.9%
- أوكسيد التيتانيوم النقي (TiO_2)
- بولي فينول الكحول (PVA)
- معجون الفضة (Silver paste)
- بوادق بلاتين

ثانياً - الأجهزة والمعدات :

- معدات طحن وخلط بالكرات السيراميكية
- مناخل
- مكبس هيدروليكي
- ميزان الكتروني حساس
- أفران حرارية تصل درجة حرارتها الى 1600 درجة مئوية
- جهاز قياس حيود الأشعة السينية (XRD) نوع
(Type-PW 1710, Phillips Analytical PC-296 Diffractometer, made in Netherland)
- أجهزة استقطاب وقياس السعة وثابت العزل
- جهاز مانسيت لطرق النماذج

ثالثاً - طريقة العمل :

1- خلط نسب مولية من كربونات الباريوم وأوكسيد التيتانيوم باستخدام طاحونة الكرات السيراميكية بشكل متجانس لمدة خمس ساعات .

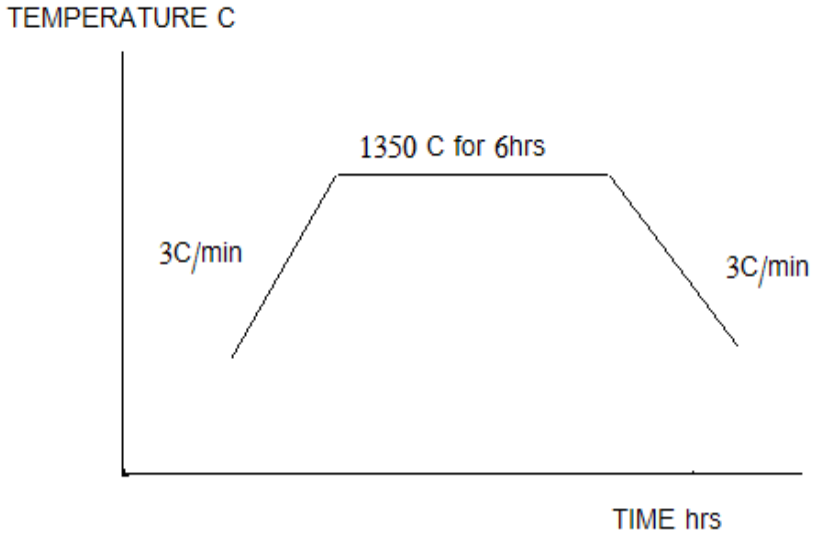
2- صهر مكونات الخلطة في بودقة من البلاتين بدرجة حرارة 1600 درجة مئوية وتبريدها لحين الوصول الى درجة حرارة المختبر .

3- سحق المادة المنصهرة أولاً باستخدام هاون سيراميكي ، ثم وضعت في طاحونة الكرات السيراميكية لغرض طحنها وتنعيم المسحوق المنتج بأقل مايمكن .

4- غربلة المسحوق عبر منخل 25 مايكرون باستخدام جهاز غربلة خاص بذلك .

5- أضافة بولي فينول الكحول كمادة رابطة بنسبة 1% لغرض المساعدة في عملية التشكيل .

6- تشكيل أقراص من المادة بوزن ثابت مقداره 4.25 غم في قالب معدني بقطر 10 ملم لغرض الحصول على قطعة نهائية (بأبعاد 10 ملم × 10 ملم) .
7- اجراء المعاملة الحرارية للنماذج المكبوسة بعد وضعها على صفيحة من البلاتين وبحسب البرنامـــج في الشـــــكل رقم (2) ويتضمن مايلي :
أ- زمن الصعود 3 درجة مئوية \ للدقيقة
ب- درجة حرارة الاستبقاء (sintering temperarure)هي 1350 درجه مئوية لمدة 6 ساعات
ج- زمن النزول 3 درجة مئوية \ للدقيقة



شكل (2) برنامج المعاملة الحرارية

رابعاً ـ قياس الكثافة :

اجريت قياسات الكثافة عن طريق صقل البلوره بشكل متساوٍ وتم تجفيفها من الرطوبة بدرجة حرارة 100 درجة مئوية ، ثم وزنها بالميزان وقياس أبعادها بدقة لاستخراج حجم القطعة وبالتالي قياس الكثافة لها .

خامساً ـ عمليات الطلاء :

بعد الحصول على الكثافة المطلوبة وأبعاد جيدة تم طلاء الأجزاء العلوية من سطح الأقراص بسمك قليل من معجون الفضة لغرض استخدامه كأقطاب .

سادساً - بعد ربط الأقراص المطلية بمعجون الفضة ضمن الدائرة الكهربائية الخاصـــة ووضعها في حمام زيتي تصل درجة حرارته الى 135 درجه مئوية ، وتسليط فرق جهد كهربائـــي يتراوح بين 6-9 كيلو فولت وتيار قليــل يتراوح بين 100-170 مايكرو أمبير لغرض استقطاب الأقراص .

سابعاً - قياس ثابت العزل والسعة بعد الاستقطاب.

ثامناً - تم قياس السعة وثابت العزل لنماذج يوغسلافية لها نفس الأبعاد تقريباً وبنفس الطريقة المذكورة
في سابعاً.

تاسعاً - أجريت فحوصات جهاز المانسيت (في شركة القعقاع سابقاً) من خلال وضع النماذج اليوغسلافيـــة في الجهاز وطرقها عند الســن رقم 16 واشتغال النماذج ونجاح فحصها . كـــــذلك تم وضع النماذج المحضرة محلياً في نفس الجهاز وطرقها عند الســن 16 وكذلك الســن 17 وأعطت نتائج جيدة أيضاً وأجتازت فحص الجهاز.

عاشراً - تم استخدام بعض النماذج المحضره محلياً كقادح (igniter) في قذائف حقيقية وأجريت تجربتان في ميدان الرمي (في منطقة جرف الصخر) وعند أصطدام القذيفة بالهدف تبدأ الدائرة الكهربائية بالعمل وتنفجر القذيفة بنفس الطريقة التي تستخدم بها النماذج اليوغسلافية .

النتائج والمناقشة:

بعد عمليات الصهر والطحن والحصول على المسحوق الناعم أقل من 25 مايكرون تم فحص المسحوق بأستخدام منظومة حيود الأشعة السينية (XRD) شكل (3) وقد تبين أن المسحوق المحضر هو تيتانيت الباريوم ($BaTiO_3$) الذي يمثل الطـور الرباعـــي بعـد مقارنتـــــه مـع البطاقات العالميـــة
(CARD-ASTM) المرفقة مع الجهاز.

خلال عمليات التلبيد تم وضـــع القطع المكبوســـــة في الفرن على صفيحـــة من البلاتين وذلك بسبب
الحساسية العاليه لتفاعل مادة تيتانيت الباريوم مع المواد الأخرى .

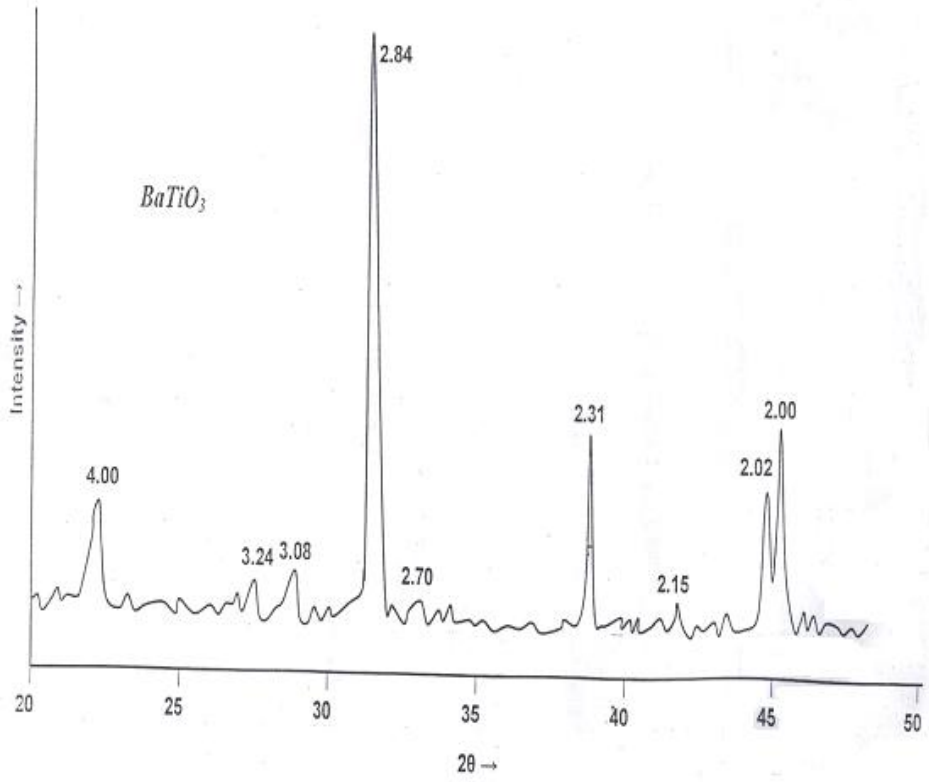
الجدول رقم (1) يمثل الخواص الفيزياوية والعزلية لعدد من مكبوسات البيزوسيراميك المحضرة ويتبين ان هنالك أختلافاً بالقيم الخاصة بالسعة وثابت العزل قبل الاستقطاب وبعده . نلاحظ في هذه الجداول أن الاختلاف بالقيمة الخاصة بالسعة وثابت العزل سواءاً أكانت قبل الأستقطاب ام بعده يعود الى عدة اسباب منها : عدم تجانس النموذج وهذا يؤدي الى انخفاض كثافتهِ وكذلك عملية طلاء الأقطاب لكل بلورة وهذا يتمثل بسمك القطب أو التصاقه بالبلورة . فنرى أن القطعة التي تكون كثافتها واطئة تسبب قيمة واطئة للسعة وثابت العزل قبل وبعد الاستقطاب . وعند مقارنـــة هـــذه النتائج بالنماذج الأجنبيـــــــة
(اليوغسلافية) التي قيسّت بنفس الجهاز فأنها أعطت سعة تتراوح بين 90-120 بيكوفاراد وثابت عزل يصل الى أكبر من 1500 .

ان الطريقة التي استخدمت في صهر المواد(كربونات الباريوم وأوكسيد التيتانيوم بنسب موليه محددة) أعطت نتائج جيدة وسريعة في التوصل الى مايلي :

1- الحصول على مسحوق تيتانيت الباريوم بسرعة بعد الصهر قياساً بالطرائق الأخرى التي تحتاج وقتاً طويلاً وعمليات تكرار متعددة بالمعاملات الحرارية والأنشطة الأخرى .

2- بعد عمليات الكبس والمعاملة الحرارية تم الحصول على كثافات عالية تقترب من كثافة النماذج اليوغسلافية البالغة 5.6 غم/سم^3 وهذا هو الهدف المطلوب ، إذ كلما ارتفعت الكثافة أمكن الحصول على سعة وثابت عزل عاليين .

ان اجتياز النماذج المحضرة لفحص جهاز المانسيت يعطي فكرة كاملة عن ان النماذج المحضرة هي بيزوسيراميك نوع تيتانيت الباريوم ($BaTiO_3$) ويمكن استخدامها كقادح كهربائي (igineter) لأستخدامات مختلفة ، أي إمكانية تحويل الإجهاد الميكانيكي الى كهرباء . ومن خلال التجارب الحقيقية بوضع النماذج المصنعة من تيتانيت الباريوم المحضر كقادح في قذائف RBG-7 ونجاح التجارب بنفس الطريقة التي عملت بها النماذج اليوغسلافية تأكّد أنّ النماذج المحضره هي بيزوسيرامبك.



شكل (3) يمثل طيف الأشعة السينية لتيتانيت الباريوم ($BaTiO_3$)

جدول (1) الخواص الفيزياوية لمكبوسات البيزوسيراميك

رقم النموذج	الكثافة (غم\سم^3)	السعة قبل الاستقطاب (بيكوفاراد)	السعة بعد الاستقطاب (بيكوفاراد)	ثابت العزل
1	5.040	85	87	1252
2	5.420	114	123	1622
3	5.438	105	117	1751
4	5.450	100	113	1727
5	5.560	98	115	1759

REFERENCES:

[1] D. Meyerhofer,(1958). "Transion to the ferroelectric state in Barium titanate " , physical review Vol. 112 , No. 2 ,: pp 413-423

[2] H. Siao - Wang(2002). "Stracture and Dielectric Properties of Perovskite-Barium Titanate $BaTiO_3$", San Jose State University ,: pp 1-15

[3] D. Berlincourt and H. Krueger,(1957). " Dependence of the ratio of piezoelectric coefficient on density and composition of barium titanate ceramic " , physical review Vol. 105 , No. 1 ,: pp 56-57

[4] W. Coov , T. D. Beincoms and F. Schotz,(1963). " Thermal expansion and pyroelectricty ; lead titanate zirconate and barium titanate " , J. of applied physics Vol. 34 , No. 5 ,:

[5] C. R. Bowen , A. Gittings , I. G. Turner , F. Baxter and J. B. Chaudhuri,(2006). " Dielectric and piezoelectric properties of hydroxyapatite – BaTiO3 composites " , Applied physics letters 89 , 132906:

[6] C. R. Bowen and V. Y. Topolov,(2007). " Piezoelectric activity and sensitivity of novel composition based on barium - titanate – hydroxyapatite composite ceramic " , Key engineering materials vol. 334-335 ,: pp 1113-1116

[7] H. J. Glasel , E. Hartmann , R. Bottcher , C. Klimm , B. Milsch , D. Michel , H. C. Semmelhack and J. Hormes,(1999). " Preparation of barium titanate ultrafine powders from monomeric metallo-organic precursor by combined solid-state polymerization and pyrolysis " , J. of materials science 34 ,: pp 1-5 .

(تاريخ استلام البحث).....(2007/11/27)
(تاريخ قبول نشر البحث).....(2008/4/16)