

بررسی ساز و کار سنتز و زینتر پودر پیزوالکتریک نایوبات پتاسیم سدیم (KNN) کلسینه‌شده در دماهای بالا و پایین

مهدی فیض‌پور^{۱*} و تورج عبادزاده^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آیت‌الله حائری میبد، یزد

۲- پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز



مکاتبات

تاریخ دریافت:

۹۵/۰۷/۱۹

تاریخ پذیرش:

۹۵/۱۰/۱۸

سرامیک نایوبات پتاسیم سدیم که از این پس با نام اختصاری KNN شناخته می‌شود، یک ترکیب پیزوالکتریک بدون سرب است که به دلیل خواص الکترومکانیکی خوبی که دارد، مورد توجه قرار گرفته است. دمای سنتز حالت جامد پودر KNN عموماً در محدوده 950°C - 750°C قرار دارد. در این پژوهش، بررسی شد که آیا می‌توان دمای کلسیناسیون پودر KNN را همچنان پایین‌تر آورد یا خیر و اینکه زینترپذیری و خواص سرامیک زینترشده از این پودر دما-پایین تاچه میزان قابل مقایسه با پودر دما-بالا است؟ بر اساس نتیجه آنالیز حرارتی STA از مخلوط پیش‌ماده‌های فاز KNN، مشخص شد که محدوده دمای $50^{\circ}\text{C} \pm 550^{\circ}\text{C}$ برای سنتز دما-پایین پودر KNN می‌تواند مورد بررسی دقیق‌تر قرار بگیرد. بررسی‌های بیشتر با استفاده از تکنیک پراش اشعه X نشان داد که پودرهای دوبار کلسینه‌شده در دمای 550°C فاقد فازهای ثانویه یا مواد اولیه باقی‌مانده به‌ویژه Nb_2O_5 هستند. دانسیته نمونه‌های دو ساعت زینترشده از پودرهای KNN کلسینه‌شده در دمای بالا (850°C) و دمای پایین (550°C) برابر $94/0\%$ دانسیته تئوری اندازه‌گیری شد. مشخص شد فازهای ثانویه‌ای که امکان تشکیل آنها در این سیستم وجود دارد، فازهای پلی‌نایوباتی هستند که به دلیل تبخیر عناصر قلیایی و به‌ویژه پتاسیم در دماهای بالا در هر دو نوع سرامیک زینترشده از پودرهای دما-بالا و دما-پایین تشکیل می‌شوند. ضریب بار پیزوالکتریسیته، پلاریزاسیون اشباع و باقی‌مانده سرامیک زینترشده از پودر سنتز شده در دمای پایین به ترتیب برابر 97 pC/N ، $30/4 \mu\text{C/cm}^2$ و $24/7 \mu\text{C/cm}^2$ اندازه‌گیری شد که قابل مقایسه و حتی در مواردی بالاتر از مقادیر اندازه‌گیری شده برای سرامیک زینترشده از پودر سنتز شده در دمای بالا (به ترتیب برابر 99 pC/N ، $29/4 \mu\text{C/cm}^2$ و $23/5 \mu\text{C/cm}^2$) می‌باشد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که بدون ترس از تحت تأثیر قرار گرفتن خواص نهایی قطعه، امکان کاهش دمای سنتز حالت جامد پودر سرامیک KNN تا دمای 550°C وجود دارد.

نایوبات پتاسیم - سدیم، پیزوالکتریک بدون سرب، سنتز و زینتر حالت جامد، کلسیناسیون.

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

پس از کشف خاصیت پیزوالکتریسیته عالی در ترکیبات خانواده PZT و بعد از آن در محلول جامد $[\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]$ و $[\text{PbTiO}_3]$ PMN-PT، تمام توجه مراکز علمی و صنعتی دنیا بر بهبود بیش‌ازپیش خواص پیزوالکتریسیته در خانواده‌های مختلف ترکیبات پایه‌سربی متمرکز شد [۱، ۲]. با آغاز قرن بیست و یکم، رویکرد جدیدی در توجه به ترکیبات پیزوالکتریک بدون سرب در سطح جهان آغاز شد. دلیل این مسأله نیز به توجه بیش از پیش جامعه جهانی به سمی بودن عنصر سرب و تلاش برای حذف آن از محصولات مختلف برمی‌گردد [۳، ۴]. مقاله Saito [۵] در سال ۲۰۰۴ در پیچه‌ای را به روی همگان گشود و توجه جهانی را بیش‌ازپیش به پتانسیل‌های نهفته در ترکیبات پیزوالکتریک بدون سرب سوق داد. از آن پس بود که حجم مقالات و پایان‌نامه‌ها در حوزهٔ سرامیک‌های پیزوالکتریک بدون سرب به سرعت رو به فزونی نهاد. تاکنون تحقیقات فراوانی برای بهبود ریزساختار و خواص پیزوالکتریک سرامیک KNN با فرمولاسیون پایه $\text{K}_{x-0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ انجام شده است؛ از روش‌های مختلف سنتز پودر (واکنش حالت جامد [۶، ۷]، سل-ژل [۸، ۹]، هیدروترمال [۱۰، ۱۱]، میکروویو [۱۲]، آلیاژسازی مکانیکی [۱۳، ۱۴] و ...) گرفته تا اضافه نمودن کمک‌زینترها $[\text{CuO}]$ [۱۵]، $[\text{ZnO}]$ [۱۶]، اکسید منگنز [۱۷] و ...)، دوپنت‌ها $[\text{SrTiO}_3]$ [۱۸]، $[\text{CaTiO}_3]$ [۱۹]، $[\text{LiNbO}_3]$ [۲۰]، $[\text{LiTaO}_3]$ [۲۱]، $[\text{LiSbO}_3]$ [۲۲] و ...) و تکنیک‌های مختلف زینتر (زینتر متداول [۲۳]، پرس گرم [۲۴]، SPS [۲۵] و زینتر میکروویو [۲۶]). مجموع این عوامل سبب شده تا بهبود قابل ملاحظه‌ای در ریزساختار و خواص پیزوالکتریک این خانواده به وجود آید. اما آنچه ما را بر آن داشت تا از بین این روش‌های مختلف، روش سنتز و زینتر متداول حالت جامد را انتخاب کنیم، سادگی این روش در عین بازدهی بالای آن و نیز قابلیت صنعتی شدن آن در مقایسه با سایر روش‌هایی هست که یا حجم پودر تولیدشده در آنها در هر نوبت از سنتز، مقدار نسبتاً اندکی است یا در بحث زینتر، به تجهیزات گران‌قیمتی احتیاج است. گرچه تاکنون پژوهش‌های گوناگونی در سنتز حالت جامد ترکیبات مختلف خانواده KNN انجام شده است اما در مبحث کلسیناسیون پودر، عموم مقالات بر سنتز کامل تک‌فاز پروسکایت KNN (یا در ترکیبات KNN لیتیم‌دار، بر تک‌فاز با حداکثر تترائگونالیته [۲۷]) تأکید دارد. در مقالات مختلف محدودهٔ دمایی $1000 \pm 850^\circ\text{C}$ برای سنتز ترکیبات مختلف خانواده KNN (با/بدون افزودنی) گزارش شده است،

اما واقعیت آن است که پودر سنتز شده در این محدوده‌های دمایی، عموماً از ذرات مکعبی شکل بزرگ (مثلاً در محدوده $1/5 - 0/5 \mu\text{m}$) تشکیل شده است و بنابراین در عمل نمی‌توان زینترپذیری خوبی از آن انتظار داشت حتی اگر پرس‌پذیری این پودر نسبت به پودرهای ریزدانه‌تر بهتر باشد. گزارش شده است که اگرچه دانسیتهٔ خام نمونه‌های پرس شده از پودرهای درشت‌دانهٔ مکعبی شکل حاوی مقداری عناصر قلیایی اضافه (مثلاً درصد اتمی ۱: $(\text{K}, \text{Na}): \text{Nb} = 1/0.2$) بالاتر از دانسیتهٔ خام نمونه‌های پرس شده از پودرهای ریزدانه‌تر KNN استوکیمتری (درصد اتمی ۱: $(\text{K}, \text{Na}): \text{Nb} = 1$) است، اما در نهایت دانسیتهٔ زینتر آنها کمتر خواهد بود [۲۸]. استفاده از دماهای کلسیناسیون بالاتر شاید در نگاه اول منطقی و حتی ضروری به نظر برسد (همان‌گونه که خود نویسنده نیز در ابتدا چنین برداشتی داشته است [۲۹])، چرا که خلوص و هموژنیته بسیار بالای پودرها در ساخت سرامیک‌های الکتریکی از شروط اولیهٔ دستیابی به خواص نهایی مطلوب می‌باشد [۳۰]. به همین دلیل است که دمای کلسیناسیون در بیشتر مقالات منتشر شده دربارهٔ سرامیک KNN (بدون افزودنی/کمک‌زینتر) که منبع تأمین عناصر قلیایی در آن، کربناتی‌ها بوده است معمولاً در محدودهٔ $900 - 800^\circ\text{C}$ بوده [۲۴، ۳۱-۳۵] و بر اساس دانش نویسنده، این دما حداکثر تا 700°C پایین آورده شده است [۳۶]. اگرچه عدم تشکیل کامل فاز مورد نظر، هموژنیته کمتر فاز سنتز شده و یا تشکیل فاز با درجهٔ بلورینگی کم، عموماً از معضلات استفاده از پودرهای سنتز شده در دماهای پایین بوده است اما در مقابل، استفاده از دماهای بالای کلسیناسیون برای سنتز پودر KNN (دماهای بالای 800°C) نیز سبب تشدید تبخیر عناصر قلیایی موجود در ترکیب شده و می‌تواند باعث تغییر استوکیمتری پودر سنتز شده شود [۳۷]. در اینجا یک بحث نباید مورد غفلت قرار گیرد و آن، فرآیندی است که قرار است بعد از سنتز بر روی پودر انجام شود. در واقع می‌بایست بدانیم که آیا هدف از سنتز پودر، صرفاً به دست آوردن یک پودر کاملاً خالص تک‌فاز از مخلوطی از مواد اولیه است یا اینکه فرآیند سنتز پودر، در راستای هدف بعدی است که همان ساخت قطعه‌ای است که خاصیت پیزوالکتریسیته خواهد داشت؟ در فرآیند ساخت و ارزیابی خواص یک قطعهٔ سرامیکی، ابتدا لازم است تا پودر حاوی فاز مورد نظر (چه به صورت تک‌فاز و چه به صورت مخلوطی از پیش‌ماده‌هایی که در نهایت فاز مورد نظر را تشکیل خواهند داد) زینتر شود. کلیهٔ خواص مورد انتظار از یک قطعهٔ سرامیکی (و بالطبع از یک پیزوسرامیک) از سرامیک زینتر شده اندازه‌گیری می‌شود.

خواص نمونه‌ها در سه بخش خواص پودری، خواص سرامیک زینترشده و خواص الکتریکی مورد ارزیابی قرار گرفته است که در ادامه تکنیک‌های انجام هر یک از آزمون‌ها و نیز دستگاه‌های مورد استفاده آمده است.

- دانسیته پودرها با استفاده از گاز هلیم و با کمک دستگاه پیکنومتری Micromeritics AccuPyc 1330 اندازه‌گیری شد. وزن هر پودر برای انجام آزمون در حدود پنج گرم بود.
- توزیع اندازه ذرات پودرها با استفاده از تکنیک تفرق لیزری با استفاده از دستگاه Microtrac S3500 و در محیط ایزوپروپانول انجام شد. نتایج ارائه‌شده بر اساس شبیه‌سازی ذرات بر اساس سطح آنها و ارتباط آن با اندازه ذرات است.
- سطح ویژه پودرها بر اساس تکنیک BET توسط دستگاه Belsorp Mini II ساخت کشور ژاپن اندازه‌گیری شد. قبل از اندازه‌گیری، پودرها به مدت دو ساعت در دمای 250°C و تحت خلأ گاززدایی شدند.
- آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA) پودرها با استفاده از دستگاه Netzsch مدل STA 409 C/CD ساخت کشور آلمان در محدوده دمای محیط تا 750°C با آهنگ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تحت جریان ثابتی از هوای سنتزی با آهنگ $100\text{cm}^3/\text{min}$ و در سه مرحله انجام شد: (۱) گرمایش از دمای محیط تا دمای 200°C ، (۲) نگهداری پودر به مدت سه ساعت در دمای 200°C و (۳) گرمایش از دمای 200°C تا دمای 750°C . هدف از نگهداری پودر در دمای 200°C ، حذف رطوبت جذب‌شده توسط پودرها و کم کردن نقش آن در میزان کاهش وزن اندازه‌گیری‌شده در مرحله سوم می‌باشد. نمودارهای ارائه‌شده در این نوشتار، صرفاً مرحله سوم حرارت‌دهی را نشان می‌دهند. منحنی TG بر اساس میزان کاهش وزن از آغاز مرحله سوم تا پایان آن ترسیم شده است. برای درک بهتر از وقایع حرارتی، مشتق منحنی TG با استفاده از نرم‌افزار OriginPro 2015 محاسبه و به‌عنوان منحنی DTG ترسیم شده است.
- نوع فاز(ها) و ساختار کریستالی پودرهای سنتز شده با استفاده از تکنیک پراش اشعه X و دستگاه PANalytical X'Pert PRO ساخت کشور هلند با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ در محدوده 90° – 10° 2θ و با فواصل 0.017° با زمان نگهداری ۱۰۰ ثانیه در هر نقطه انجام شد. در ترسیم چند منحنی پراش اشعه X در یک شکل، شدت (محور عمودی) هر طیف به صورت نرمال شده نمایش داده شده است؛ یعنی شدت هر نقطه به بیشینه شدت در آن طیف تقسیم و به صورت درصد بیان شده است. نمونه‌گیری از پودرهای کلسینه‌شده برای آزمون XRD قبل از انجام فرآیندهای آسیاب‌کاری نهایی صورت گرفته است تا شدت و پهنای پیک‌ها (به‌ویژه پیک‌های با شدت‌های کم که مرتبط با حضور احتمالی ناخالصی‌ها/ فازهای ثانویه هستند) تحت تأثیر فرآیند آسیاب‌کاری قرار نگیرد.

خواصی نظیر دانسیته، استحکام مکانیکی، ساختار کریستالی و نوع فازها در کنار اندازه‌گیری خواص الکتریکی نظیر ثابت دی‌الکتریک، ضریب بار پیزوالکتریسیته و نیز منحنی هیستریزس پلاریزاسیون بر حسب میدان الکتریکی، همگی برای اندازه‌گیری به وجود یک قطعهٔ بالک نیاز دارند. به همین خاطر، در واقع، این ویژگی‌های یک قطعهٔ سرامیکی زینترشده است که در نهایت معرف خواص شناخته‌شدهٔ یک مادهٔ پیزوالکتریک خواهد بود. در این پروژه با در نظر گرفتن مزیت استفاده از دمای کلسیناسیون پایین در کاهش احتمال تبخیر عناصر قلیایی ترکیب و نیز جلوگیری از رشد ذرات پودر سنتز شده و آگلومره شدن کمتر آنها (و در نتیجه کم شدن احتمال حضور آگلومره‌های درشت) در کنار کاهش هزینهٔ تولید ناشی از کاهش دمای کلسیناسیون، بررسی دماهای پایین‌تر کلسیناسیون پودر KNN (بدون افزودنی/کمک‌زینتر) مد نظر قرار گرفت و فرآیند زینتر و ارزیابی خواص الکتریکی پودر سنتز شده در دمای منتخب پایین با پودر سنتز شده در دمای بالا (در این پژوهش، 850°C) مقایسه شد.

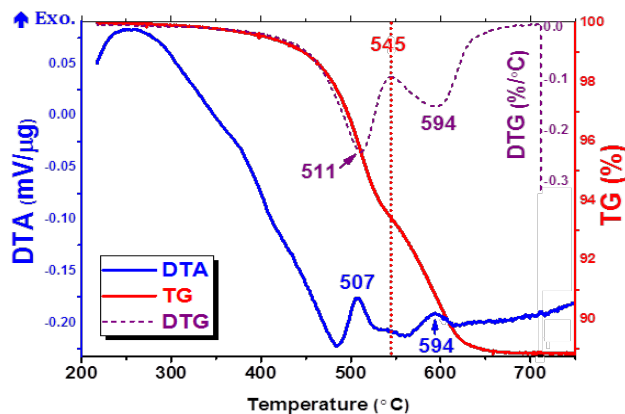
(۲) روش انجام آزمایش

مواد اولیه‌ای که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است، کربنات سدیم (Na_2CO_3) با خلوص حداقل ۹۹/۹۵٪، کربنات پتاسیم (K_2CO_3) با خلوص حداقل ۹۹٪ و پنتوکسید نایوبوم (Nb_2O_5) با خلوص ۹۹/۹٪ می‌باشد. فرمولاسیون پایه، نایوبات پتاسیم - سدیم استوکیومتری ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$) می‌باشد. مشخص است که در فرمولاسیون نهایی، خلوص مواد اولیه باید مد نظر قرار بگیرد؛ بدین معنی که به‌عنوان مثال برای توزین Nb_2O_5 با خلوص ۹۹/۹٪، در عمل لازم است تا مقدار مادهٔ مورد نیاز محاسبه‌شده بر اساس مواد اولیهٔ کاملاً خالص در فاکتور تصحیح [۱۰۰ ÷ ۹۹/۹] ضرب شود. در مورد خلوص K_2CO_3 نیز همان عدد حداقل (۹۹٪) مبنای قرار گرفته است. Na_2CO_3 نیز در عمل کاملاً خالص در نظر گرفته شد. پس از محاسبه وزن هر یک از مواد اولیه و لحاظ کردن تصحیح، وزن هر یک از مواد اولیه مورد اشاره در فوق برای یک بیج تقریباً ۳۵ گرمی (قبل از کلسیناسیون) برابر خواهد بود با: کربنات سدیم: ۴/۷۸۲ گرم، کربنات پتاسیم: ۶/۲۹۸ گرم و پنتوکسید نایوبوم: ۲۴/۰۰۷ گرم. وزن دقیق این بیج قبل از کلسیناسیون ۳۵/۰۸۷ گرم و درصد کاهش وزن تنوی آن ۱۱/۳۴٪ خواهد بود. در مقاله‌ای که قبلاً در این زمینه ارائه شده است [۳۸]، فاکتورهای مؤثر در فرآیند مخلوط‌سازی مواد اولیه و نیز فرآیند کلسیناسیون پودرها و زینتر نمونه‌های سرامیکی در کشور ایران به خوبی توضیح داده شده است.

قطبی کردن نمونه درون روغن سیلیکون (WACKER®) (AK 100) ساخت آلمان انجام شد. ضریب d_{33} یک روز بعد از قطبی کردن اندازه‌گیری شد. • منحنی‌های هیستریزس پلاریزاسیون برحسب میدان الکتریکی که مشخصه منحصربه‌فرد یک ماده فروالکتریک می‌باشد، در دمای محیط وبا استفاده از دستگاه aixACCT مدل TF 2000 ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری شد. حداکثر میدان‌های الکتریکی اعمالی به نمونه‌ها در محدوده 4-6 kV/mm (بسته به توانایی نمونه در تحمل ولتاژ و میدان شکست آن) بود. فرکانس اندازه‌گیری نیز در محدوده 1-100 Hz متغیر بود.

۳ نتایج و بحث

آنالیز حرارتی همزمان STA از مخلوط پیش‌ماده‌های تشکیل‌دهنده فاز KNN (که از این پس، پودر HOM خوانده می‌شود) در شکل ۱ آمده است. با استفاده از اطلاعات منحنی TG، درصد کاهش وزن این پودر در بازه‌های دمایی 545°C - 200°C ، 750°C - 545°C و 750°C - 200°C به ترتیب برابر 6/57، 4/59 و 11/16٪ می‌باشد. چنانچه میزان کاهش وزن پودر HOM در مرحله دوم آزمون آنالیز حرارتی (نگهداری به مدت سه ساعت در دمای 200°C) نیز در نظر گرفته شود، درصد کاهش وزن کلی این پودر از دمای 200°C تا دمای 750°C برابر 11/33٪ خواهد شد که این عدد عملاً همان درصد کاهش وزن تئوری مخلوط پودر KNN بعد از کلسیناسیون است. این مسأله نشان می‌دهد که میزان هر یک از مواد اولیه تشکیل‌دهنده پودر HOM بسیار به مقدار استوکیومتری آنها نزدیک است که بیان‌کننده آن است که عملیات توزین مواد اولیه و مخلوط کردن آنها و نیز خشک کردن دوغاب حاصل با دقت خوبی انجام شده و خطاهای انسانی زیادی وجود نداشته است.



شکل ۱) آنالیز حرارتی STA از مخلوط پیش‌ماده‌ها (پودرهای اولیه) تشکیل‌دهنده فاز KNN (پودر معروف به پودر HOM) از دمای 200°C تا دمای 750°C با آهنگ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

• برای اندازه‌گیری دانسیتهٔ سرامیک‌های زینترشده، نمونه‌ها ابتدا به مدت دو ساعت در آب مقطر جوشانده و سپس به مدت یک شبانه‌روز داخل آب و در دمای محیط نگهداری شدند. دانسیتهٔ بالک نمونه‌های زینترشده با استفاده از روش ارشمیدس و بر مبنای اندازه‌گیری سه وزن غوطه‌وری، اشباع و خشک و با اقتباس از استاندارد ASTM C373 در دمای محیط در آب مقطر با دانسیتهٔ 997 g/cm^3 ~ اندازه‌گیری شد. دانسیتهٔ تئوری سرامیک KNN برابر 451 g/cm^3 می‌باشد [۱]. در مواردی که دانسیته با درصد بیان شده است، منظور دانسیتهٔ نسبی می‌باشد که از تقسیم دانسیتهٔ بالک قطعه بر دانسیتهٔ تئوری سرامیک KNN به دست آمده است. اعداد دانسیتهٔ گزارش شده بر مبنای میانگین اندازه‌گیری از حداقل سه نمونهٔ سنتز و زینترشده در شرایط یکسان بوده است. • برای بررسی ریزساختار سرامیک‌های زینترشده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cambridge Stereoscan 360 در ولتاژ 20 kV مجهز به آشکارساز الکترون‌های ثانویه (SE) استفاده شد. برای این منظور، سطح نمونه‌های زینترشده بدون انجام عملیات خاصی صرفاً توسط لایهٔ نازکی از طلا پوشش داده شد. • برای بررسی ساختار کریستالی و نوع فازهای تشکیل شده در نمونه‌های سرامیکی زینترشده از پودرهای دما-بالا و دما-پایین، سرامیک‌های زینترشده ابتدا توسط هاون عقیق خرد شدند و به صورت پودری کاملاً ریزدانه درآمدند. از 45 g ~ از این پودر برای انجام آزمون در تمام نمونه‌ها استفاده شد. با توجه به اینکه، بر اساس اطلاعات نویسنده، تاکنون کارت اشعهٔ X برای فاز $\text{K}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{NbO}_3$ ارائه نشده است، از کارت JCPDS 32-0822 (یا 0946-71) و یا (2171-71) برای شناسایی فاز KNN استفاده شد. فازهای ثانویهٔ محتمل در این سیستم نیز با استفاده از نرم‌افزار X'pert HighScore Plus - version 2.2b شناسایی شدند. • خواص الکتریکی ارائه‌شده در این مقاله شامل اندازه‌گیری ضریب بار پیزوالکتریسیته (d_{33}) و منحنی هیستریزس پلاریزاسیون بر حسب میدان الکتریکی (P-E hysteresis loop) می‌باشد. برای اندازه‌گیری هر یک از این خواص، لازم است تا ابتدا نمونه‌ها الکتروگذاری شوند. برای الکتروگذاری نیز نمونه می‌بایست دارای سطوحی کاملاً صاف و موازی باشد. به همین منظور، لازم است تا سطح نمونه‌ها قبل از هر کاری صیقلی و موازی شود. • ضریب d_{33} با استفاده از دستگاه piezometer d_{33} مدل PM 100 ساخت شرکت Piezotest انگلستان و در فرکانس 60 Hz اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری d_{33} لازم است تا نمونه ابتدا قطبی شود. فرآیند قطبی کردن در میدان 1 kV/mm و به مدت 15 دقیقه در دمای 120°C انجام شد.

بنابراین با تغییر پارامترهای موجود در فرآیند سنتز حالت جامد KNN، به نحوی که پدیده نفوذ تقویت شود، می توان شدت (عمق) این پیک را کاهش داد و در نهایت آن را حذف نمود. از جمله این پارامترها، می توان به کاهش فاصله نفوذ (از طریق کاهش اندازه ذرات یا از طریق آسیاب کاری مجدد پودر کلسینه شده) یا افزایش زمان واکنش (از طریق کاهش آهنگ حرارت دهی و یا انجام فرآیند کلسیناسیون مجدد) اشاره نمود.

سازوکار تشکیل فاز KNN از پیش ماده های Na_xCO_3 ، K_xCO_3 و Nb_2O_5 در دمای 600°C به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است. تجزیه کرنات های سدیم و پتاسیم، که عملاً از دماهای خیلی پایین تر آغاز شده است، سبب می شود قلبایی های لازم برای واکنش با Nb_2O_5 در اختیار سیستم قرار گیرد. اولین لایه واکنشی که بر روی سطح ذرات Nb_2O_5 تشکیل می شود، فاز میانی $(\text{K}_x\text{Na})_y\text{Nb}_z\text{O}_{11}$ است. استوکیومتری K/Na در این فاز مشخص نیست اما این فاز در ابتدای تشکیل خود، احتمالاً غنی از Na خواهد بود؛ زیرا ثابت نرخ واکنش در سیستم $\text{Na}_x\text{CO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ چندین برابر بیشتر از ثابت نرخ واکنش در سیستم $\text{K}_x\text{CO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ است [۴۲]. اما در ادامه و با بالا رفتن دما یا افزایش زمان حرارت دهی، پتاسیم های بیشتری نیز درون فاز میانی نفوذ می کنند.

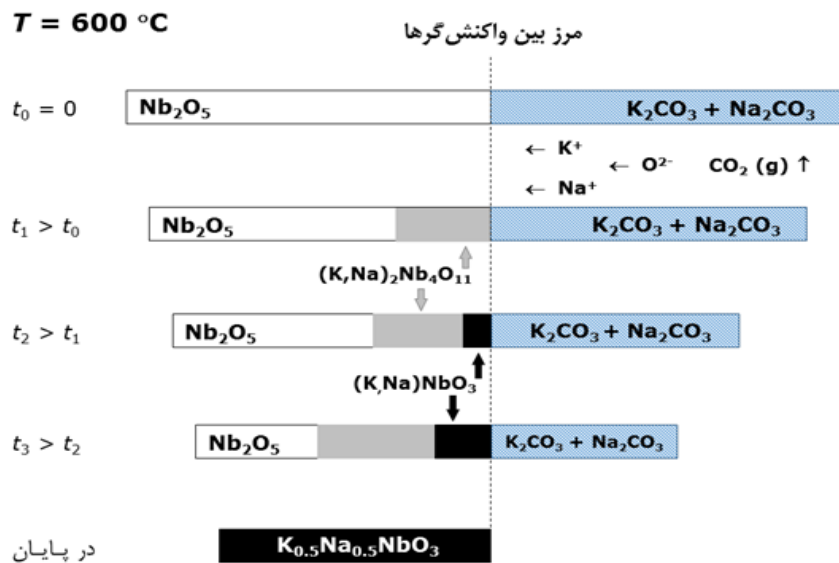
با پیشرفت واکنش، فاز $(\text{K}_x\text{Na})\text{NbO}_3$ یا همان فاز KNN بر روی سطح فاز میانی تشکیل می شود. با توجه به اینکه نسبت $\text{Nb} : (\text{K}_x\text{Na})$ در فاز میانی ۲ : ۱ و در فاز KNN برابر ۱ : ۱ است، بنابراین برای تبدیل فاز میانی به KNN به میزان بیشتری K^+ و Na^+ احتیاج است. این کاتیون ها از تجزیه بیشتر کرنات های قلبایی تأمین می شوند. هرچه واکنش بیشتر به پیش می رود، فرآیند تشکیل فاز میانی و تبدیل آن به فاز KNN دشوارتر می شود. دلیل این مسأله به این برمی گردد که ذرات K^+ و Na^+ برای رسیدن به فاز میانی $(\text{K}_x\text{Na})_y\text{Nb}_z\text{O}_{11}$ باید از لایه های KNN جدیداً تشکیل شده و یا برای رسیدن به عمق ذره Nb_2O_5 همچنان واکنش نکرده (اصطلاحاً مغز ذره Nb_2O_5)، هم از لایه KNN و هم از لایه میانی عبور کنند و همین امر تشکیل کامل فاز KNN را در زمان های کم حرارت دهی، با دشواری مواجه می سازد. در نهایت و با افزایش زمان عملیات حرارتی، سیستم به تعادل رسیده و تمام ذرات Nb_2O_5 به ذرات KNN تبدیل می شوند و عملاً کرنات باقی مانده ای نیز وجود نخواهد داشت.

با در نظر گرفتن جمیع این عوامل است که در سنتز فاز KNN همواره توصیه می شود که پودر پس از کلسیناسیون اولیه، آسیاب کاری و مجدداً کلسینه شود (به عنوان مثال مرجع [۴۷] را ببینید) تا پودر KNN حاصل هموزنیته بالایی داشته باشد.

منحنی کاهش وزن Na_xCO_3 و K_xCO_3 از دمای محیط تا دمای 800°C توسط Malič و همکاران [۳۹] مورد بررسی قرار گرفت. آنها نشان دادند که کرنات های سدیم و پتاسیم به تنهایی تا دماهای به ترتیب 770°C ~ و 800°C تجزیه نخواهند شد. در دیگرام دو جزئی این دو ماده نیز، در نسبت مولی ۴۱ : ۵۹ = Na_xCO_3 : K_xCO_3 ، یک یوتکتیک در دمای 710°C وجود دارد [۴۰]. اما مشاهده می شود که این دو کرناتی وقتی در مجاورت پنتوکسید نایوبوم قرار می گیرند، نه تنها در حضور یکدیگر ذوب نمی شوند بلکه پس از تجزیه در دماهایی به مراتب پایین تر از دمای تجزیه جداگانه هر یک از آنها (858°C برای کرنات سدیم و 898°C برای کرنات پتاسیم [۴۱])، به نفوذ درون ساختار Nb_2O_5 در نهایت فاز KNN را تشکیل می دهند [۴۲].

واقعیت آن است که در سنتز پودر KNN در محدوده دمایی $400-600^\circ\text{C}$ تحولات زیادی رخ می دهد که از جمله می توان به تجزیه کرنات های سدیم و پتاسیم، واکنش آنها با Nb_2O_5 ، تشکیل فاز میانی $(\text{K}_x\text{Na})_y\text{Nb}_z\text{O}_{11}$ و در نهایت تبدیل این فاز میانی به فاز $\text{K}_{x_1}\text{Na}_{x_2}\text{NbO}_3$ اشاره نمود [۴۲]. واکنش های مربوط به تجزیه کرناتی ها در حالت کلی عموماً واکنش هایی گرماگیر و تشکیل فازهای جدید عموماً واکنش هایی گرمازا هستند. واکنش های حالت جامد نیز می توانند گرماگیر یا گرمازا باشند [۴۳، ۴۴]. بنابراین تفکیک این نوع واکنش ها در منحنی آنالیز حرارتی KNN نه تنها دشوار است، بلکه اساساً در سیستم KNN مقدور نیست، زیرا در این محدوده دمایی هر چهار تحول ذکر شده فوق می توانند هم زمان اتفاق بیفتند.

Jenko [۴۵] به آنالیز گاز خارج شده از مخلوط پودرهای تشکیل دهنده KNN (پودر HOM) پرداخت و دریافت که خروج گاز CO_2 عملاً از دماهای بالاتر از 310°C به خوبی قابل ردیابی است و در محدوده دمای 500°C ~ میزان تولید این گاز در پودر به حداکثر مقدار خود می رسد. این محدوده دمایی منطبق با پیک های اصلی منحنی های DTA (دمای 507°C) و DTG (دمای 511°C) در شکل ۱ است. پیک گرمای بعدی در منحنی DTA شکل ۱ در دمای 600.594°C رخ می دهد. این پیک را می توان نمادی از اتمام فرآیند تجزیه کرناتی های پودر HOM و کامل شدن فرآیند سنتز فاز KNN دانست. مقایسه پیک 511°C با پیک 594°C در منحنی DTG شکل ۱ نشان می دهد که پیک دمایی دوم عمق کمتری نسبت به پیک دمایی اول دارد. همچنین این پیک نسبت به پیک اول پهن تر است. Buscaglia و همکاران [۴۶] در بررسی فرآیند سنتز حالت جامد پودر BaTiO_3 گزارش کرده اند که عمق کمتر و پهنای بیشتر یک پیک می تواند نشانه وابستگی بیشتر واکنش مرتبط با آن به پدیده نفوذ (دیفیوژن) باشد.



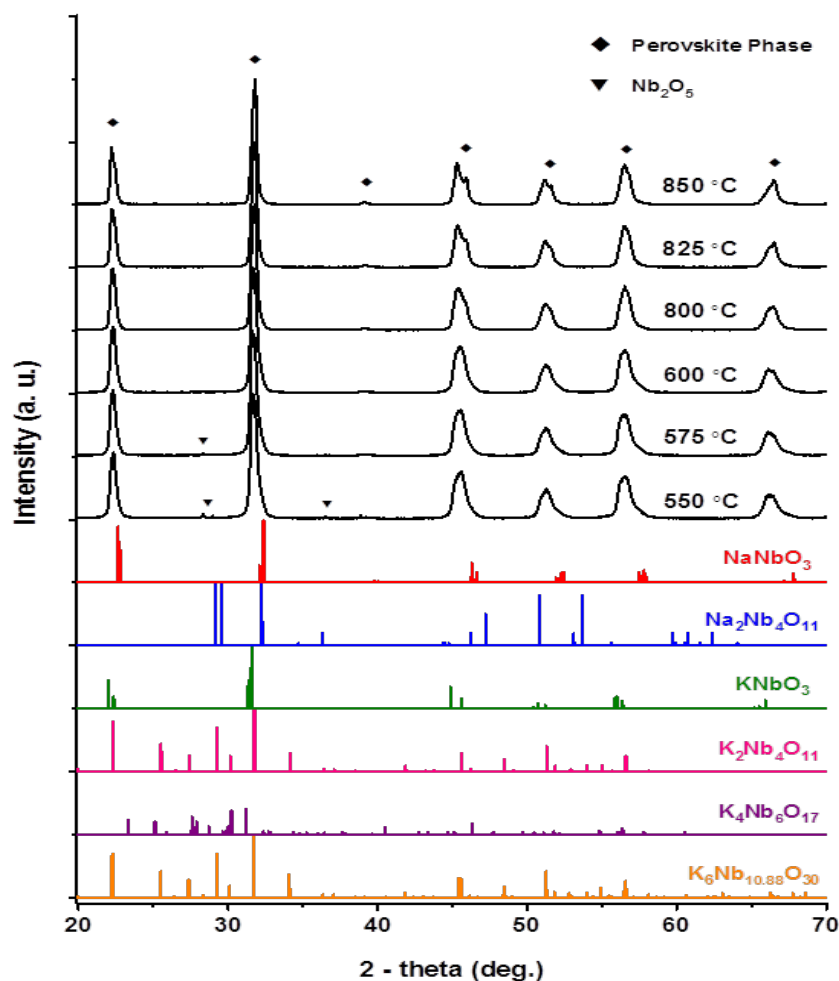
شکل ۲) سازوکار تشکیل فاز KNN از پیش‌ماده‌های K_2CO_3 ، Na_2CO_3 و Nb_2O_5 برگرفته از مرجع [۴۲].

با افزایش بیشتر دما تا 850°C تنها تغییری که در پیک‌های XRD ایجاد می‌شود، کم‌شدن پهنای آن‌هاست. این مسأله به‌ویژه در پیک موجود در $2\theta = 44-47^\circ$ به خوبی دیده می‌شود که با افزایش دمای کلسیناسیون، عملاً به دو پیک شکافته شده است که دلیل آن را می‌توان با بزرگ‌تر بودن اندازه کریستالیت‌های پودر کلسینه‌شده در دمای بالاتر مرتبط دانست. نکته‌ای که از بررسی الگوهای پراش استاندارد فازهای میانی/ ثانویه محتمل در سیستم KNN می‌توان دریافت آنست که بعضی از آنها ساختارهایی شبیه به هم دارند (مثلاً الگوهای $\text{K}_p\text{Nb}_{10.88}\text{O}_p$ و $\text{K}_p\text{Nb}_p\text{O}_{11}$ خیلی شبیه یکدیگرند) یا اینکه پیک/پیک‌های اصلی در بیشتر آنها با پیک‌های اصلی فاز KNN در $2\theta = 22-23^\circ$ و $2\theta = 31-33^\circ$ هم‌پوشانی دارد. بنابراین، تشخیص این فازها در مواردی عملاً غیرممکن است. با استفاده از نتایج آنالیز حرارتی از مخلوط پیش‌ماده‌های پودر KNN (پودر HOM) و پراش اشعه X پودرهای کلسینه‌شده در دماهای مختلف، دمای 550°C به‌عنوان دمای پیشنهادی برای کلسیناسیون دما-پایین پودر KNN انتخاب شد. البته دلایل دیگری نیز در انتخاب این دما مؤثر بوده است که در مرجع [۵۰] به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته است. ۵۰ گرم پودر HOM از همان ابتدا به دو قسمت تقسیم شد و برای کلسیناسیون در دماهای بالا و پایین مورد استفاده قرار گرفت. در سنتز دما-پایین، فرآیند کلسیناسیون به مدت شش ساعت در دمای 550°C با آهنگ گرمایش $2^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد و سپس پودرها با شرایطی که برای آسیاب‌کاری اولیه جهت مخلوط‌کردن مواد اولیه KNN استفاده شده بود، آسیاب‌کاری شد و مجدداً در همین دما کلسینه شد.

مخلوط پیش‌ماده‌های فاز KNN (پودر HOM) در دماهای مختلف در بازه دمایی $450-850^\circ\text{C}$ به مدت شش ساعت کلسینه شد و از پودرهای حاصل، آزمون XRD به عمل آمد. طیف‌های پراش اشعه X در بعضی دماهای منتخب در شکل ۳ نمایش داده شده است. با توجه به اینکه در سیستم‌های دو جزئی $\text{Nb}_p\text{O}_5-\text{K}_p\text{CO}_3$ و $\text{Nb}_p\text{O}_5-\text{Na}_p\text{CO}_3$ امکان تشکیل فازهای میانی/ثانویه مختلفی وجود دارد [۴۲، ۴۸]، الگوی پراش استاندارد فازهای محتمل موجود در سیستم $\text{Na}_p\text{CO}_3-\text{Nb}_p\text{O}_5-\text{K}_p\text{CO}_3$ نیز در شکل ۳ آمده است. به‌علاوه الگوی پراش استاندارد دو فاز انتهایی سیستم، یعنی KNbO_3 و NaNbO_3 نیز در همین شکل ۳ گنجانده شده است. این فازها و شماره کارت بین‌المللی JCPDS آنها [۴۹] عبارتند از:

JCPDS card no.	
1856 - 087 - 01	• K6Nb10.88O30
0977 - 076 - 01	• K4Nb6O17
1059 - 031	• K2Nb4O11
0060 - 044	• Na2Nb4O11
0822 - 032	• KNbO3
0606 - 082 - 01	• NaNbO3

چنانچه مشاهده می‌شود هنوز مقداری Nb_pO_5 واکنش‌نکرده در پودر کلسینه‌شده در دمای 550°C وجود دارد. شدت پیک Nb_pO_5 در دماهای کلسیناسیون قبلی (که البته در اینجا آورده نشده است)، خیلی بیشتر است. عملاً با افزایش دما تا 600°C ، و با دقت XRD، مواد اولیه واکنش‌نکرده‌ای در ماده باقی نمانده است و کلیه پیک‌های موجود در پودر کلسینه‌شده در دمای 600°C را می‌توان مرتبط با ساختار پروسکایت KNN دانست.



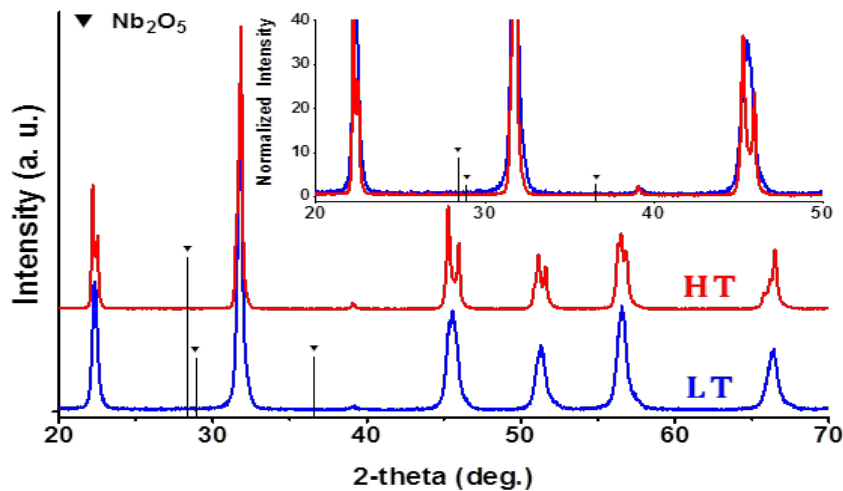
شکل ۳) الگوی پراش اشعه X پودر مخلوط پیش‌ماده‌های KNN (پودر HOM) تهیه‌شده و کلسینه‌شده در ایران به مدت شش ساعت در دماهای مختلف به همراه الگوهای پراش استاندارد فازهای اصلی/امیانی/ثانویه محتمل در سیستم‌های دو جزئی $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_x\text{CO}_3$ و $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_x\text{CO}_3$.

جدول ۱) جدول ۱. خواص فیزیکی و شرایط آماده‌سازی/سنتز پودرهای LT، HOM و HT در ایران.

نام پودر	خلاصه نام پودر	شرایط آماده‌سازی	دانشیت پودر (g/cm ³)	توزیع اندازه ذرات (μm)			سطح ویژه (m ² /g)
				d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	
HOM		مخلوط هموزن‌شده مواد اولیه تشکیل‌دهنده KNN	۳٫۸۳	۰٫۳۰	۰٫۶۵	۳٫۱۰	۳٫۰
LT		پودر KNN دما-پایین: دو بار کلسیناسیون به مدت شش ساعت در دمای ۵۵۰°C و آسیاب‌کاری*	۴٫۴۱	۰٫۱۸	۰٫۳۶	۰٫۹۰	۱۴٫۰
HT		پودر KNN دما-بالا: دو بار کلسیناسیون به مدت شش ساعت در دمای ۸۵۰°C و آسیاب‌کاری*	۴٫۵۰	۰٫۲۲	۰٫۴۶	۱٫۹۳	۶٫۷

* شش ساعت کلسیناسیون در دمای مورد نظر + آسیاب‌کاری اولیه + شش ساعت کلسیناسیون مجدد در دمای مورد نظر + آسیاب‌کاری تهای.

در مجموع با مقایسه الگوهای پراش اشعه X پودرهای LT و HT مشاهده می‌شود هیچ فاز اضافی با دقت XRD در این دو الگو وجود ندارد و تمام پیک‌های موجود در هر دوی این الگوها را می‌توان به فاز KNN مرتبط دانست. پودرهای KNN سنتز شده در دمای بالا (پودر HT) و دمای پایین (پودر LT) که مشخصات فیزیکی آنها در جدول ۱ آمده است، برای شکل دهی و زینتر مورد استفاده قرار گرفتند. تصویر SEM/SE از نمونه‌های پرس شده و آماده زینتر از پودرهای LT و HT در شکل ۵ آمده است. گرچه به دلیل ریزدانه‌تر بودن پودرهای دما-پایین، فشردگی این پودرها در مقایسه با پودرهای دما-بالا بیشتر به چشم می‌خورد، اما دانسیته خام نمونه‌های پرس شده از پودر دما-بالا در حدود ۳-۵٪ بیشتر از دانسیته خام نمونه‌های پرس شده از پودر دما-پایین بوده است.

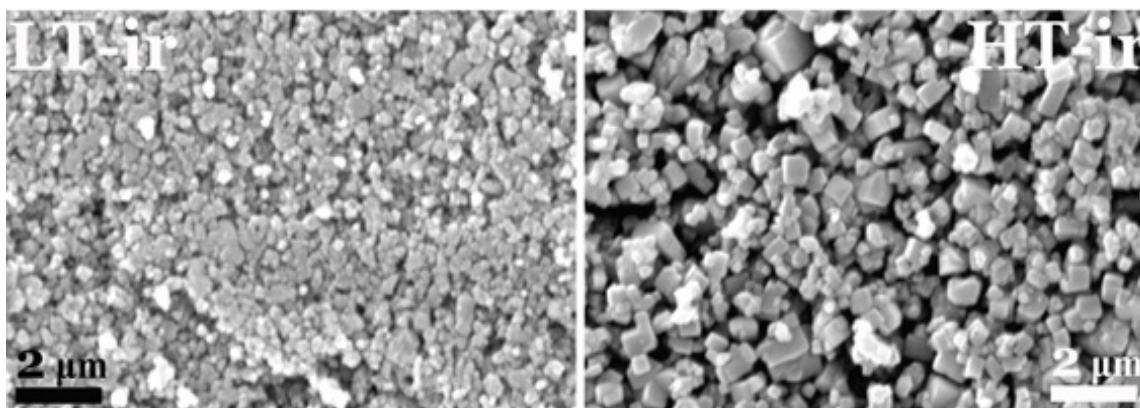


شکل ۴) الگوهای پراش اشعه X پودرهای KNN دو بار کلسینه شده در دماهای 550°C (پودر LT) و 850°C (پودر HT). شکل داخلی، الگوهای پراش نرمال شده پودرهای LT و HT را در یک محدوده زوایای کوچک‌تر، ترسیم شده از یک مبدأ و با حداکثر شدت‌های نسبی نرمال شده ۴۰٪ نشان می‌دهد. پیک‌های اصلی فاز Nb_2O_5 اورتورومبیک نیز در هر دو شکل با نسبت‌های متناسب مشخص شده است.

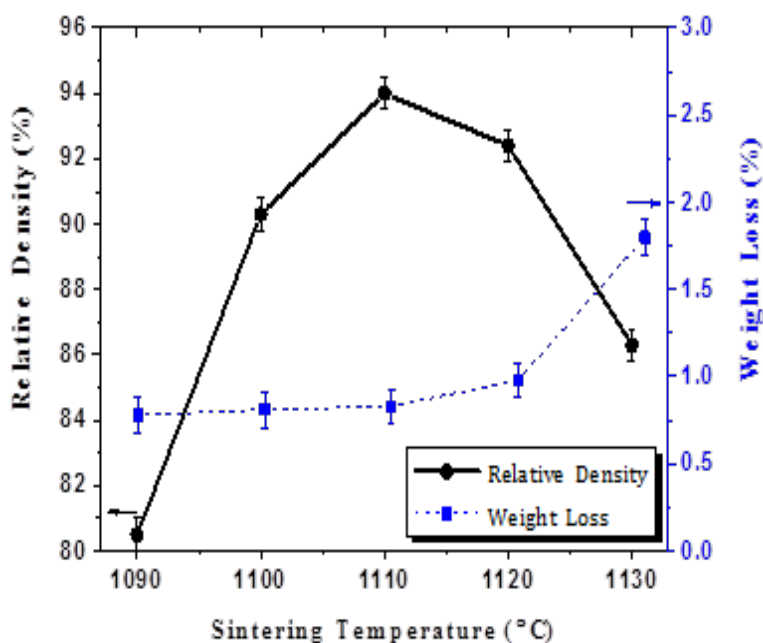
پودر دما-بالا یک پودر متعارف با رژیم حرارتی شناخته شده‌ای برای زینتر می‌باشد. گزارش‌های زیادی وجود دارد که زمان زینتر دو ساعت، اتمسفر کوره و حتی اتمسفر اکسیدی و آهنگ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ را به‌عنوان پارامترهای مطلوبی برای زینتر پودر KNN کلسینه شده در محدوده دماهای 750°C – 950°C معرفی می‌کند [۲۳، ۴۷، ۵۱–۵۴]. دمای زینتر پودر دما-بالا نیز در محدوده 1080°C – 1120°C گزارش شده است [۳۱، ۵۵]، اما در عمل و برای یک پودر مشخص، محدوده دمای بهینه زینتر پودر KNN بیشتر از تنها چند درجه نیست [۵۶]. با توجه به اینکه در پژوهش‌های قبلی، دمای زینتر بهینه برای پودر دما-بالا در محدوده 1110°C – 1120°C به دست آمده بود [۵۷]، در اینجا نیز برای پودر HT همین محدوده دمایی و سایر پارامترهای زینتر اشاره شده در فوق مورد استفاده قرار گرفت.

پودر کلسینه شده مجدداً با شرایط مشابهی آسیاب شد. در ادامه این نوشتار از این پودر با عنوان پودر LT نام برده می‌شود. برای سنتز دما-بالا نیز قسمت دیگر پودر HOM در شرایطی کاملاً مشابه با پودر دما-پایین و البته در دمای 850°C مطابق رژیم حرارتی که قبلاً مورد اشاره قرار گرفت، کلسینه و آسیاب شد. این پودر نیز با نام اختصاری HT در این نوشتار آمده است. خواص فیزیکی پودرهای LT و HT در جدول ۱ آمده است. شکل ۴ الگوهای پراش اشعه X پودرهای KNN دوبار کلسینه شده در دماهای پایین و بالا (پودرهای LT و HT) را نشان می‌دهد. در داخل شکل ۴، همین الگوهای پراش با ترسیم از یک مبدأ و در یک محدوده کوچکتر ($2\theta = 20^{\circ}$ – 50°) و شدت‌های نسبی نرمال شده صفر تا ۴۰٪ نمایش داده شده‌اند. سه پیک اصلی فاز Nb_2O_5 اورتورومبیک نیز در این شکل با شدت‌هایی متناسب نشانه گذاری شده‌اند.

با دقت در الگوهای پراش اشعه X شکل ۴ مشاهده می‌شود که با دقت تکنیک XRD، پیک هیچ‌یک از مواد اولیه K_2CO_3 ، Na_2CO_3 و مخصوصاً Nb_2O_5 در این الگوها و به‌ویژه در الگوی پراش پودر LT وجود ندارد. در تشابه با شکل ۳، با افزایش دمای کلسیناسیون از 550°C به 850°C ، کلیه پیک‌ها (مثلاً پیک‌های موجود در محدوده $2\theta = 44^{\circ}$ – 47°) شکافته شده‌اند که این امر می‌تواند ناشی از افزایش اندازه کریستالیت‌های پودر HT در مقایسه با پودر LT باشد زیرا این پودر در دماهای بالاتری کلسینه شده است و انتظار داریم که دارای اندازه ذرات بزرگ‌تری نیز باشد. شکل داخلی ۴ نیز نشان می‌دهد که پایه‌های پیک‌ها در پودر LT نسبت به HT پهن‌تر است. در تشابه با بحث شکاف پیک‌ها، به نظر می‌رسد این مسأله نیز به‌خاطر کوچک‌تر بودن اندازه کریستالیت‌ها در پودر LT باشد.



شکل ۵) تصویر SEM/SE از سطح نمونه‌های پرس شده تحت فشار تک محوره 70 MPa قبل از زینتر در بزرگ‌نمایی $\times 10000$ از پودرهای سنتز شده در دمای پایین (پودر LT) و دمای بالا (پودر HT).



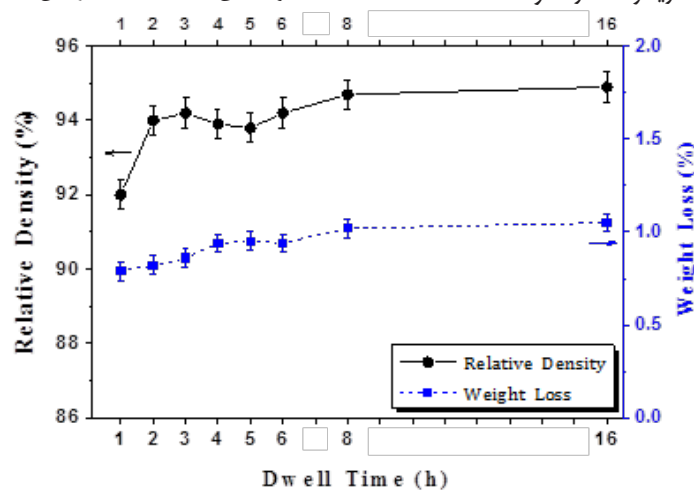
شکل ۶) نمودار دانسیته نسبی و درصد کاهش وزن سرامیک‌های زینتر شده از پودر LT در زمان نگهداری ثابت دو ساعت در دماهای مختلف زینتر در بازه $1090-1130^\circ\text{C}$ با آهنگ گرمایش $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

نگهداری دو ساعت نیز یک انتخاب مناسب به نظر می‌رسد. منحنی دانسیته سرامیک‌ها بر حسب دمای زینتر در شکل ۶ آمده است. حداکثر دانسیته در دمای 1110°C و برابر 94.0% به دست آمد. بنابراین دمای 1110°C دمای بهینه زینتر پودر LT می‌باشد. این یک نتیجه فوق‌العاده هست؛ زیرا پودر استفاده شده در این نمونه، نه پودر متعارف سنتز شده در دماهای بالا بلکه پودر LT است که در 300°C پایین‌تر از دمای کلسیناسیون پودر HT کلسینه شده و در شرایط زینتر مشابه، به دانسیته‌ای برابر با آن رسیده است. زمان‌های یک، دو، سه، چهار، پنج، شش، هشت و ۱۶ ساعت به‌عنوان زمان‌های زینتر پودر LT در دمای 1110°C در نظر گرفته شد.

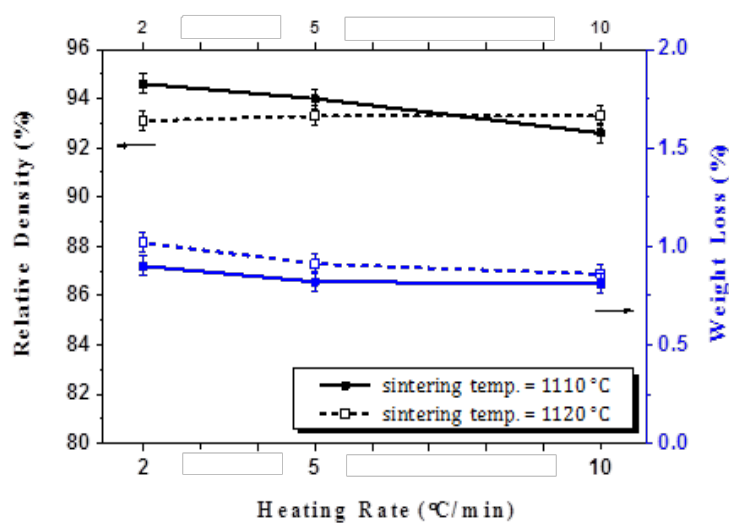
در دمای زینتر 1110°C ، میانگین دانسیته نمونه‌های زینتر شده از پودر HT برابر 94.0% دانسیته تئوری می‌باشد. با توجه به اینکه این عدد حداکثر دانسیته‌ای بوده که ما تاکنون در زینتر تک مرحله‌ای سرامیک KNN به دست آورده‌ایم [۵۸]، در اینجا به همین مقدار دانسیته بسنده کردیم. می‌توان گفت که از بین سه فاکتور دما، زمان و آهنگ گرمایش، مهم‌ترین فاکتور همان دمای زینتر می‌باشد؛ به‌ویژه اینکه می‌دانیم ترکیبات خانواده نایوبات‌های قلیایی به شدت به دمای زینتر وابسته هستند و انحراف اندک از دمای بهینه زینتر سبب می‌شود نمونه زینتر شده به خواص مورد انتظار نرسد. به همین منظور بازه‌های دمایی 10°C با شروع از دمای 1090°C و تا دمای 1130°C برای زینتر پودر LT در نظر گرفته شد. انتخاب زمان

آهنگ‌های گرمایش $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در منحنی زینتر پودر LT مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمون، دو دما برای زینتر در نظر گرفته شد: یکی دمای بهینه 1110°C و دیگری دمای 1120°C . زمان زینتر نیز ثابت و برابر دو ساعت در نظر گرفته شد. نمودار دانسیته نسبی و درصد کاهش وزن نمونه‌ها در آهنگ‌های گرمایش متفاوت در دو دمای زینتر 1110°C و 1120°C در شکل ۸ آمده است. مشاهده می‌شود حداکثر دانسیته به دست آمده در آهنگ گرمایش $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در دمای زینتر 1110°C می‌باشد که برابر $94/6\%$ است. دانسیته نمونه زینتر شده با آهنگ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در همین دما نیز برابر $94/0\%$ می‌باشد. گرچه دانسیته نمونه زینتر شده با آهنگ گرمایش $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ کمی بالاتر از دانسیته نمونه زینتر شده با آهنگ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ می‌باشد، اما استفاده از آهنگ کم $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ سبب می‌شود مدت زمان فرآیند زینتر تا حدود سه برابر افزایش یابد و همین مسأله سبب افزایش تبخیر عناصر قلیایی خواهد شد.

شکل ۷ منحنی دانسیته نسبی و درصد کاهش وزن نمونه‌ها در دمای 1110°C و در زمان‌های مختلف نگهداری را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود دانسیته نسبی نمونه یک ساعت زینتر شده ($92/0\%$) به طور معناداری کمتر از سایر نمونه‌ها است؛ اما با افزایش زمان زینتر تا شش ساعت، شاهد تفاوت معناداری در مقدار دانسیته نسبی نمونه‌ها نیستیم و تمام اعداد دانسیته حول عدد $94 \pm 0/2\%$ تغییر می‌کند. میزان کاهش وزن نمونه‌ها با افزایش زمان زینتر از یک به شش ساعت، از $0/79\%$ به $0/94\%$ افزایش یافته است. با افزایش بیشتر زمان زینتر به هشت و ۱۶ ساعت، دانسیته نسبی نمونه‌ها به میزان $0/7-0/9\%$ افزایش می‌یابد و حداکثر به $94/9\%$ می‌رسد. درصد کاهش وزن نمونه‌ها نیز به ترتیب به $1/05$ و $1/02$ افزایش می‌یابد. مشاهده می‌شود میزان تفاوت کاهش وزن نمونه 16 ساعت زینتر شده با نمونه دو ساعت زینتر شده در حدود $0/25\%$ است.



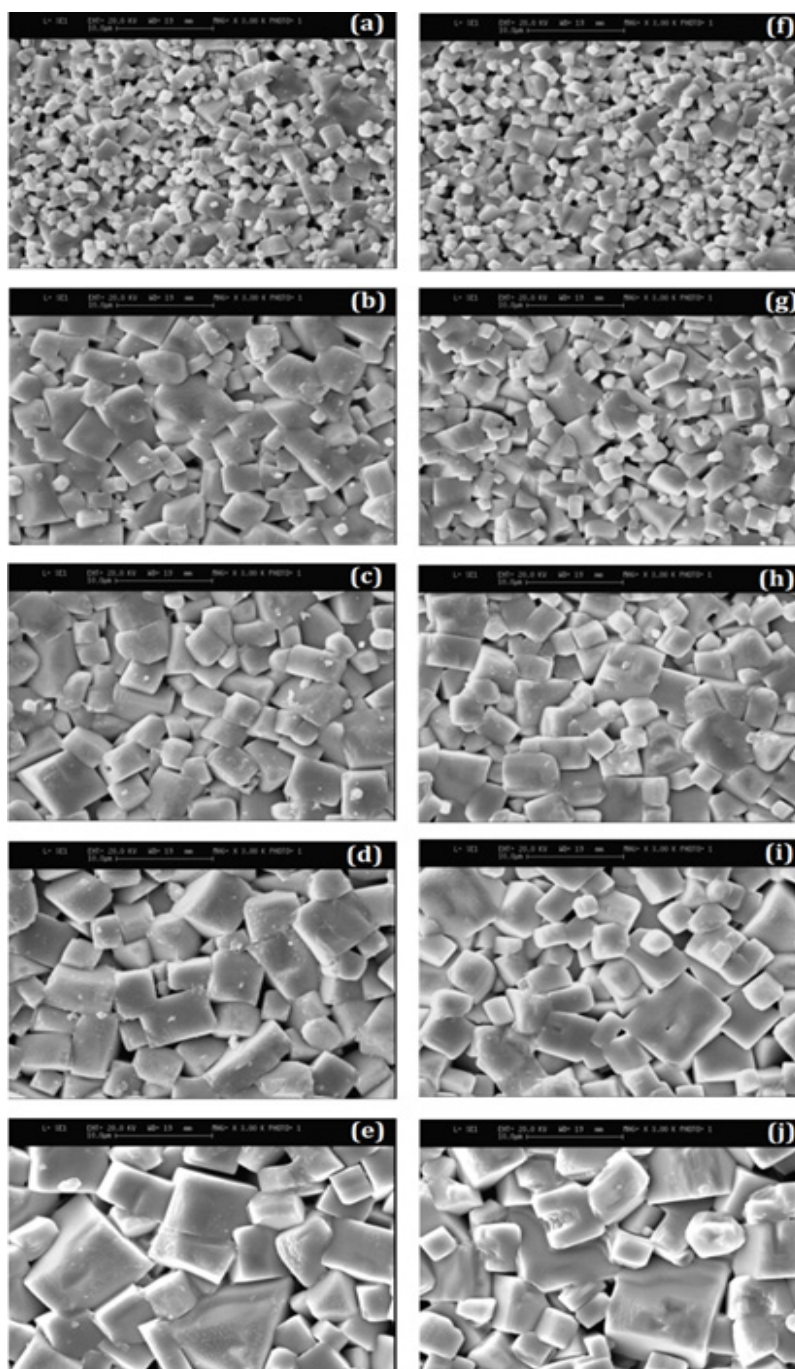
شکل ۷ نمودار دانسیته نسبی و درصد کاهش وزن سرامیک‌های زینتر شده از پودر LT در دمای زینتر ثابت 1110°C و در زمان‌های مختلف نگهداری از یک تا ۱۶ ساعت با آهنگ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



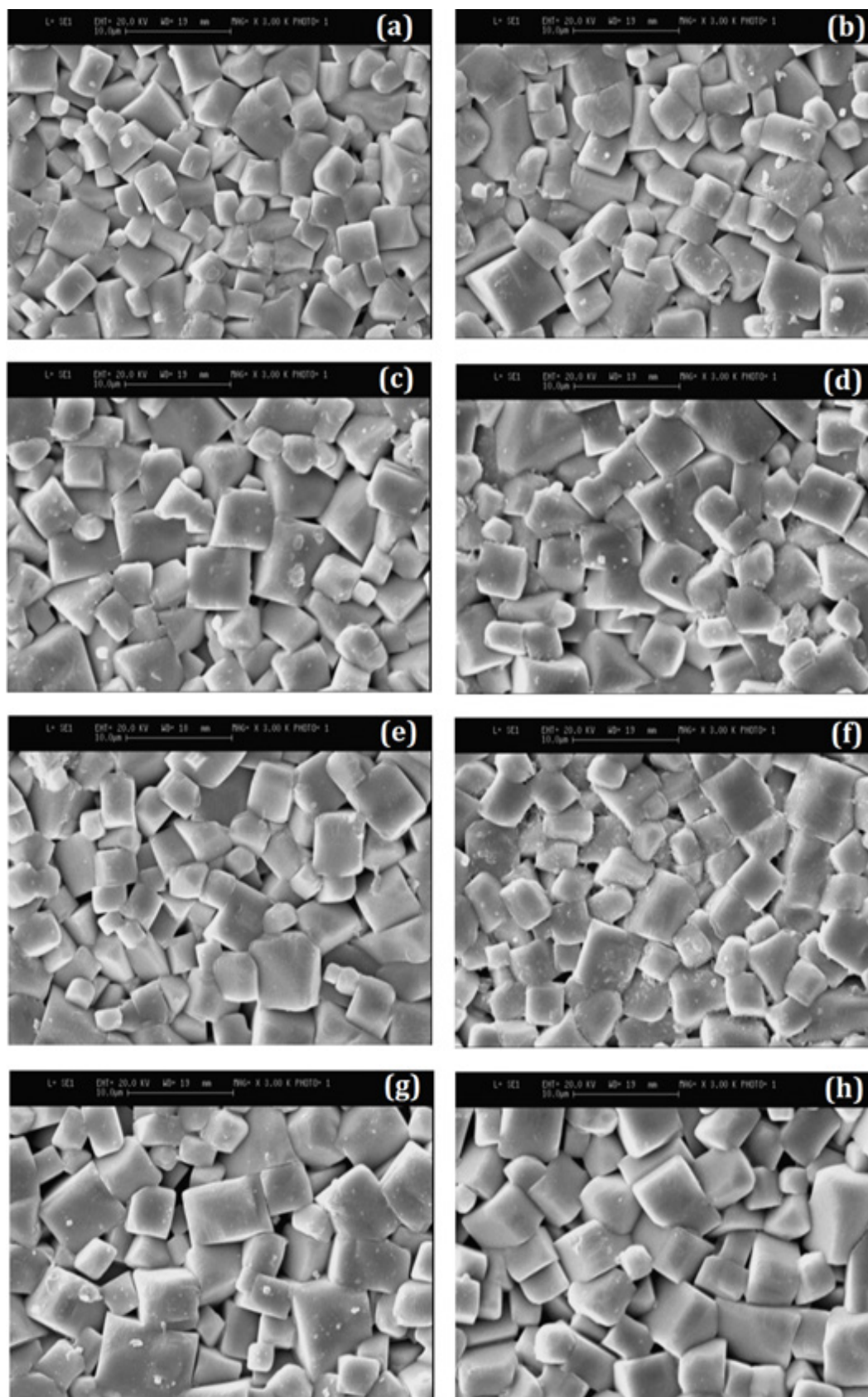
شکل ۸ نمودار دانسیته نسبی و درصد کاهش وزن سرامیک زینتر شده از پودر LT به مدت دو ساعت در دماهای 1110°C و 1120°C با استفاده از آهنگ‌های گرمایش مختلف 2 ، 5 و $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

که علی‌رغم تفاوت فراوان در اندازه و شکل ذرات این پودرها قبل از زینتر (شکل ۵ را ببینید)، تفاوت آشکاری بین متوسط اندازه و شکل دانه‌های سرامیک پس از زینتر در دماهای مختلف وجود ندارد. این مطلب به‌ویژه از ریزساختارهای تقریباً یکسان هر دو پودر در اولین دمای زینتر (1090°C) که در آن سرامیک‌ها به ۸۲-۸۰٪ دانسیتهٔ تئوری رسیده‌اند، (شکل‌های a و f) مشخص می‌شود.

شکل ۹، تصاویر SEM/SE از سطح نمونه‌های زینترشده با آهنگ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و به مدت دو ساعت در دماهای 1090°C تا 1130°C را نشان می‌دهد. تصاویر در دو ستون مختلف، ستون سمت چپ برای پودر دما-پایین (پودر LT) و ستون سمت راست برای پودر دما-بالا (پودر HT) و در بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰ برابر نمایش داده شده‌اند. یک شباهت اساسی بین تمام این ریزساختارها آنست



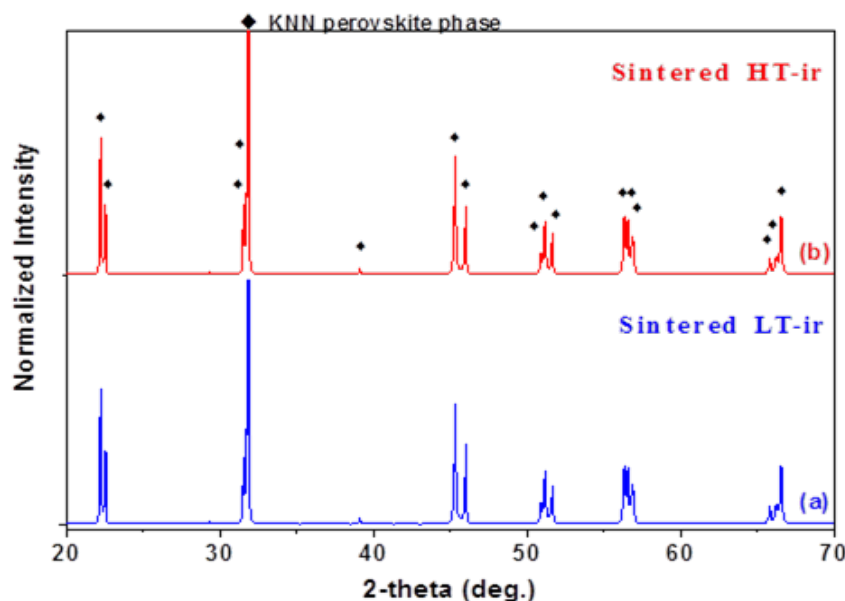
شکل ۹. تصاویر SEM/SE از ریزساختار سرامیک‌های زینترشده از پودرهای دما-پایین (LT) و دما-بالا (HT) در دماهای مختلف به مدت دو ساعت با آهنگ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ستون سمت چپ ← پودر LT زینترشده در دماهای (a) 1090°C ، (b) 1100°C ، (c) 1110°C ، (d) 1120°C ، (e) 1130°C . ستون سمت راست ← پودر HT زینترشده در دماهای (f) 1090°C ، (g) 1100°C ، (h) 1110°C ، (i) 1120°C ، و (j) 1130°C (بزرگ‌نمایی تمام تصاویر $3000\times$ می‌باشد).



شکل ۱۰ تصاویر SEM/SE از ریزساختار سرامیک‌های زینترشده از پودر دما-پایین (LT) با آهنگ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در دمای 1110°C و در زمان‌های نگهداری متفاوت: (a) یک ساعت، (b) دو ساعت، (c) سه ساعت، (d) چهار ساعت، (e) پنج ساعت، (f) شش ساعت، (g) هشت ساعت، و (h) ۱۶ ساعت (بزرگ‌نمایی تمام تصاویر $\times 3000$ می‌باشد).

دلیل تشکیل فازهای پلی‌نایوباتی به تبخیر عناصر قلبیایی در دماهای زینتر برمی‌گردد. نسبت مولی (K+Na/Nb) در سرامیک KNN استوکیومتری برابر یک است. اگر در بعضی دانه‌ها، این نسبت کمتر از یک شود، این بدان معنا است که مقدار قلبیایی‌ها در آن منطقه، نسبت به مقدار استوکیومتری با کمبود مواجه شده است و در نتیجه، سیستم با تشکیل فازهایی که درصد بیشتری Nb دارد تا K یا Na، به متوازن کردن خود با تشکیل این فازهای اضافی می‌پردازد [۳۳]. شکل ۱۲ الگوی پراش اشعه X سرامیک زینترشده از پودر دما-بالا (HT) را در دمای 1110°C نشان می‌دهد. این شکل، همان شکل ۱۱-b می‌باشد که محور شدت در آن، در شکل a خطی و در شکل‌های b و c، در مقیاس ریشه دوم ترسیم شده است. ترسیم در مقیاس اخیر سبب می‌شود پیک‌هایی که شدت کمتری دارند، به صورت اغراق‌آمیزی در معرض دید قرار بگیرند. به همین خاطر است که در الگوی پراش شکل b می‌توان تعداد نسبتاً زیادی از پیک‌های فاز(های) ثانویه را مشاهده نمود. فازهای اضافی در شکل‌های a و b، با پیکان روبه‌پایین مشخص شده‌اند. با شناسایی فازهای اضافی در الگوی پراش اشعه X شکل ۱۱-b، دو فاز پلی‌نایوباتی $\text{K}_x\text{Nb}_y\text{O}_{11}$ و $\text{K}_z\text{Nb}_{1-x-z}\text{O}_3$ بیشترین مطابقت را در بین شش فاز ثانویه محتمل در سیستم KNN که قبلاً به آنها اشاره شد، با پیک‌های اضافی داشتند. در شکل c، به‌عنوان نمونه، تنها خطوط پراش استاندارد فاز $\text{K}_z\text{Nb}_{1-x-z}\text{O}_3$ در میان الگوی پراش اشعه X سرامیک زینترشده ترسیم شده است. مشاهده می‌شود تقریباً تمام پیک‌های اضافی را می‌توان بر الگوی این فاز منطبق دانست.

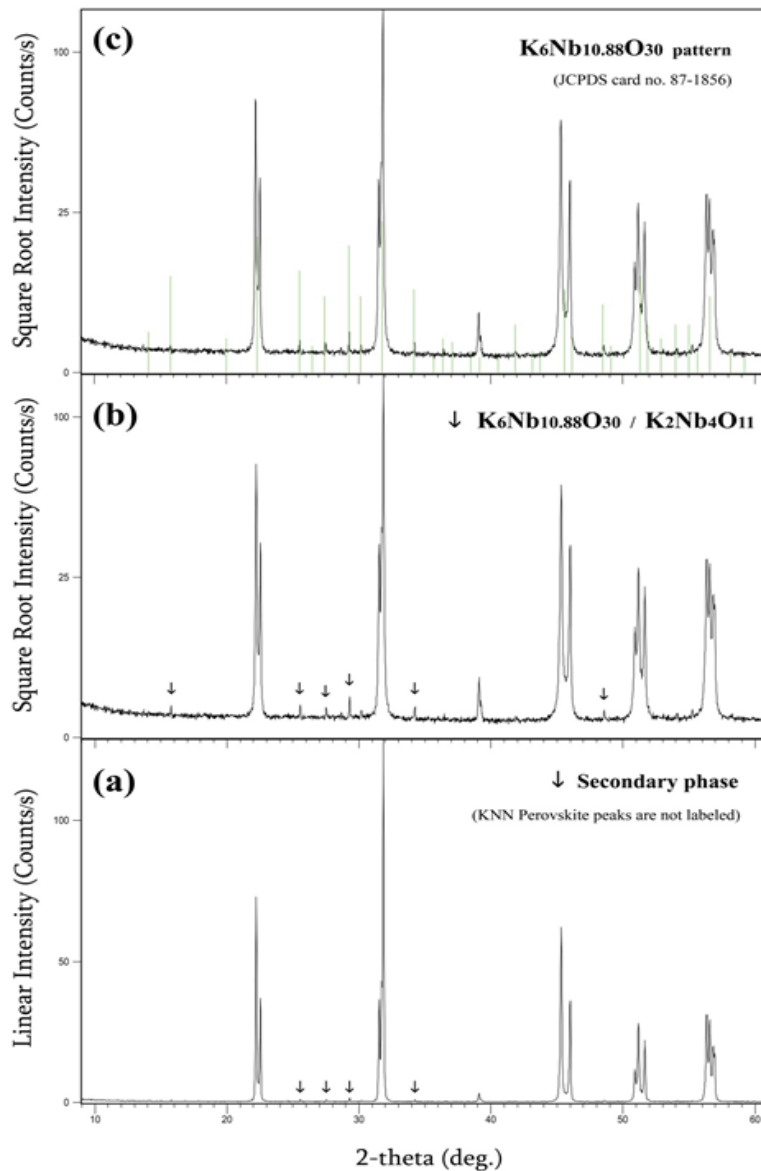
از طرفی، اثر زمان‌های مختلف ماندگاری یک، دو، سه، چهار، پنج، شش، هشت و شانزده ساعت در دمای بهینه زینتر پودر LT (1110°C) در شکل ۱۰ آمده است. آهنگ افزایش دما، $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بوده است. بجز در مورد نمونه یک ساعت که نسبت به بقیه شاید اندکی ریزدانه‌تر به‌نظر برسد، مشاهده می‌شود نگهداری در زمان‌های مختلف زینتر تفاوت اساسی در مورفولوژی دانه‌ها، نه از نقطه‌نظر تغییر اندازه و نه از نظر تغییر شکل آن‌ها، ایجاد نکرده است. این نتیجه از دانسیته سرامیک‌های زینترشده در زمان‌های متفاوت (شکل ۷) نیز قابل برداشت است؛ زیرا تمام آنها (بجز نمونه زینترشده به مدت یک ساعت) در محدوده دانسیته نسبی $0.4 \pm 94.2\%$ متغیر هستند. الگوهای پراش اشعه X سرامیک‌های زینترشده در دمای 1110°C به مدت دو ساعت از پودرهای دمای پایین و دما بالای HT و LT در شکل ۱۱ آمده است. پیک‌های با فاز پروسکایت KNN در این الگوها مشخص شده‌اند. مشاهده می‌شود تقریباً تمام پیک‌های موجود در این الگوها با الگوی فاز پروسکایت KNN هماهنگ هستند و عملاً تفاوتی بین دو الگو دیده نمی‌شود. چند پیک با شدت بسیار ضعیف عموماً در محدوده $25-31^{\circ} = 2\theta$ در هر دو الگوی پراش اشعه X دیده می‌شود که منطبق بر ساختار فاز پروسکایت نیست. این پیک‌ها را می‌توان به الگوهای فازهای پلی‌نایوباتی نسبت داد. فازهای پلی‌نایوباتی، فازهایی غنی از نایوبوم هستند که نسبت مولی (K+Na/Nb) در آنها کمتر از یک است. این فازها عموماً غنی از پتاسیم (و نه سدیم) هستند و عموماً در سیستم دو تایی $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-KNbO}_3$ تشکیل می‌شوند [۴۸].



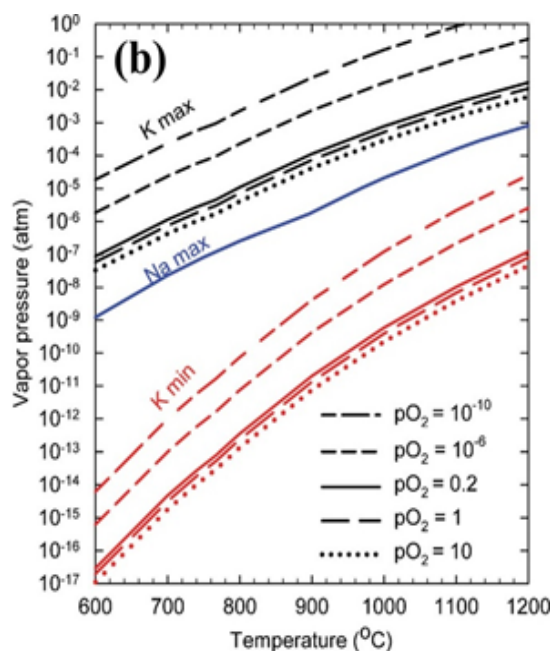
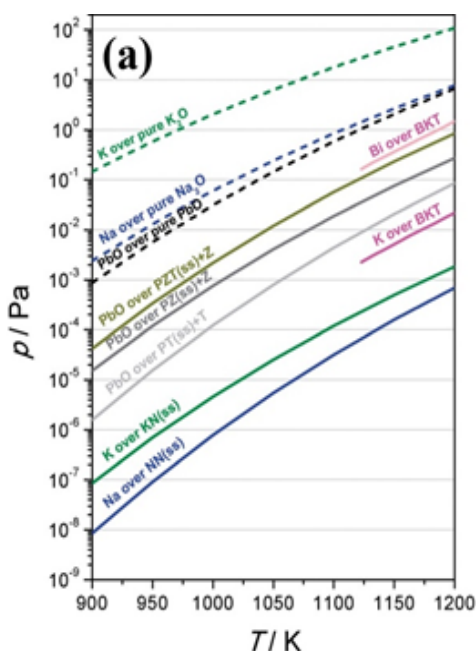
شکل ۱۱) الگوی پراش اشعه X سرامیک‌های زینترشده به مدت دو ساعت در دمای 1110°C با آهنگ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از (a) پودر دما-پایین (پودر LT)، و (b) پودر دما-بالا (پودر HT).

در شرایط تعادلی، که بر اساس یافته‌های آنها در پودر KNN تنها با نگهداری به مدت حداقل ده ساعت و در دمای 990°C به دست می‌آید، فشار بخار پتاسیم روی KNN حدوداً سه برابر فشار بخار سدیم است. همچنین آنها نشان داده‌اند که در بازه دمایی 927°C - 627 ، فشار بخار عناصر قلیایی K و Na بر روی نایوبات‌های پتاسیم و سدیم چند مرتبه بزرگی کمتر از فشار بخار اکسید سرب بر روی PZT است. آنها همچنین نشان داده‌اند که فشار بخار عناصر قلیایی K و Na بر روی نایوبات‌هایشان (به ترتیب KNbO_3 و NaNbO_3)، حتی از فشار بخار پتاسیم یا بیسموت در ترکیب پیزوالکتریک بدون سرب $(\text{Bi},\text{K})\text{TiO}_3$ نیز کمتر است. نتیجه اندازه‌گیری‌ها و مقایسه‌های آنها در شکل ۱۳-ا نشان داده شده است.

گرچه شکل ۱۲ تنها برای الگوی پراش اشعه X سرامیک زینترشده از پودر سنتز شده در دمای-بالا (پودر HT) ترسیم شده است، اما پس از بررسی‌های فازی، شرایط کاملاً مشابهی نیز برای سرامیک زینترشده از پودر سنتز شده در دمای پایین (پودر LT) وجود دارد (نتایج در اینجا آورده نشده است). اخیراً Popovič و همکاران [۳۷] به بررسی فشار بخار برخی عناصر (نظیر Na، K، Pb و Bi) بر روی ترکیبات اکسیدی/پروسکایتی آنها پرداختند. آنها نشان داده‌اند که فشار بخار تعادلی K و Na بر روی $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ در دمای 990°C به ترتیب برابر 10^{-3} Pa * ۸ و 10^{-3} Pa * ۳ می‌باشد؛ این بدان معناست که

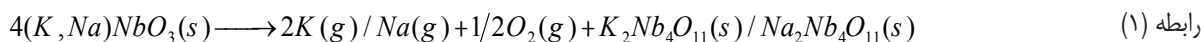


شکل ۱۲) الگوی پراش اشعه X سرامیک زینترشده به مدت دو ساعت در دمای 1110°C با آهنگ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از پودر دما-بالا (پودر HT). (a) محور شدت در مقیاس خطی (مشابه شکل ۱۱-ب)، (b) محور شدت در مقیاس ریشه دوم، و (c) نمایش خطوط پراش استاندارد فاز پلی‌نایوباتی $\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$ در میان الگوی پراش اشعه X سرامیک زینترشده.



شکل ۱۳ (a) فشار بخار عناصر مختلف بر روی ترکیبات اکسیدی/پروسکایتی آنها در بازه دمایی ۹۲۷-۶۲۷°C در بخارات ترکیبات پایه سربی، سرب عموماً به صورت اکسیدی وجود دارد [۲۷]. (b) فشار بخارهای حداقل و حداکثر برای پتاسیم در حضور فشارهای جزئی اکسیژن متفاوت در سیستم KNN که با فشار بخار حداکثری سدیم مقایسه شده است. فشارهای بخار حداکثر، مثلاً برای K_2O ، با استفاده از رابطه $K_2O(s) = 2K(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ محاسبه شده است [۲۸].

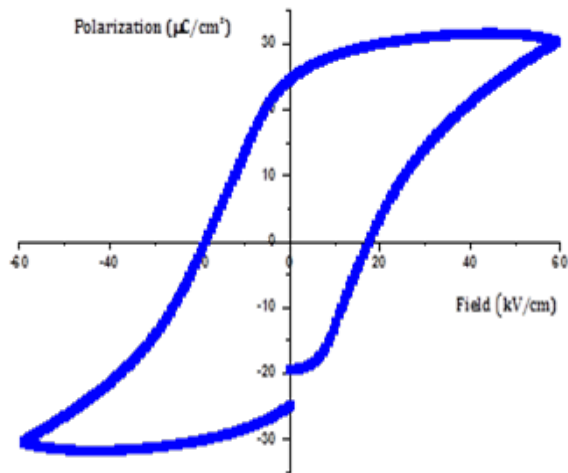
اما می‌توان تصور نمود که در صورت ادامه چنین حالتی (مثلاً افزایش زمان زینتر یا زینتر در دماهای بالاتر از دمای بهینه زینتر)، در برخی مناطق نسبت مولی K/Nb بیش از اندازه به زیر یک کاهش یابد؛ مثلاً به‌ازای هر دو یون نایوبیوم (که متناسب با دو واحد ساختاری KNN است)، تنها یک یون پتاسیم (متناسب با یک واحد ساختاری KNN) موجود باشد که به معنای نسبت مولی $0/5$ است. این مسأله سبب ایجاد فاز جدیدی غنی از نایوبیوم و پتاسیم [۶۰] با ساختار کریستالی تتراگونال تنگستن‌برنز می‌شود [۶۱] که اگر چه فاز فروالکتریکی است، اما خواص فروالکتریسته ضعیف‌تری نسبت به فاز پروسکایت دارد [۱]. این فاز پلی‌نایوباتی برای نسبت مولی $K/Nb = 0/5$ می‌تواند $K_4Nb_4O_{11}$ باشد که در محدوده دماهای زینتر سرامیک KNN عملاً به صورت مذاب می‌باشد [۴۸]. پیشنهاد شده است که تبخیر عناصر قلیایی سدیم و پتاسیم از فاز KNN طبق رابطه ۱ انجام می‌شود [۲۸].



در این صورت، مشاهده می‌شود فازهای پلی‌نایوباتی $K_4Nb_4O_{11}$ و/یا $Na_4Nb_4O_{11}$ یکی از محصولات این واکنش خواهند بود. بنابراین، با توجه به اینکه ساختار کریستالی فاز $K_4Nb_4O_{11}$ (تتراگونال با شماره کارت JCPDS ۳۱-۱۰۵۹) با فاز $Na_4Nb_4O_{11}$ (مونوکلینیک با شماره کارت JCPDS ۴۴-۰۰۶۰) متفاوت است، تشخیص این دو فاز از یکدیگر در الگوی پراش اشعه X

یافته تجربی Popović و همکاران در بیشتر بودن فشار بخار پتاسیم نسبت به سدیم با محاسبات ترمودینامیکی Haugen و همکاران [۲۸] در مورد فشار بخار سدیم و پتاسیم در ترکیب KNN در فشارهای جزئی اکسیژن متفاوت هماهنگی دارد (شکل ۱۳-ب). در تشابه با پایین‌تر بودن دمای ذوب K_2O ($740^\circ C$) نسبت به Na_2O ($1134^\circ C$) [۴۱]، آنها نشان داده‌اند که بیشینه مقدار فشار بخار ممکن برای پتاسیم در سیستم KNN در تمام فشارهای جزئی اکسیژن، بیشتر از بیشینه فشار بخار ممکن برای سدیم است. گرچه در مقابل، در مقالات دیگری نیز گفته شده است که در زینتر سرامیک KNN، این تبخیر سدیم است که سبب ایجاد ریزساختارهایی با کمبود عناصر قلیایی می‌شود (به‌عنوان مثال، مراجع [۲۳، ۳۳، ۵۱، ۵۹] را ببینید). در هر صورت، چنانچه بپذیریم که میزان تبخیر پتاسیم در KNN بیشتر از تبخیر سدیم است، اکنون شاید بتوان توضیح داد که چرا

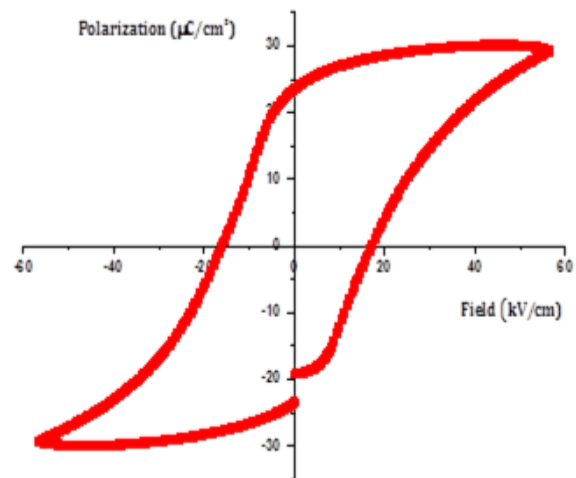
در ریزساختار سرامیک‌های زینترشده KNN، ترکیب فاز پلی‌نایوباتی عموماً غنی از پتاسیم است و نه سدیم. در واقع، تبخیر بیشتر پتاسیم سبب می‌شود تا مقدار پتاسیم در برخی مناطق برای باقی‌ماندن در یک واحد ساختاری KNN کافی نباشد؛ محدودیتی که عملاً برای نایوبیوم وجود ندارد، چون در دماهای زینتر KNN تبخیر نمی‌شود. گرچه سیستم تا حدودی این گرادیان‌های غلظتی را تحمل خواهد کرد،



شکل ۱۵) منحنی هیستریزس پلاریزاسیون بر حسب میدان الکتریکی (P-E) در فرکانس ۱ Hz و میدان الکتریکی ۵/۹ kV/mm برای سرامیک زینترشده از پودر کلسینه‌شده در دمای پایین (پودر LT)

بررسی کرده‌اند و یا اینکه روش‌های سنتز و زینتر متفاوتی را دنبال نموده‌اند و در عموم موارد، خواص فروالکتریسته تا حدود زیادی نسبت به سرامیک KNN خالص بهبود یافته است [۶۲]. بلکه هدف از انجام این پژوهش، بررسی این مسأله است که آیا می‌توان دمای سنتز حالت جامد پودر KNN را از دمای متعارف آن پایین‌تر آورد و البته خواص سرامیک زینترشده همچنان در حد مطلوبی باقی بماند یا خیر؟ می‌بینیم که در عمل چنین اتفاقی افتاده است. با توجه به یکسان بودن دانسیته سرامیک‌های زینترشده از پودرهای HT و LT (۹۴/۰٪)، دلیل بالاتر بودن [جزئی] پلاریزاسیون اشباع و باقی‌مانده سرامیک زینترشده از پودر دما-پایین نسبت به پودر دما-بالا را شاید بتوان در استوکیومتری سرامیک زینترشده از پودر دما-پایین دانست. گفته شد که هر چه استوکیومتری نمونه سرامیکی به استوکیومتری $K_{0.95}Na_{0.05}NbO_3$ نزدیک‌تر باشد، خواص نهایی بهتری به دست خواهد آمد. بنابراین، با توجه به اینکه پودر LT در دمای پایین‌تری نسبت به پودر HT سنتز شده است (۵۵۰°C در برابر ۸۵۰°C)، می‌توان انتظار داشت که تبخیر عناصر قلیایی این پودر و در نتیجه دورشدن از استوکیومتری ناشی از نقصان عناصر قلیایی در این پودر نیز کمتر باشد. ضریب بار پیزوالکتریسته (d_{33}) برای سرامیک‌های زینترشده از پودرهای دما-بالا (پودر HT) و دما-پایین (پودر LT) نیز اندازه‌گیری شد که به ترتیب برابر 3 ± 99 pC/N و 2 ± 97 pC/N به دست آمد. این اعداد ۲۰-۱۰٪ بیشتر از ضریب d_{33} ای است که معمولاً برای سرامیک KNN خالص بدون افزودنی و/یا بدون انجام فرآیند خاصی در سنتز و زینتر آن گزارش می‌شود (به‌عنوان مثال، مراجع [۵۵، ۵۸] را ببینید).

سرامیک‌های KNN کار دشواری نخواهد بود. پیک‌های فازهای ثانویه در الگوی پراش اشعه X سرامیک‌های زینترشده از پودرهای دما-پایین و دما-بالای LT و HT (شکل ۱۱ و ۱۲) همگی تأییدی بر تشکیل فاز شبیه $K_4Nb_4O_{11}$ (یا $(K_2Nb_{1-x}O_3)_x$) است تا فاز $Na_4Nb_4O_{11}$. منحنی‌های هیستریزس پلاریزاسیون بر حسب میدان الکتریکی (P-E) اندازه‌گیری شده در فرکانس ۱ Hz برای سرامیک‌های زینترشده از پودرهای کلسینه‌شده در دماهای بالا و پایین (پودرهای HT و LT) در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ نشان داده شده است. اطلاعات قابل استخراج از این منحنی‌ها شامل پلاریزاسیون اشباع (PS)، پلاریزاسیون باقی‌مانده (Pr) و میدان الکتریکی پس‌ماندزدا (EC) نیز در جدول ۲ آورده شده است. با دقت در منحنی‌های P-E و اطلاعات مندرج در جدول ۲ مشاهده می‌شود هر دو سرامیک زینترشده از پودرهای سنتز شده در دماهای بالا و پایین دارای خواص فروالکتریسته بسیار خوبی هستند؛ به طوری که پلاریزاسیون باقی‌مانده‌ای در حدود $2^\circ C/min$ ۲۴/۷- دارند که در حد پلاریزاسیون باقی‌مانده گزارش شده برای سرامیک KNN زینترشده در حضور یک درصد مولی کمک‌زینتر ZnO می‌باشد [۵۲]. همچنین مشاهده می‌شود که خواص فروالکتریسته سرامیک زینترشده از پودر دما-پایین (LT) نیز نه تنها قابل مقایسه بلکه حتی تا حدودی بهتر از خواص فروالکتریسته سرامیک زینترشده از پودر دما-بالا (HT) می‌باشد. باید متذکر شد که هدف از انجام این پژوهش، لزوماً بهبود خواص فروالکتریک ترکیب KNN نبوده است؛ چراکه در این زمینه صدها مقاله وجود دارد که افزودنی‌های مختلفی را برای این منظور



شکل ۱۶) منحنی هیستریزس پلاریزاسیون بر حسب میدان الکتریکی (P-E) در فرکانس ۱ Hz و میدان الکتریکی ۵/۹ kV/mm برای سرامیک زینترشده از پودر کلسینه‌شده در دمای بالا (پودر HT)

جدول ۲) اطلاعات پلاریزاسیون اشباع، پلاریزاسیون باقی مانده و میدان الکتریکی پس ماندزادی استخراج شده از منحنی‌های هیستریز پلاریزاسیون- میدان الکتریکی شکل‌های ۱۴ و ۱۵ برای سرامیک‌های زینترشده از پودرهای دما-بالا و دما-پایین.

→ خواص P-E	پلاریزاسیون اشباع (P_s) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	پلاریزاسیون باقی مانده (P_r) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		میدان پس ماندزدا (E_c) (kV/cm)	
		+	-	+	-
سرامیک زینترشده از پودرهای ↓	دما-بالا (HT)	۲۹٫۴	۲۳٫۵ ۲۳٫۴	۱۷٫۱ ۱۶٫۱	
			۲۳٫۵ میانگین:	۱۶٫۶ میانگین:	
	دما-پایین (LT)	۳۰٫۴	۲۴٫۷ ۲۴٫۸	۱۷٫۵ ۱۸٫۷	
			۲۴٫۷ میانگین:	۱۸٫۱ میانگین:	

۴) نتیجه گیری

در این مقاله تلاش شد تا ضمن معرفی ساز و کار تشکیل حالت جامد فاز KNN، مقایسه‌ای بین فرآیند سنتز و زینتر سرامیک KNN از پودرهای کلسینه شده در دمای پایین و دمای بالا به عمل آید. هدف بررسی این نکته بود که آیا امکان کاهش دمای سنتز حالت جامد پودر KNN از دمای متداول 850°C به دمای پایین 550°C وجود دارد یا خیر؟ عواملی نظیر دستیابی به دانسیته سرامیک برابر با سرامیک زینترشده از پودر کلسینه شده در دمای 850°C ، دستیابی به ریزساختار و ساختار کریستالی مشابه، دستیابی به خواص فروالکتریک مشابه و حتی بهتر و نیز دستیابی به ضریب بار پیزوالکتریک در حدود ضریب به دست آمده برای سرامیک زینترشده از پودر کلسینه شده در دمای 850°C همگی نشان می‌دهد که دمای 550°C تمام ویژگی‌های لازم برای در نظر گرفته شدن به عنوان دمای مناسب کلسیناسیون پودر KNN را دارا است.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از یک پروژه تحقیقاتی است که با شماره شناسه ۳۸۱۳۹۲۰۶۳ در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام شده است. بخشی از آزمایشات و اندازه‌گیری‌های خواص الکتریکی نیز با همکاری گروه سرامیک‌های الکتریکی مؤسسه Jožef Stefan Institute در کشور اسلوانی انجام شده است.

۵) مراجع

- [1] Jaffe B, Cook WR, Jaffe H. Piezoelectric ceramics. New York: Academic Press; 1971.
- [2] Haertling GH. Ferroelectric ceramics: History and technology. Journal of the American Ceramic Society 1999; 82(4): 797-818, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.
- [3] Kosec M, Malič B, Wolny W, James A, Alemany C, Pardo L. Effect of a chemically aggressive environment on the electromechanical behaviour of modified lead titanate ceramics. Journal of the Korean Physical Society 1998; 32: S1163-S1166, doi:
- [4] Evely V, Ganesan S, Fukuda Y, Ji W, Pecht MG. Are you ready for lead-free electronics? IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies 2005; 28(4): 884-894, doi: 10.1109/TCAPT.2005.859353.
- [5] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takeda K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M. Lead-free piezoceramics. Nature 2004; 432(7013): 84-87, doi: 10.1038/nature03028.
- [6] Marandian Hagh N, Jadidian B, Safari A. Property-processing relationship in lead-free (K,Na,Li)NbO₃-solid solution system. Journal of Electroceramics 2007; 18(3-4): 339-346, doi: 10.1007/s10832-007-9171-x.

- [14] Zhu J, Li Z, Xu Z, Yao X. Mechanochemical synthesis of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ powders. *Ferroelectrics* 2010; 401(1): 211-217, doi: 10.1080/00150191003676959.
- [15] Pan Z, Chen J, Fan L, Zhang J, Zhang S, Huang Y, Liu L, Fang L, Xing X. Enhanced piezoelectric properties and thermal stability in the $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3:ZnO$ lead-free piezoelectric composites. *Journal of the American Ceramic Society* 2015; 98(12): 3935-3941, doi: 10.1111/jace.13831.
- [16] Zhao Y, Zhao Y, Huang R, Liu R, Zhou H. Microstructure and piezoelectric properties of CuO-doped $0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.05Li(Nb_{0.5}Sb_{0.5})O_3$ lead-free ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2011; 31(11): 1939-1944, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.018.
- [17] Mgbemere HE, Hinterstein M, Schneider GA. Structural phase transitions and electrical properties of $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ -based ceramics modified with Mn. *Journal of the European Ceramic Society* 2012; 32(16): 4341-4352, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.033.
- [18] Bafandeh MR, Gharakhani R, Lee J-S. Enhanced electric field induced strain in $SrTiO_3$ modified $(K,Na)NbO_3$ -based piezoceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 2014; 602: 285-289, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.02.185.
- [19] Zhang S, Xia R, Hao H, Liu H, Shrout TR. Mitigation of thermal and fatigue behavior in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -based lead free piezoceramics. *Applied Physics Letters* 2008; 92(15): 152904, doi: 10.1063/1.2908960.
- [20] Kim JS, Ahn CW, Lee SY, Ullah A, Kim IW. Effects of $LiNbO_3$ substitution on lead-free $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics: Enhanced ferroelectric and electrical properties. *Current Applied Physics* 2011; 11(3, Supplement): S149-S153, doi: 10.1016/j.cap.2011.03.049.
- [21] Saito Y, Takao H. High performance lead-free piezoelectric ceramics in the $(K,Na)NbO_3-LiTaO_3$ solid solution system. *Ferroelectrics* 2006; 338(1): 17-32, doi: 10.1080/00150190600732512.
- [7] Rubio-Marcos F, Romero JJ, Martín-González MS, Fernández JF. Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction. *Journal of the European Ceramic Society* 2010; 30(13): 2763-2771, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.027.
- [8] Chowdhury A, Bould J, Londesborough MGS, Milne SJ. Fundamental issues in the synthesis of ferroelectric $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ thin films by sol-gel processing. *Chemistry of Materials* 2010; 22(13): 3862-3874, doi: 10.1021/cm903697j.
- [9] Hao J, Xu Z, Chu R, Zhang Y, Chen Q, Fu P, Li W, Li G, Yin Q. Characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ powders and ceramics prepared by a novel hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization. *Materials & Design* 2010; 31(6): 3146-3150, doi: 10.1016/j.matdes.2009.12.015.
- [10] Liu N, Wang K, Li J-F, Liu Z. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of $(K, Na)NbO_3$ lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 2009; 92(8): 1884-1887, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03126.x.
- [11] Zhang M, Guo M, Zhou Y. Low-temperature preparation of $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$ lead-free piezoelectric powders by microwave-hydrothermal synthesis. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2011; 8(3): 591-596, doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02464.x.
- [12] Feizpour M, Barzegar Bafrooei H, Hayati R, Ebadzadeh T. Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International* 2014; 40(1, Part A): 871-877, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.06.081.
- [13] Rojac T, Benčan A, Uršič H, Malič B, Kosec M. Synthesis of a Li- and Ta-modified $(K,Na)NbO_3$ solid solution by mechanochemical activation. *Journal of the American Ceramic Society* 2008; 91(11): 3789-3791, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02714.x.

- [30] Rahaman MN. Ceramic processing and sintering. USA: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2003.
- [31] Kosec M, Kolar D. On activated sintering and electrical properties of NaKNbO₃. Materials Research Bulletin 1975; 10(5): 335-339, doi: 10.1016/0025-5408(75)90002-1.
- [32] Ahn ZS, Schulze WA. Conventionally sintered (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ with barium additions. Journal of the American Ceramic Society 1987; 70(1): C-18-C-21, doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb04862.x.
- [33] Jenko D, Benčan A, Malič B, Holc J, Kosec M. Electron microscopy studies of potassium sodium niobate ceramics. Microscopy and Microanalysis 2005; 11(6): 572-580, doi: 10.1017/S1431927605050683.
- [34] Du H, Li Z, Tang F, Qu S, Pei Z, Zhou W. Preparation and piezoelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. Materials Science and Engineering: B 2006; 131(1-3): 83-87, doi: 10.1016/j.mseb.2006.03.039.
- [35] Wei N, Wang J, Li B, Huan Y, Li L. Improvement of the piezoelectric and ferroelectric properties of (K, Na)_{0.5}NbO₃ ceramics via two-step calcination-milling route. Ceramics International 2015; 41(8): 9555-9559, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.04.015.
- [36] Vendrell X, García JE, Bril X, Ochoa DA, Mestres L, Dezanneau G. Improving the functional properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoceramics by acceptor doping. Journal of the European Ceramic Society 2015; 35(1): 125-130, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.033.
- [37] Popovič A, Bencze L, Koruza J, Malič B. Vapour pressure and mixing thermodynamic properties of the KNbO₃-NaNbO₃ system. RSC Advances 2015; 5(93): 76249-76256, doi: 10.1039/C5RA11874C
- [38] فیض پور م، عبادزاده ت. سرامیک پیزوالکتریک بدون سرب نایوبات پتاسیم - سدیم؛ دشواری های فرآیند ساخت و مزیت های نسبی ایران: مطالعه موردی ایران و اسلوونی. مواد پیشرفته و پوشش های نوین ۱۳۹۵؛ ۱۶: ۱۱۴۷-۱۱۵۸.
- [22] Palei P, Sonia, Kumar P. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of (1-x)[K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃]-x[LiSbO₃] ceramics. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2012; 73(7): 827-833, doi: 10.1016/j.jpcs.2012.02.008.
- [23] Ahn C-W, Park C-S, Choi C-H, Nahm S, Yoo M-J, Lee H-G, Priya S. Sintering behavior of lead-free (K,Na)NbO₃-based piezoelectric ceramics. Journal of the American Ceramic Society 2009; 92(9): 2033-2038, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03167.x.
- [24] Jaeger RE, Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. Journal of the American Ceramic Society 1962; 45(5): 209-213, doi: 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11127.x.
- [25] Li J-F, Wang K, Zhang B-P, Zhang L-M. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. Journal of the American Ceramic Society 2006; 89(2): 706-709, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00743.x.
- [26] Bafandeh MR, Gharakhani R, Lee J-S. Dielectric and piezoelectric properties of sodium potassium niobate-based ceramics sintered in microwave furnace. Materials Chemistry and Physics 2015; 156: 254-260, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.03.018.
- [27] Shin D-J, Koh J-H. Effects of calcination temperature on the piezoelectric properties of lead-free Ag doped (Na,K)NbO₃-LiTaO₃ piezoelectric ceramics. Journal of Alloys and Compounds 2013; 555: 390-394, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.155.
- [28] Haugen AB, Madaro F, Bjørkeng L-P, Grande T, Einarsrud M-A. Sintering of sub-micron K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ powders fabricated by spray pyrolysis. Journal of the European Ceramic Society 2015; 35(5): 1449-1457, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.011.
- [29] فیض پور م، برزگر ع. بررسی و توسعه پیزوسرامیک های عاری از سرب بر پایه نایوبات های قلیایی. پایان نامه کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، ۱۳۸۸.

- [48] Irle E, Blachnik R, Gather B. The phase diagrams of Na₂O and K₂O with Nb₂O₅ and the ternary system Nb₂O₅-Na₂O-Yb₂O₃. *Thermochimica Acta* 1991; 179: 157-169, doi: 10.1016/0040-6031(91)80344-I.
- [49] ICDD. PDF-2 2002 (Database). Newtown Square, PA, USA: International Center for Diffraction Data, 2002.
- [50] Feizpour M, Ebadzadeh T, Jenko D. Synthesis and characterization of lead-free piezoelectric (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ powder produced at lower calcination temperatures: A comparative study with a calcination temperature of 850°C. *Journal of the European Ceramic Society* 2016; 36(7): 1595-1603, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.014>.
- [51] Zhen Y, Li J-F. Normal sintering of (K,Na)NbO₃-based ceramics: Influence of sintering temperature on densification, microstructure, and electrical properties. *Journal of the American Ceramic Society* 2006; 89(12): 3669-3675, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01313.x.
- [52] Zuo R, Rödel J, Chen R, Li L. Sintering and electrical properties of lead-free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 2006; 89(6): 2010-2015, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.00991.x.
- [53] Birol H, Damjanovic D, Setter N. Preparation and characterization of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2006; 26(6): 861-866, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.022.
- [54] Pavlič J, Optimization of the Processing of Potassium Sodium Niobate Thick Films and Their Electromechanical Behavior, Ph. D Dissertation, Electronic Ceramics Department, Jožef Stefan International Postgraduat School, Ljubljana, Slovenia, 2014.
- [55] Egerton L, Dillon DM. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium—sodium niobate. *Journal of the American Ceramic Society* 1959; 42(9): 438-442, doi: 10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x.
- [39] Malič B, Jenko D, Bernard J, Cilenšek J, Kosec M. Synthesis and sintering of (K,Na)NbO₃ based ceramics. *MRS Online Proceedings Library* 2002; 755: doi: 10.1557/PROC-755-DD4.4.
- [40] ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams, No. 6976. Westerville, OH: CD-ROM Database (Version 3.3) The American Ceramic Society and National Institute of Standards and Technology.
- [41] Lide DR. *CRC Handbook of chemistry and physics*. 84th ed.: CRC Press; 2004.
- [42] Malič B, Jenko D, Holc J, Hrovat M, Kosec M. Synthesis of sodium potassium niobate: A diffusion couples study. *Journal of the American Ceramic Society* 2008; 91(6): 1916-1922, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02376.x.
- [43] Warrington SB, Chapter 6 - Simultaneous thermal analysis techniques, in *Principles of thermal analysis and calorimetry*, P. J. Haines, Ed., Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2002, pp. 166-189, doi: 10.1039/9781847551764-00166.
- [44] Malič B, Kupec A, Kosec M, Chapter 7 - Thermal analysis, in *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*, T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, Eds., Vienna: Springer, 2013, pp. 163-179, doi: 10.1007/978-3-211-99311-8_7.
- [45] Jenko D, *Sinteza Keramike na Osnovi (K,Na)NbO₃* (in English: Synthesis of (K,Na)NbO₃ Ceramics), Ph. D. Dissertation, Faculty of Natural Sciences and Engineering, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia, 2006.
- [46] Buscaglia MT, Bassoli M, Buscaglia V, Alessio R. Solid-state synthesis of ultrafine Ba-TiO₃ powders from nanocrystalline BaCO₃ and TiO₂. *Journal of the American Ceramic Society* 2005; 88(9): 2374-2379, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00451.x.
- [47] Hollenstein E, Dielectric and Piezoelectric Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics, Ph. D. Dissertation, Ceramics Laboratory, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Switzerland, 2007.

[56] Fang J, Wang X, Zuo R, Tian Z, Zhong C, Li L. Narrow sintering temperature window for (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics caused by compositional segregation. *Physica Status Solidi (A)* 2011; 208(4): 791-794, doi: 10.1002/pssa.201026500.

[۵۷] عبادزاده ت، فیض پور م، برزگر بفرولی ه، بررسی تاثیر فرآیندهای مختلف تف جوشی بر ریزساختار و خواص الکتریکی سرامیک پیزوالکتریک عاری از سرب نایوبات پتاسیم- سدیم، پژوهشگاه مواد و انرژی ۱۳۹۰.

[۵۸] فیض پور م، حیاتی ر، برزگر ع، پایدار م، هاشمی ب، عبادزاده ت، بهره‌ور م، سنتز پودر و زینتر سرامیک عاری از سرب نایوبات پتاسیم- سدیم، مواد مهندسی ۱۳۸۹؛ ۲(۲): ۱۷۵-۱۸۴.

[59] Wang Y, Damjanovic D, Klein N, Hollenstein E, Setter N. Compositional inhomogeneity in Li- and Ta-modified (K, Na)NbO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 2007; 90(11): 3485-3489, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01962.x.

[60] Zhang S, Lee HJ, Ma C, Tan X. Sintering effect on microstructure and properties of (K,Na)NbO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 2011; 94(11): 3659-3665, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04833.x.

[61] Madaro F, Saeterli R, Tolchard JR, Einarsrud M-A, Holmestad R, Grande T. Molten salt synthesis of K₄Nb₆O₁₇, K₂Nb₄O₁₁ and KNb₃O₈ crystals with needle- or plate-like morphology. *CrystEngComm* 2011; 13(5): 1304-1313, doi: 10.1039/C0CE00413H.

[62] Priya S, Nahm S. Lead-free piezoelectrics. New York, NY, USA: Springer; 2012.