

ตาราง 4.7 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNT และ BNT ที่เจือด้วย Zr ที่อุณหภูมิ 320 °C (อุณหภูมิคูรีของ BNT) และที่ความถี่ 1 kHz

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	Zr(mol%)	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r)	ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$)
1000	0	2100	0.04
	5	880	0.1
	10	1400	0.1
	15	2100	0.17
	20	3500	0.7
1050	0	2090	0.05
	5	1750	0.09
	10	1500	0.06
	15	1890	0.18
	20	2050	0.20
1100	0	1750	0.04
	5	1995	0.02
	10	1680	0.05
	15	1410	0.06
	20	1490	0.14

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved

ตาราง 4.8 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNT และ BNT ที่เจือด้วย Zr ที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) และที่ความถี่ 1 kHz

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	Zr(mol%)	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r)	ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$)
1000	0	600	0.06
	5	850	4.9
	10	1250	0.7
	15	680	0.18
	20	670	0.51
1050	0	600	0.07
	5	2000	1.16
	10	600	0.12
	15	620	0.11
	20	2050	0.4
1100	0	580	0.7
	5	650	0.06
	10	690	0.08
	15	600	0.08
	20	600	0.12

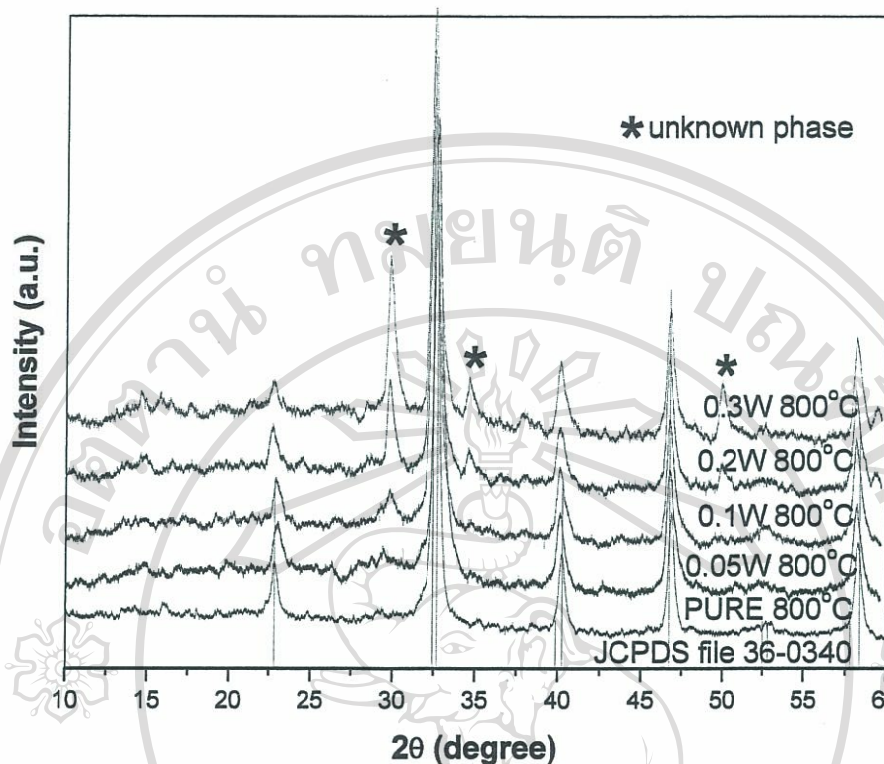
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

4.3 บิสมีสโซเดียมิตาเนตเจือด้วยทังสเทน

4.3.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมีสโซเดียมิตาเนตที่เจือด้วยทังสเทน

หลังจากการทำการเผาแคลไซต์ผง BNT ที่มีทังสเทนเป็นองค์ประกอบตามเงื่อนไขต่างๆ ที่ได้กล่าวไว้ในวิธีการทดลอง โดยปริมาณของทังสเทนที่จะถูกเจือลงใน BNT มีปริมาณ 0-0.3 mol% จากนั้นนำสารนำสารทั้งหมดมาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อต้องการหาเงื่อนไขในการเผาแคลไซต์ที่เหมาะสมสำหรับการเกิดเป็นเฟสของ BNT ที่บริสุทธิ์มากที่สุด จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิช่วงอุณหภูมิ 800-1000 °C สามารถใช้เตรียมผง BNT เจือด้วยทังสเทนที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ และลักษณะของแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของทุกอุณหภูมิแคลไซต์ที่ใช้มีลักษณะเหมือนกัน รูป 4.22 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง BNT ที่เจือด้วยทังสเทนในปริมาณต่างๆ หลังจากแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะสังเกตได้ว่า ที่ 0.2 และ 0.3 mol%W จะมีพีคของเฟสอื่นที่นอกเหนือจากเฟสของ BNT ค่อนข้างสูง ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นพีคของสารประกอบออกไซด์ที่มีทังสเทนเป็นองค์ประกอบ แต่ไม่สามารถระบุได้ชัดเจน การเกิดขึ้นของเฟสดังกล่าวน่าจะมาจากปริมาณของทังสเทนที่ใช้สูงกว่าจุดจำกัดในการละลาย (Solubility limit) ของทังสเทนใน BNT สำหรับในกรณีของ 0.05 และ 0.1 mol%W จะเห็นว่าปริมาณของเฟสอื่นค่อนข้างน้อย เมื่อนำผงดังกล่าวไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคพบว่าผงที่ได้มีลักษณะเกาะกันเป็นก้อน โดยมีขนาดของผงโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.23-0.27 μm ทั้งผงที่เจือและไม่เจือด้วยทังสเทน เนื่องจากในสองกรณีหลังเฟสที่ได้ค่อนข้างจะบริสุทธิ์ จึงถูกนำมาทำเป็นเซรามิกเพื่อศึกษาสมบัติต่อไป

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูป 4.22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง BNT บริสุทธิ์และ BNT เจือด้วยทั้งสแตโน ปริมาณ 0.05, 0.1, 0.2 และ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่ทำการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 °C

4.3.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมาทไซด์เดียมติดตามที่เจือด้วยทั้งสแตโน

จากการเตรียม BNT ที่มีทั้งสแตโนเป็นองค์ประกอบ 0.05 และ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แล้วนำไปอัดขึ้นรูปโดยอาศัยสายยึดเหนี่ยว (binder) PVA จำนวน 2 หยด โดยลักษณะเม็ดที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 ซม. จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างไปทำการศึกษาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเผาผนึกที่อุณหภูมิระหว่าง 1050 – 1200 °C แล้วนำมาทำการศึกษาเฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ผลดังแสดงในรูป 4.23

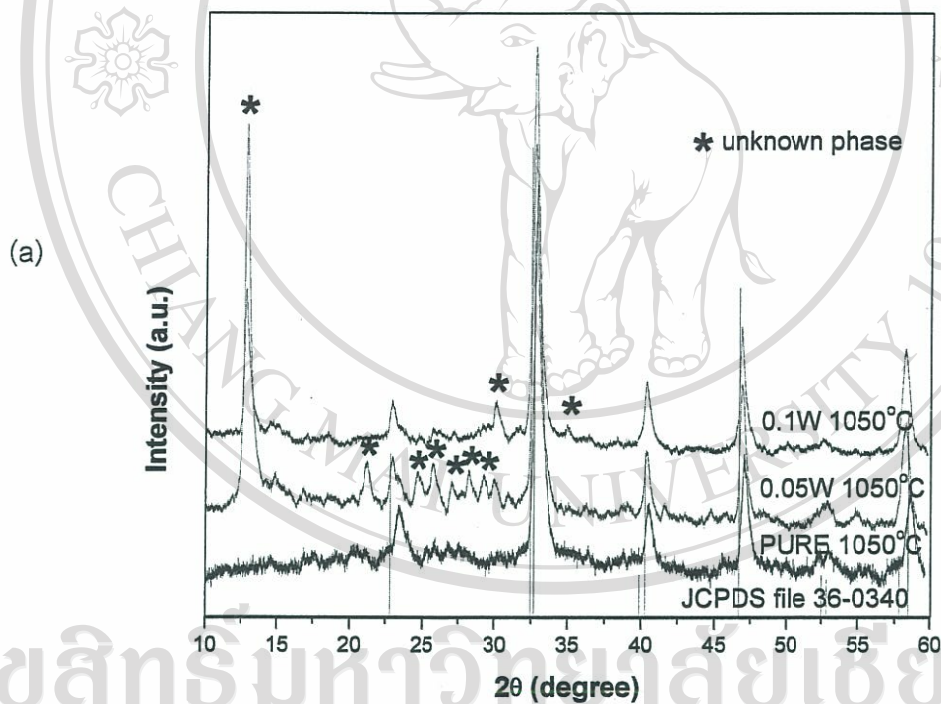
ที่อุณหภูมิ 1050 °C จะพบว่าที่ 0.05mol%W นั้น มีฟีดของเฟสอื่นปนเข้ามาโดยที่ในตอนแรกนั้นไม่พบในผงที่แคลไซต์ อย่างไรก็ตามที่ 0.1mol%W นั้น ปรากฏเป็นฟีดของเฟสอื่นที่มีตำแหน่งเดียวกับที่พบในผงแคลไซต์ จึงเชื่อว่า สารประกอบที่มีฟีดดังกล่าวเป็นสารประกอบที่ค่อนข้างจะเสถียร แต่มีปริมาณค่อนข้างต่ำคาดว่าไม่น่าจะมีผลต่อการวัดสมบัติของเซรามิกมากนัก

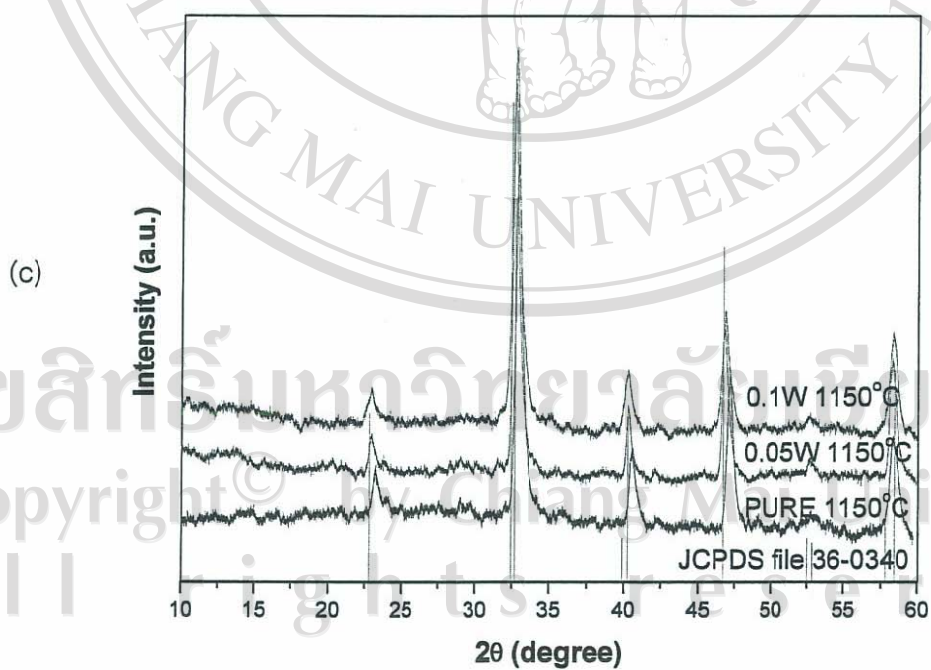
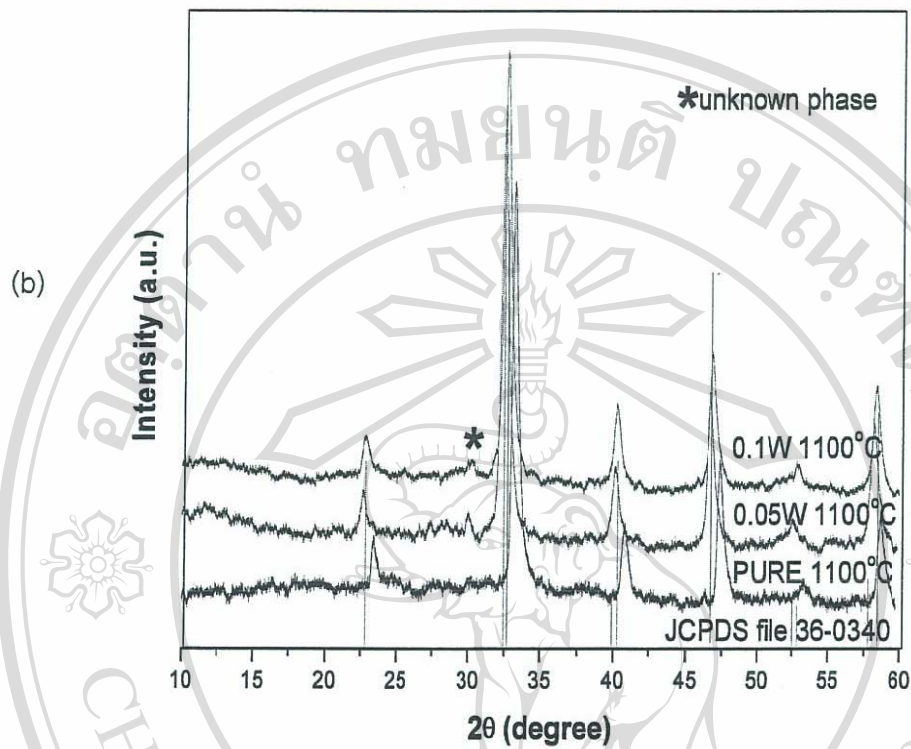
ที่อุณหภูมิ 1100 °C พบว่าชิ้นงานที่เจือด้วย 0.05 และ 0.1mol%W มีปริมาณของเฟสอื่นลดน้อยลงมากจนฟีดในแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกือบจะอยู่ในระดับเดียวกับแบ็คกราวนด์

(Background) ดังนั้น ดูเหมือนว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้น ทำให้เฟสที่ปนอยู่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาหรือการเกิดสารละลายของแข็งได้ดีขึ้น

ที่อุณหภูมิ 1150 °C จะเห็นว่า แทบจะไม่มีเฟสอื่นปนอยู่เลย ตำแหน่งและความเข้มสัมพัทธ์ของพีคในแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ก็มีลักษณะคล้ายคลึงกับของ BNT ดังนั้น จึงมีโครงสร้างผลึกที่เหมือนกัน

สำหรับที่อุณหภูมิ 1200 °C พบว่า เม็ดเซรามิก BNT ที่เจือด้วยทั้งสแตนทำปฏิกิริยากับภาชนะอะลูมินาที่ใช้ จนเกิดการหลอมขึ้น จึงไม่สามารถที่จะนำมาวิเคราะห์ได้





รูป 4.23 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT เจือด้วยทั้งสแตนเพาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1050 °C (b) 1100 °C และ (c) 1150 °C

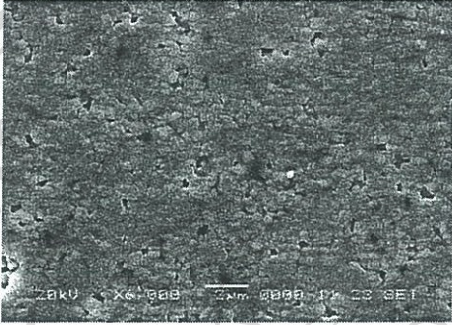
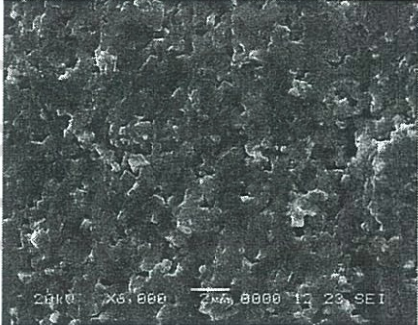
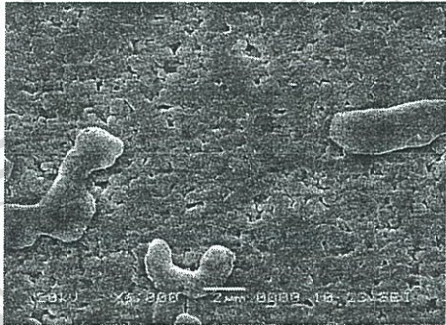
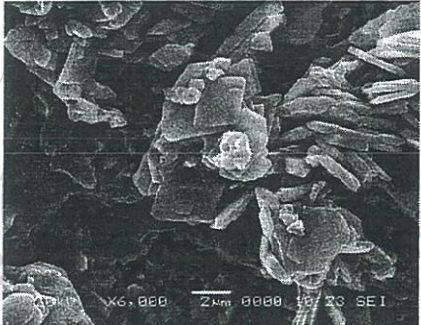
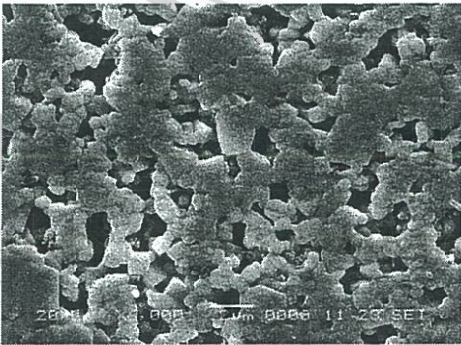
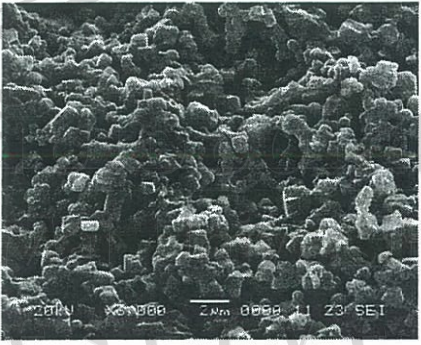
จากผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิกบิสฟีนอลเอไดเอมิตาเนต ที่มีทั้งสเดนเป็นองค์ประกอบ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดได้ผลแสดงดังตาราง 4.9-4.11

จากตาราง 4.9 พบว่าขนาดเกรนของเซรามิก BNT มีขนาดค่อนข้างเล็ก และเมื่อเจือด้วย ทั้งสเดนทำให้เกรนมีขนาดโตขึ้นเล็กน้อย และเมื่อสังเกตพื้นผิวของรอยแตกหักจะพบว่า ในเซรามิก BNT จะมีการแตกหักแบบผ่านเกรน (Intragranular fracture) แต่ในเซรามิก BNT เจือด้วย 0.1mol%W พบว่ามีการแตกหักแบบตามขอบเกรน (Intergranular fracture) ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่าการมีไฮดรอกซิลทั้งสเดนอยู่ในแลตทิซทำให้ตัวเกรนมีความแข็งแรงมากขึ้น สำหรับความสัมพันธ์ ระหว่างขนาดเกรนและลักษณะการแตกหักกับปริมาณของทั้งสเดนเมื่อใช้อุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น มีลักษณะเช่นเดียวกัน ดังในตาราง 4.10 และ 4.11


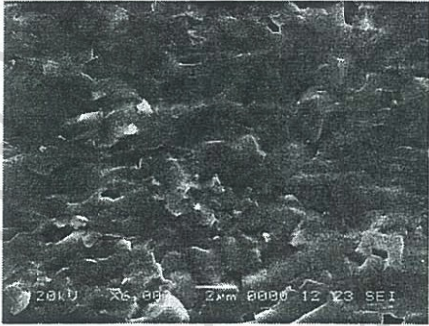

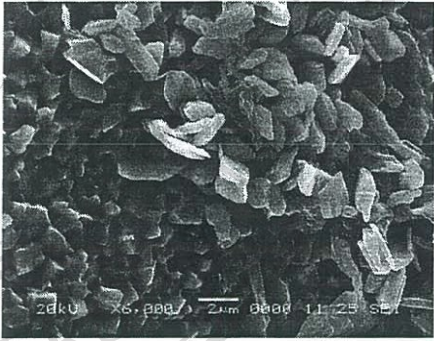
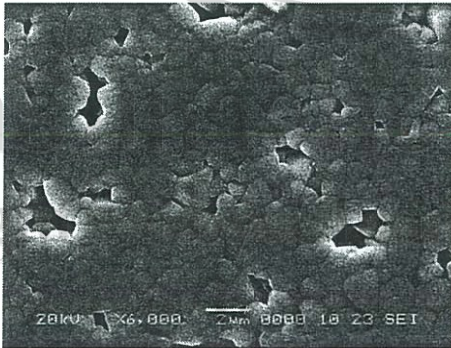
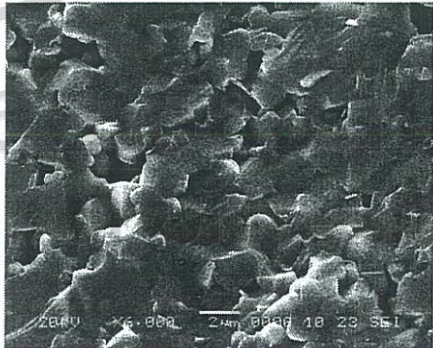
ในส่วนของเซรามิก BNT เจือด้วย 0.05mol%W ที่ทุกอุณหภูมิซินเตอร์พบโครงสร้าง จุลภาคที่แปลกออกไปจากชิ้นงานอื่น นั่นคือ มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นแผ่นแบนปนอยู่กับโครง สร้างที่เป็นเกรน คาดว่าโครงสร้างที่เป็นแผ่นแบนนั้น อาจจะเป็นเฟสอื่นที่ยังปนอยู่ดังที่เห็นจาก แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สำหรับสาเหตุที่พบแผ่นแบนในชิ้นงานดังกล่าว อาจจะเป็นเพราะ การกระจายตัวของทั้งสเดนมีความไม่สม่ำเสมอทั่วชิ้นงาน จึงทำให้บางบริเวณมีเฟสอื่นเกิดขึ้นได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

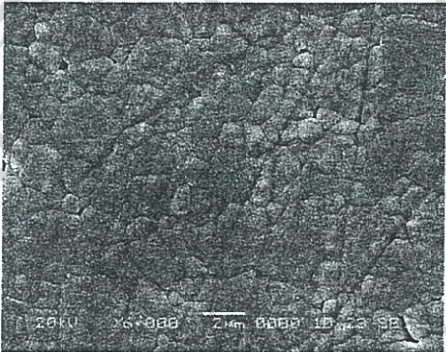
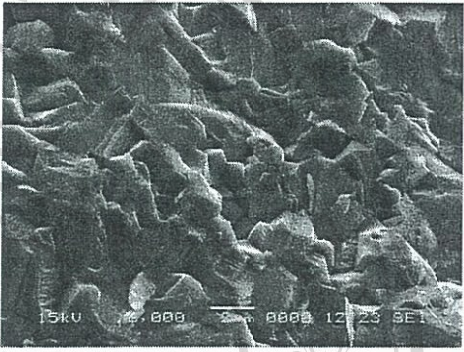
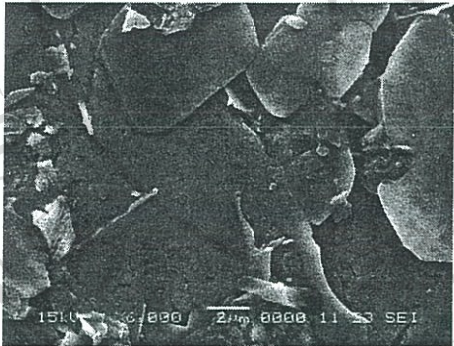
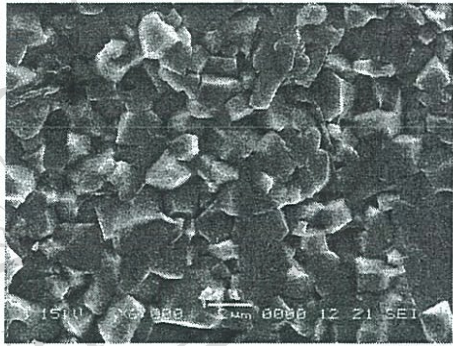
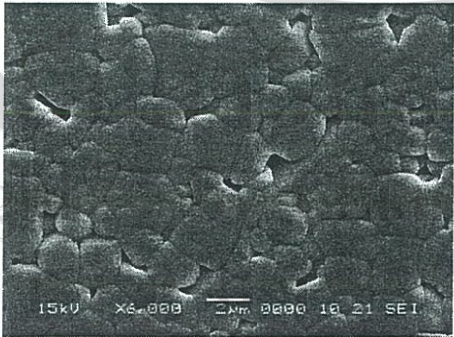
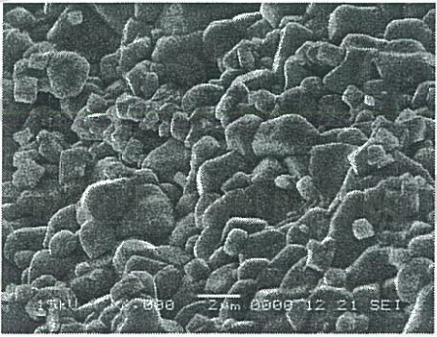
ตาราง 4.9 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของ BNT และ BNT เจือด้วยทั้งสแตนหลังจากที่ทำการเผา
 ผนึกที่อุณหภูมิ 1050 °ซ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 6000 เท่า

ปริมาณทั้งสแตน %โดยโมล	ขนาดเกรน (ไมครอน)	พื้นผิว	พื้นผิวของรอยแตกหัก
0.0	0.35 ± 0.03	 (ก)	 (ข)
0.05	0.44 ± 0.01	 (ค)	 (ง)
0.1	0.60 ± 0.02	 (จ)	 (ฉ)

ตาราง 4.10 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของ BNT และ BNT เจือด้วยทั้งสแตนหลังจากที่ทำการเผา
 ผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °ซ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 6000 เท่า

ปริมาณทั้งสแตน %โดยโมล	ขนาดเกรน (ไมครอน)	พื้นผิว	พื้นผิวของรอยแตกหัก
0.0	0.89 ± 0.02		
0.05	-		
0.1	0.89 ± 0.03		

ตาราง 4.11 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของ BNT และ BNT เจือด้วยทั้งสแตนหลังจากที่ทำการเผา
 ผนึกที่อุณหภูมิ 1150 °ซ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 6000 เท่า

ปริมาณทั้งสแตน %โดยโมล	ขนาดเกรน (ไมครอน)	พื้นผิว	พื้นผิวของรอยแตกหัก
0.0	1.48 ± 0.013	 (ก)	 (ข)
0.05	-	 (ค)	 (ง)
0.1	1.35 ± 0.07	 (จ)	 (ฉ)

4.3.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

สำหรับการทดลองนี้ได้ศึกษาถึงสมบัติทางกายภาพของสารเซรามิกบิสมาทโซเดียมดีทาเนตที่มีทั้งสแตนเป็นองค์ประกอบโดยได้ทำการตรวจสอบความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวเชิงเส้น ค่าที่วัดได้แสดงในตาราง 4.12 พบว่า ความหนาแน่นของเซรามิก BNT ที่ทุกอุณหภูมิซินเตอร์มีค่าใกล้เคียงกัน คืออยู่ในช่วง 95% ของความหนาแน่นสูงสุด (เทียบกับค่าจาก JCPDS) ซึ่งมีความสอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคในตาราง 4.9-4.11 แต่เมื่อเติมทั้งสแตนลงไป พบว่าแนวโน้มทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นลดลง ซึ่งสังเกตได้จากความพรุนที่เพิ่มขึ้นในโครงสร้างจุลภาค โดยเฉพาะที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำๆ สำหรับในระบบ BNT เจือด้วยทั้งสแตนนี้ ดูเหมือนว่าอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเผาซินเตอร์โดยที่เซรามิกยังมีความบริสุทธิ์ทางเฟสสูงสุดคือ 1150 °C และที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงๆ ความหนาแน่นของเซรามิก BNT และเซรามิก BNT เจือด้วยทั้งสแตนมีค่าใกล้เคียงกัน

ตาราง 4.12 แสดงค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นของ BNT บริสุทธิ์และ BNT ที่เจือด้วยทั้งสแตน ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิเผาเผือก (°C)	ปริมาณทั้งสแตน (mol%)	ร้อยละของ การหดตัวเชิงเส้น	ความหนาแน่น (g/cm ³)	% ความหนาแน่นเทียบกับทฤษฎี
1050	0.0	19.078 ± 0.412	5.765 ± 0.006	96.14
	0.05	18.289 ± 0.837	5.865 ± 0.034	-
	0.1	13.200 ± 0.276	4.611 ± 0.014	-
1100	0.0	20.678 ± 0.505	5.876 ± 0.016	97.99
	0.05	18.900 ± 0.132	5.785 ± 0.019	-
	0.1	18.811 ± 0.425	5.574 ± 0.032	-
1150	0.0	20.556 ± 0.836	5.676 ± 0.021	94.65
	0.05	18.544 ± 0.403	5.766 ± 0.017	-
	0.1	19.744 ± 0.213	5.695 ± 0.067	-

*ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของ BNT มีค่าเท่ากับ 5.997 g/cm³ (จาก JCPDS)

4.3.4 ผลการตรวจสอบสมบัติเชิงกลของเซรามิก

เมื่อนำเซรามิกที่ผ่านการเผาเผือกแล้วมาทำการวัดค่าความแข็ง โดยใช้หวักดแบบนูป (Knoop Hardness test, HK) วิกเกอร์ (Vickers Hardness test, HV) และทำการวัดค่าความยาวของรอยแตก (crack length) ที่เกิดจากการกดด้วยหวักดแบบวิกเกอร์เพื่อนำมาใช้

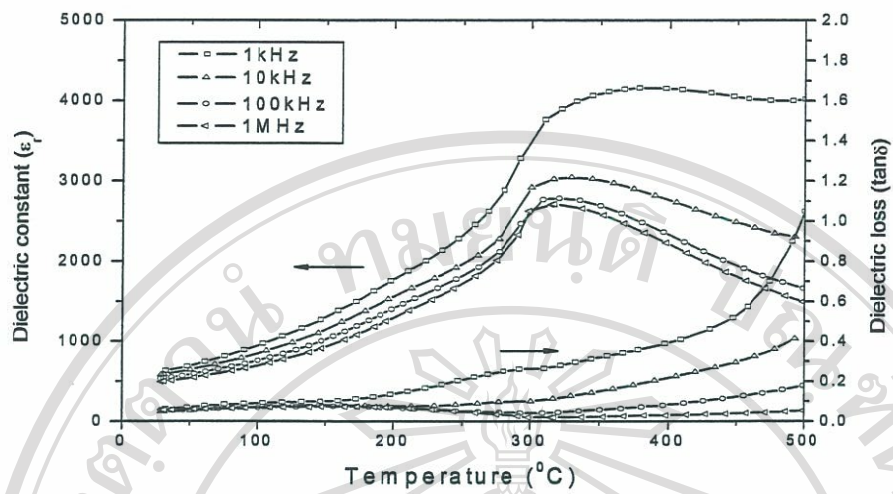
ในการคำนวณหาค่ามอดูลัสของยัง (Young's Modulus, E) และค่าความทนทาน ต่อรอยแตก (Fracture toughness, K_{IC}) ของเซรามิก BNT ที่มีทั้งสเดนเป็นองค์ประกอบพบว่า ค่าความแข็งที่ทำการทดสอบนั้นเป็นการวัดค่าความแข็งแบบจุลภาค (micro hardness) จาก ตาราง 4.10 ค่าความแข็งของเซรามิกที่ได้จะสอดคล้องกับผลของค่าความหนาแน่น นั่นคือ ค่าความแข็งที่มากที่สุดนั้นเป็นค่าความแข็งของ BNT บริสุทธิ์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 °C และพบว่าเมื่อเติมทั้งสเดนลงไปจะทำให้ค่าความแข็งลดลงเช่นเดียวกับค่าของความหนาแน่น เพราะถ้าหากดูจากโครงสร้างทางจุลภาคแล้วจะพบว่า สาเหตุที่สำคัญที่ทำให้ความหนาแน่น และค่าความแข็งลดลงคือเมื่อมีทั้งสเดนปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้เกิดรูพรุนเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง (ตาราง 4.10)

ค่ามอดูลัสของยังของสารเซรามิก BNT ที่มีทั้งสเดนเป็นองค์ประกอบที่ได้จากการทดลองนี้แสดงในตาราง 4.13 ซึ่งจะพบว่าเมื่อมีปริมาณของทั้งสเดนเพิ่มมากขึ้น จะทำให้มีค่ามอดูลัสของยังเพิ่มมากขึ้น เนื่องมาจากมีค่าความแข็งน้อยกว่า BNT บริสุทธิ์ ส่งผลให้มีการยืดหยุ่นมาก ยกเว้นชิ้นงานเซรามิกที่มี 0.1mol%W เผาที่อุณหภูมิขึ้นเตอร์ 1050 °C ที่มีค่ามอดูลัสของยังค่อนข้างต่ำ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความพรุนของชิ้นงาน

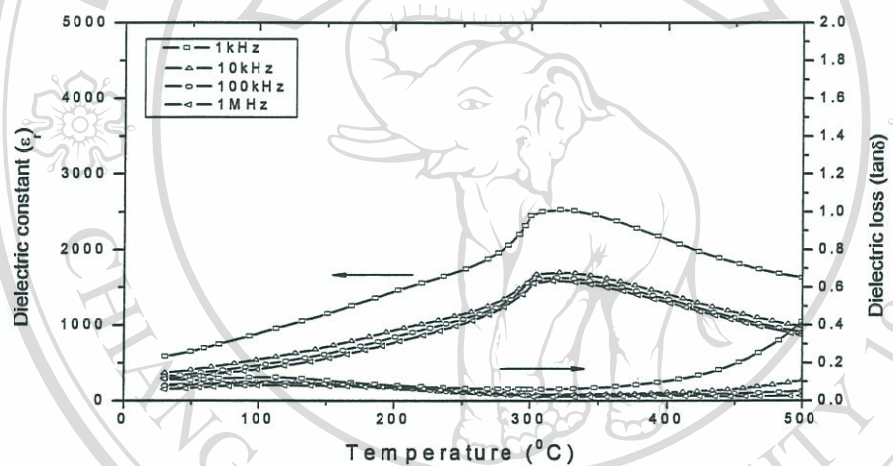
ค่าความทนทานต่อการแตกหักของ BNT ที่มีทั้งสเดนพบว่ามีค่าใกล้เคียงกับเซรามิก BNT ที่ทุกอุณหภูมิขึ้นเตอร์ ดังนั้น จะเห็นได้ว่า ที่อุณหภูมิขึ้นเตอร์สูงกว่า 1000 °C สมบัติเชิงกลโดยรวมของเซรามิก BNT เจือด้วยทั้งสเดนใกล้เคียงหรือดีกว่าเซรามิก BNT เล็กน้อย

ตาราง 4.13 สมบัติเชิงกลบางอย่างของเซรามิก BNT และ BNT เจือด้วยทั้งสเดน

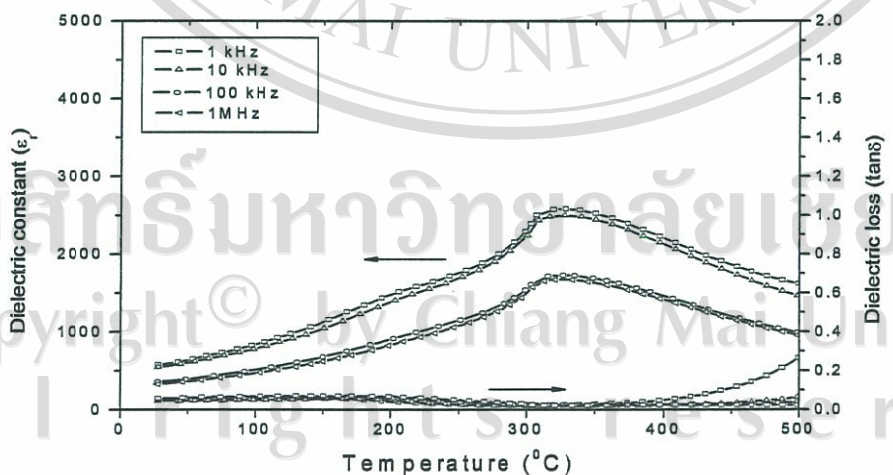
อุณหภูมิ เผา (°C)	ปริมาณ ทั้งสเดน (%)	ค่าความแข็ง ในหน่วยของ GPa	ค่าความแข็ง ในหน่วยของ วิกเกอร์ (GPa)	ความยาวของ รอยแตก (μm)	ค่ามอดูลัส ของยัง (GPa)	ความทนทาน ต่อการแตกหัก ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
1050	0.0	4.09 ± 0.58	6.33 ± 0.83	124.65 ± 16.28	43.33 ± 7.85	0.30 ± 0.06
	0.05	3.36 ± 0.06	7.12 ± 0.16	121.66 ± 0.28	50.39 ± 28.17	$0.30 \pm 0.09^*$
	0.1	1.98 ± 0.13	1.61 ± 0.09	201.85 ± 4.49	13.22 ± 0.55	0.31 ± 0.01
1100	0.1	3.48 ± 0.18	7.18 ± 0.21	119.88 ± 6.92	44.03 ± 7.39	0.30 ± 0.02
	0.05	4.35 ± 0.42	6.14 ± 0.25	124.74 ± 8.35	65.30 ± 5.14	0.37 ± 0.05
	0.1	4.68 ± 0.19	5.07 ± 0.18	134.09 ± 3.69	61.04 ± 7.88	0.35 ± 0.05
1150	0.0	5.25 ± 0.55	6.27 ± 0.38	144.88 ± 6.20	58.50 ± 30.07	0.37 ± 0.02
	0.05	4.78 ± 0.50	6.27 ± 0.42	130.33 ± 3.11	80.38 ± 41.34	0.37 ± 0.11



(a)

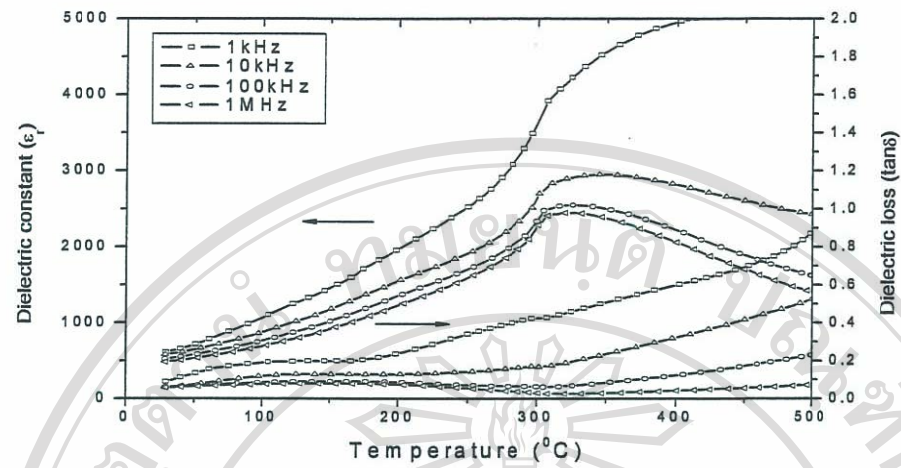


(b)

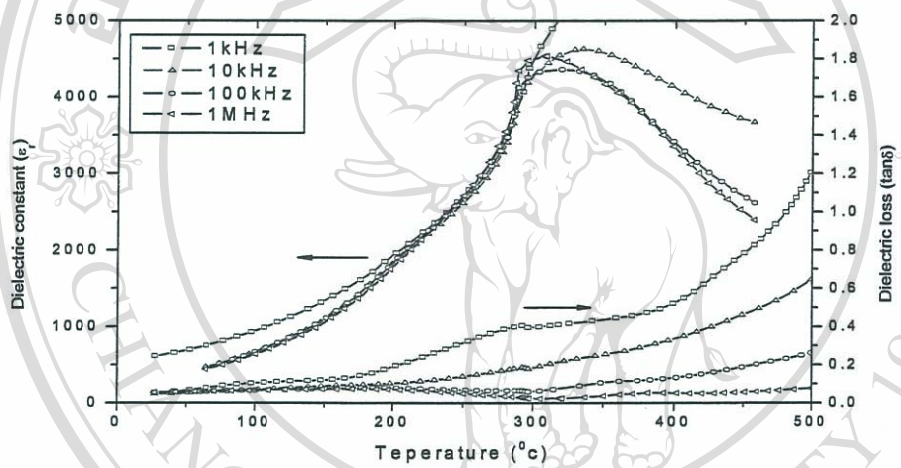


(c)

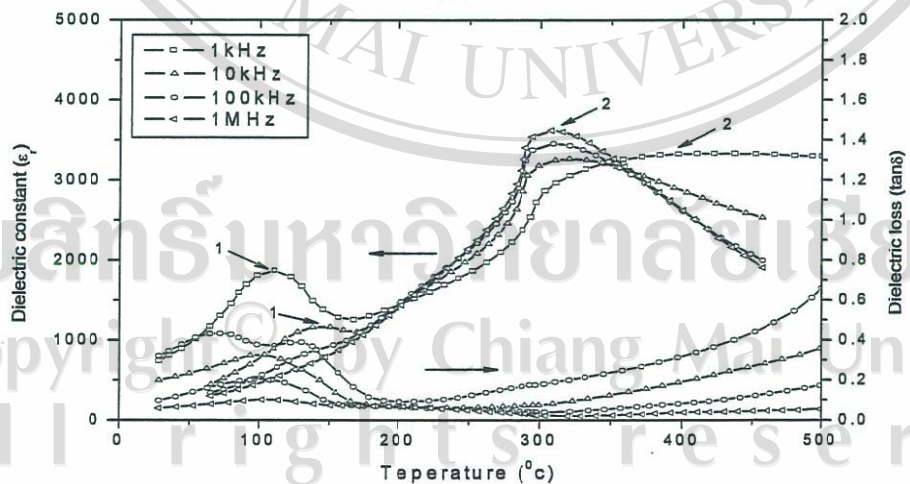
รูป 4.24 กราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNT เจือด้วยทั้ง สแตนในปริมาณ (a) 0.00 mol% (b) 0.05 mol% (c) 0.10 mol% ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1050 °C



(a)

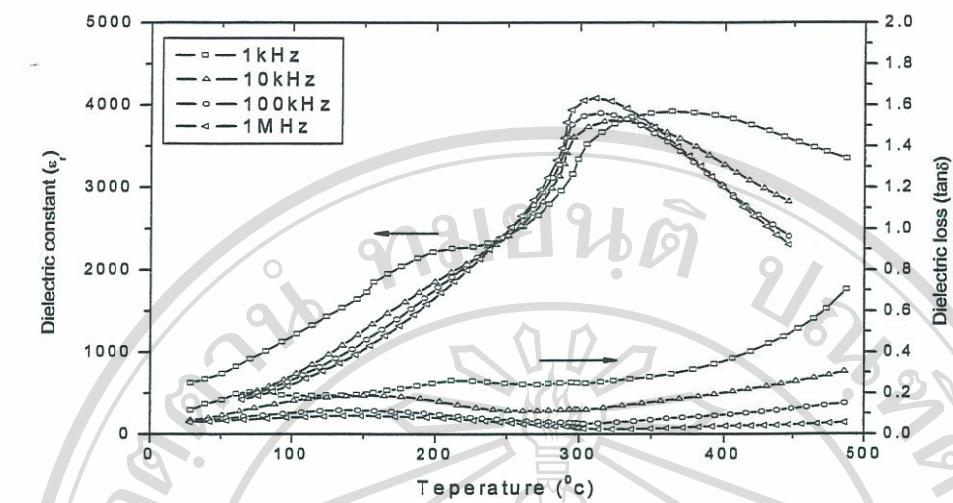


(b)

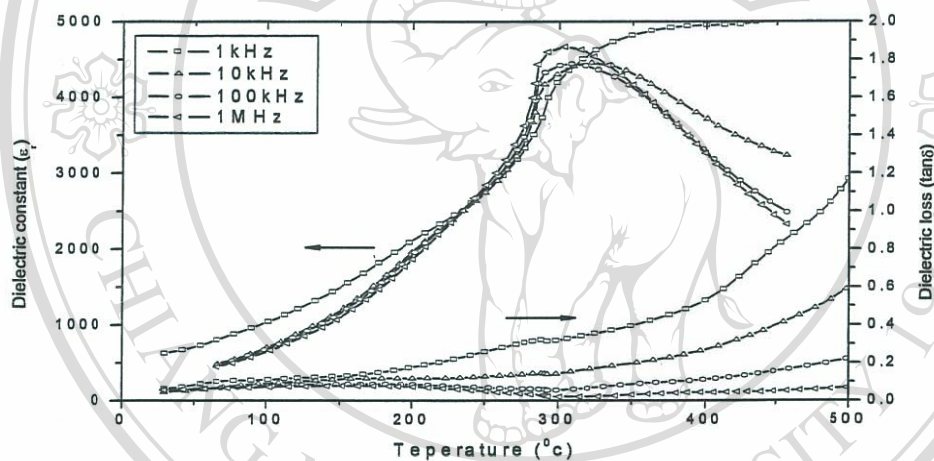


(c)

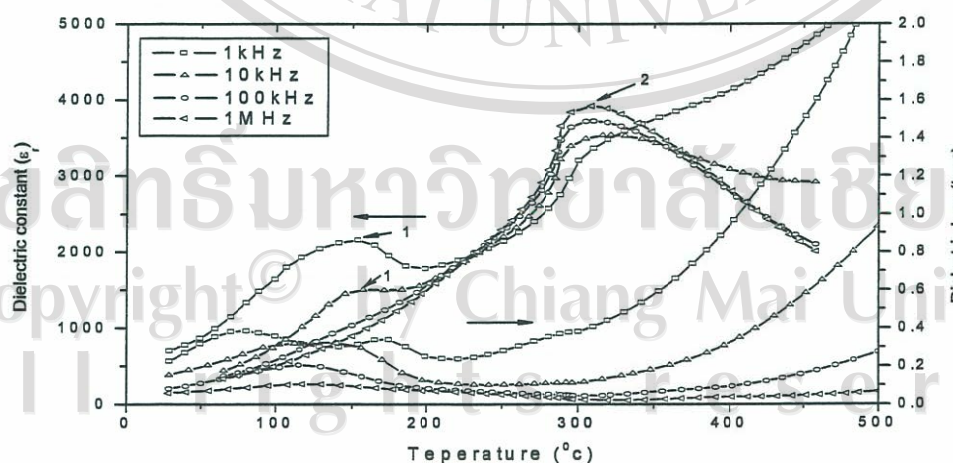
รูป 4.25 กราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNT เจือด้วยทั้ง สเตนในปริมาณ (a) 0.00 mol% (b) 0.05 mol% (c) 0.10 mol% ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1100 °C



(a)

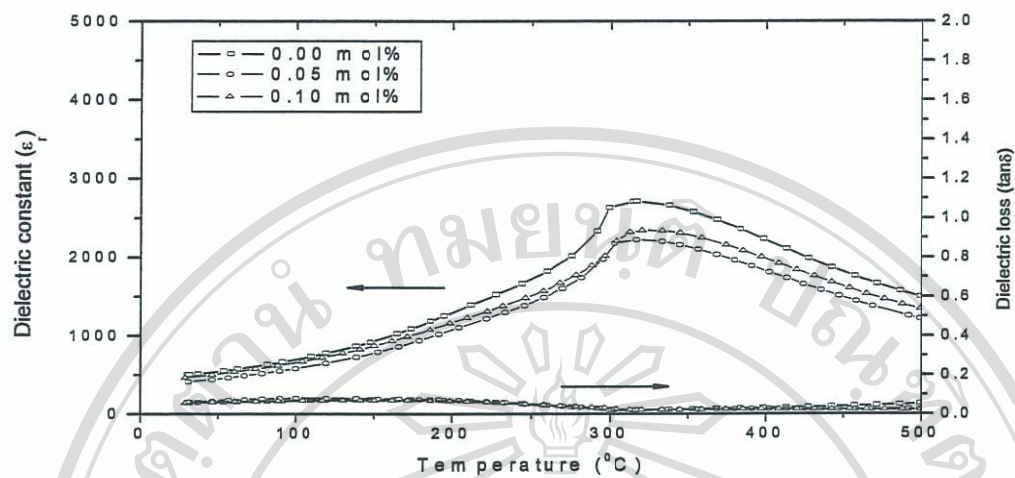


(b)

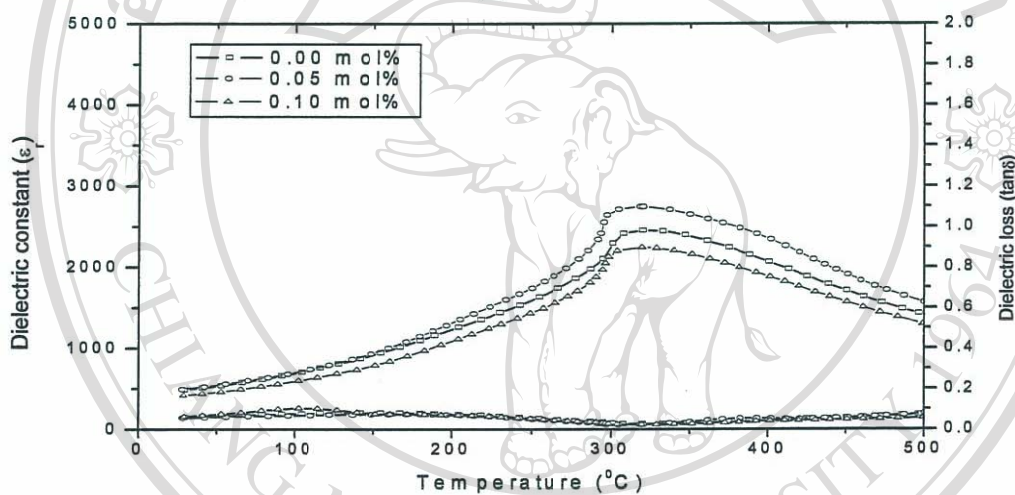


(c)

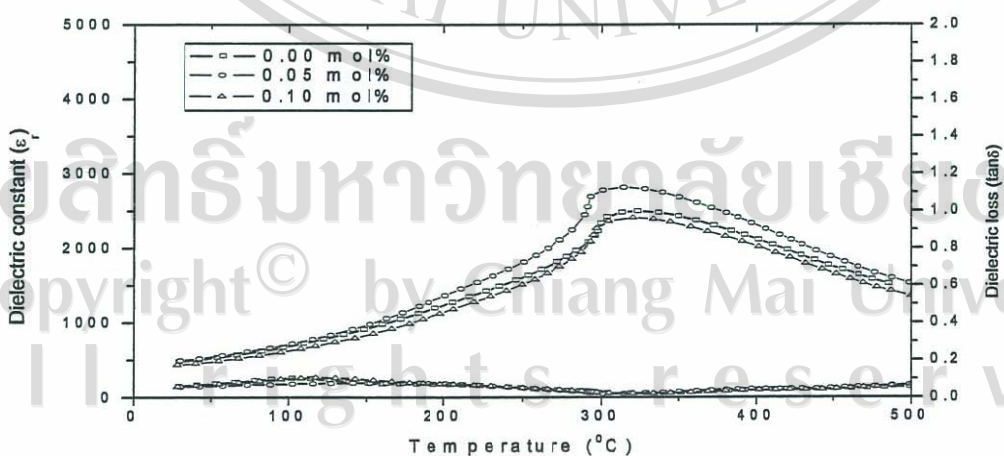
รูป 4.26 กราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNT เจือด้วยทั้ง สตะนไบปริมาณ (a) 0.00 mol% (b) 0.05 mol% (c) 0.10 mol% ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 °C



(a)



(b)



(c)

รูป 4.27 กราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNT เจือด้วยทั้ง สแตนเพาท์อุณหภูมิตั้งแต่ (a) 1050 °C (b) 1100 °C (c) 1150 °C ที่ความถี่ 1 MHz

ตาราง 4.14 แสดงค่าไดอิเล็กตริกในระบบ BNT-W (28–500 °C) ที่ความถี่ 1MHz

W (mol%)	อุณหภูมิเผาผลาญ (°C)	ค่าไดอิเล็กตริก (ϵ_r)	Curie temperature (°C)
0.00	1050	2710.994	317
	1100	2453.599	324
	1150	2495.708	321
0.05	1050	2224.521	319
	1100	2746.694	318
	1150	2818.304	315
0.10	1050	2344.448	326
	1100	2243.701	319
	1150	2408.877	320

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved

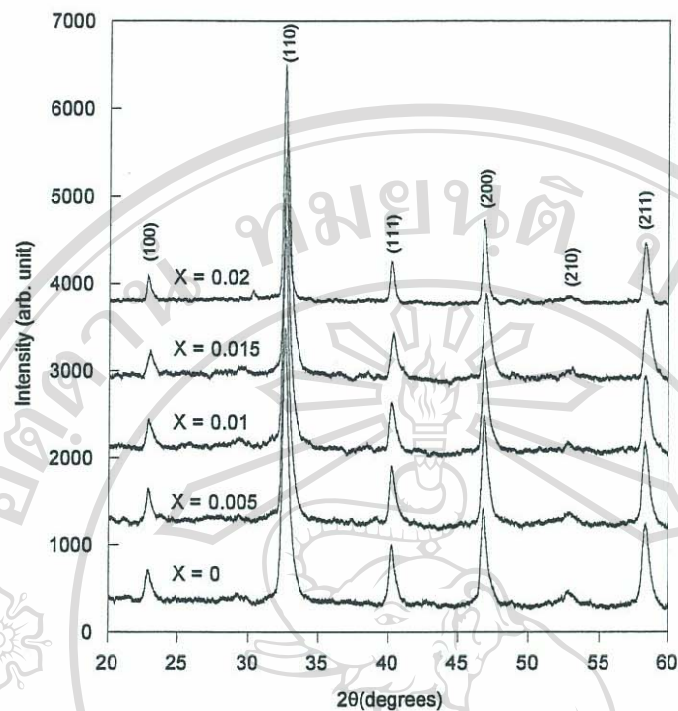
4.4 บิสมีทไบเซียมไดทาเนตเจือด้วยไดสโพรเซียม

4.4.1 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมีทไบเซียมไดทาเนตที่เจือด้วยไดสโพรเซียม

การเตรียมผงและเซรามิก BNT เจือด้วยไดสโพรเซียมมีลักษณะเช่นเดียวกับการเตรียมผงและเซรามิกเจือด้วยแคทไอออนชนิดอื่น แต่ในกรณีนี้ จะอาศัยข้อมูลในเรื่องของตัวแปรในกระบวนการเตรียม และจากประสบการณ์ที่ผ่านมา การสังเคราะห์ผงที่อุณหภูมิ 800 °C สามารถให้ผงที่มีความบริสุทธิ์สูง และการใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1050 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมเซรามิกในกลุ่มของ BNT ดังนั้น ผงและเซรามิกของ BNT เจือด้วยไดสโพรเซียมจึงมาจากกระบวนการสังเคราะห์และซินเตอร์โดยใช้อุณหภูมิดังกล่าว

จากผลของการวิเคราะห์ผง BNT เจือด้วยไดสโพรเซียมพบว่า มีลักษณะเช่นเดียวกับเซรามิก ดังแสดงในรูป 4.28 พบว่า ชิ้นงานที่มีปริมาณของไดสโพรเซียมสูงสุดมีฟีดของเฟสอื่นปนมา แต่อยู่ในปริมาณที่น้อยมาก และมีอยู่หนึ่งฟีด การวิเคราะห์ว่าเป็นเฟสของสารประกอบใดจึงเป็นเรื่องยาก แต่ในชิ้นงานอื่นไม่พบว่ามีเฟสอื่นปนอยู่ สำหรับตำแหน่งของฟีด เช่น ฟีด (111) ที่ระบุในรูป และตาราง 4.15 มีการเคลื่อนตำแหน่งเล็กน้อย แต่การเคลื่อนตำแหน่งดูเหมือนจะไม่มีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน สำหรับความไม่แน่นอนในการศึกษาการเข้าไปแทนที่ของไอออนไดสโพรเซียมในแลตทิซของ BNT เนื่องจากปัจจัยสองสามประการคือ ประการแรก ไดสโพรเซียมสามารถมีค่าเวเลนซ์ได้สองค่าคือ +2 และ +3 และเวเลนซ์ที่ต่างกันจะทำให้ขนาดของไอออนต่างไปด้วย นอกจากนี้ การศึกษาของ Tsur และคณะ [27] และ Lee และคณะ [28] พบว่า ในวัสดุ BaTiO_3 และ $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ไดสโพรเซียมมีลักษณะเป็นแอมโฟเทอริก (Amphoteric) นั่นคือ ไอออนไดสโพรเซียมสามารถเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของแบเรียมหรือไททาเนียมก็ได้ทำให้เป็นการยากที่จะระบุแน่ชัดว่า ไอออนไดสโพรเซียมเข้าไปอยู่ตำแหน่งใด

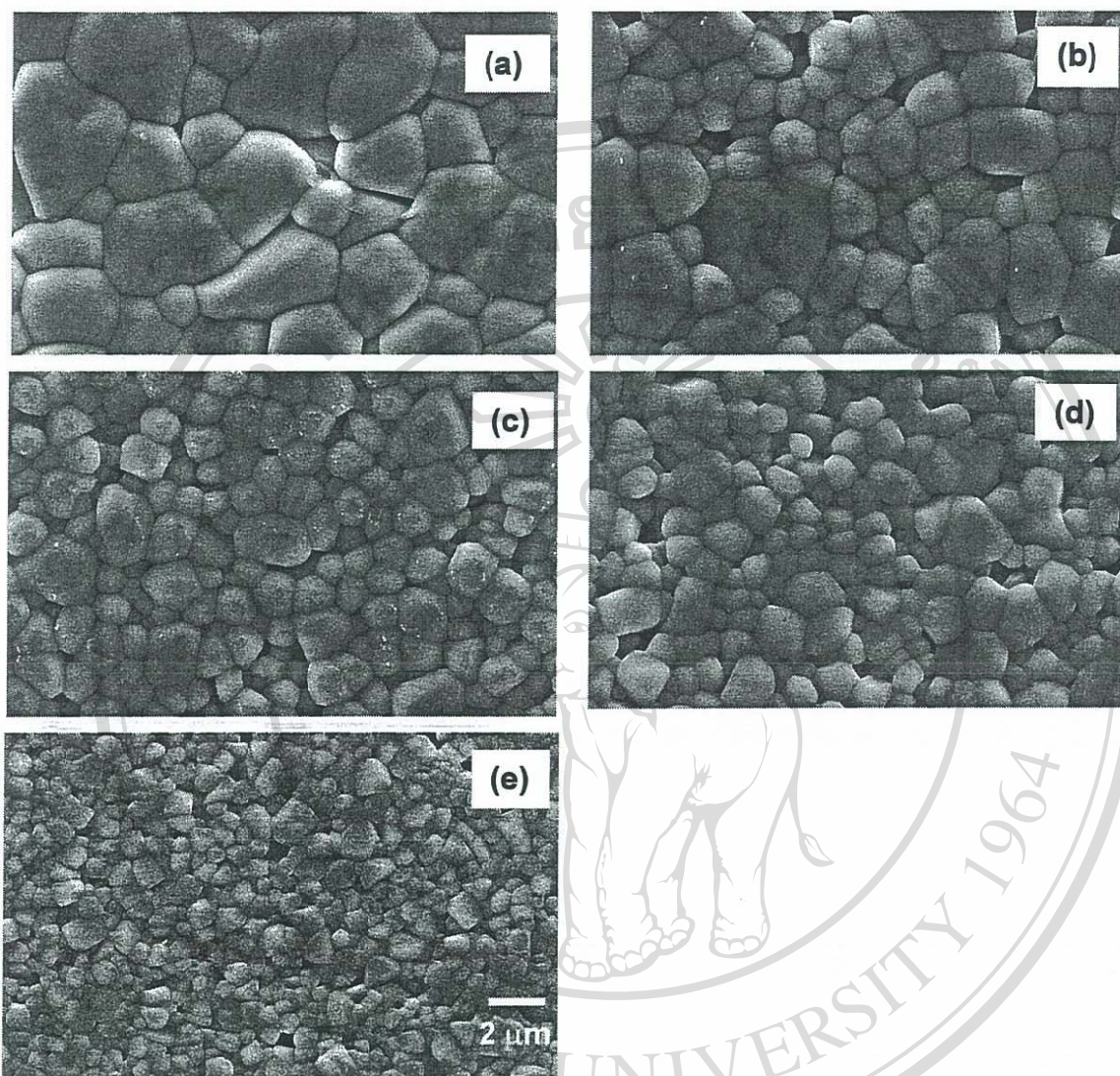
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูป 4.28 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT เจือด้วยไดสโปรเซียม

4.4.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

ภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวเซรามิก BNT เจือด้วยไดสโปรเซียม หลังจากถูกกัดด้วยความร้อน (Thermal etching) ถูกแสดงในรูป 4.29 จะสังเกตเห็นว่า โดยรวมแล้ว การเติมไดสโปรเซียมลงใน BNT ทำให้ขนาดของเกรนเล็กลง ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการศึกษาผลของไดสโปรเซียมใน BaTiO_3 [29] ผลของไดสโปรเซียมที่มีต่อขนาดเกรนเห็นได้ชัดที่สุดในชิ้นงานที่เจือด้วย 2mol%Dy นอกจากนี้ จะเห็นว่าชิ้นงานที่มีไดสโปรเซียมจะมีรูพรุนมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่ลดลง (ตาราง 4.15) อย่างไรก็ตาม ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานทั้งหมดมีค่าอย่างน้อย 95% ของความหนาแน่นในทางทฤษฎี



รูป 4.29 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก BNT เจือด้วยไดสโพรเซียมในปริมาณ (a) 0 mol% (b) 0.5 mol% (c) 1.0 mol% (d) 1.5 mol% และ (e) 2.0 mol%

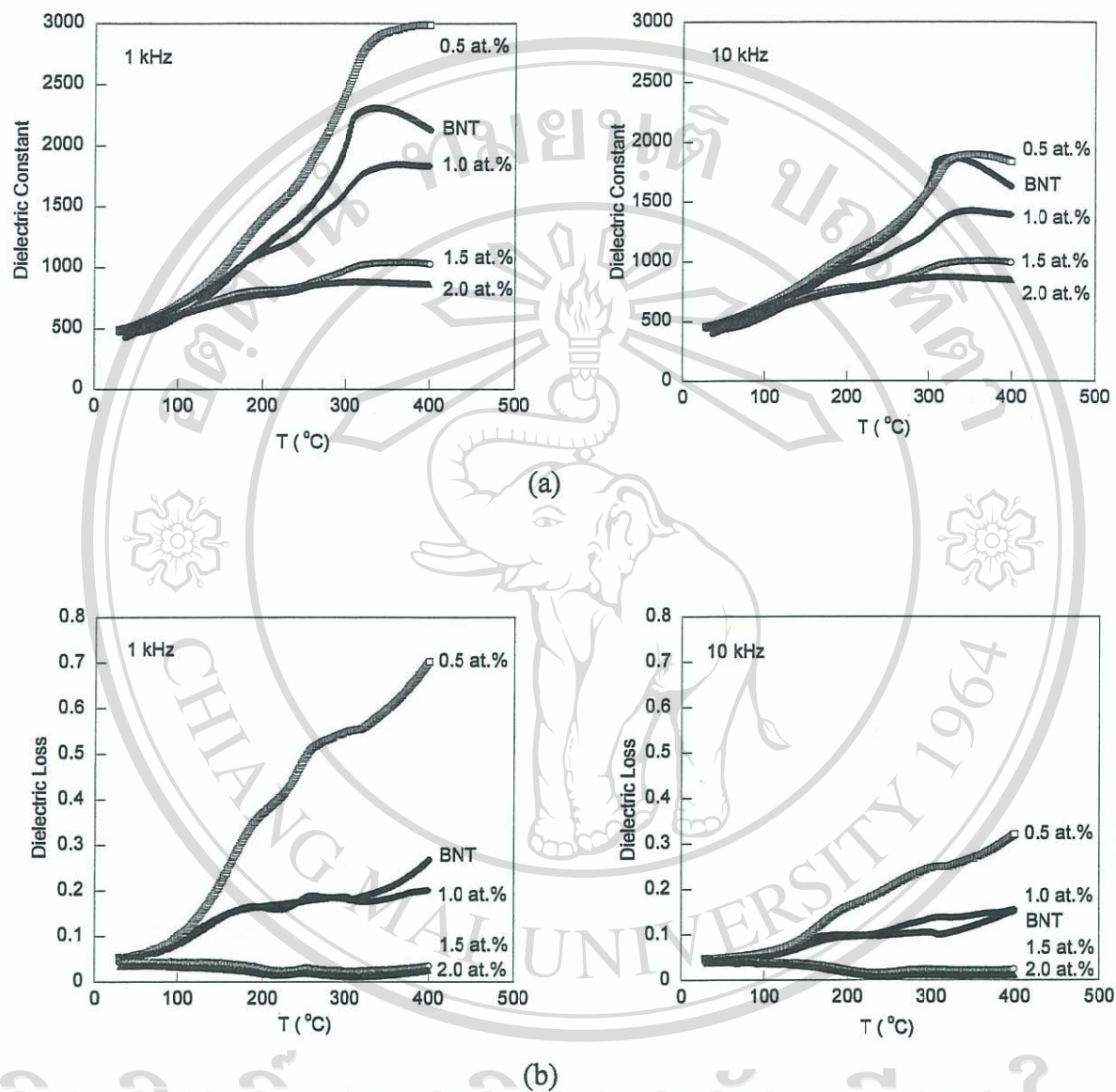
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved

4.4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก

รูป 4.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNT เจือด้วยไดสโพรเซียมที่ความถี่ 1 kHz และ 10 kHz จากค่าที่วัดได้พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ BNT ที่เจือด้วยไดสโพรเซียมมีค่าสูงกว่าของ BNT บริสุทธิ์เล็กน้อย แต่ที่อุณหภูมิสูง ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ BNT ที่มีและไม่มีสารเจือเริ่มจะแตกต่างกัน โดยพบว่าที่ปริมาณไดสโพรเซียมต่ำๆ (0.5mol%Dy) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงกว่า BNT แต่ที่ปริมาณไดสโพรเซียมสูงขึ้นพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าต่ำกว่าของ BNT แนวโน้มที่วัดได้นี้คล้ายคลึงกับในเซรามิก BaTiO_3 เจือด้วยไดสโพรเซียมที่พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุดถูกพบในชั้นงานที่มีปริมาณของไดสโพรเซียม 0.4 mol% ผู้รายงานผลดังกล่าวได้กล่าวว่า ค่าไดอิเล็กตริกที่สูงขึ้นแบบผิดปกตินี้ น่าจะเกิดจากผลของโพลาไรเซชันแมกซ์เวลล์-แวกเนอร์ (Polarizational Maxwell-Wagner effect) ต่อบริเวณต่อ (Interfaces) [29]

ที่ปริมาณไดสโพรเซียมสูงขึ้น (1.5mol% และ 2.0mol%) พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของชั้นงานไม่ขึ้นกับความถี่ นอกจากนี้ จากรูป 4.30 ยังสังเกตได้อีกว่า สำหรับเซรามิก BNT บริสุทธิ์ ค่าอุณหภูมิคูรีมีค่าใกล้เคียงกับ 320°C ที่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากนักวิจัยอื่น การเติมไดสโพรเซียมลงใน BNT แทบจะไม่มีผลต่อค่าอุณหภูมิคูรี ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าว ได้ถูกพบใน BaTiO_3 เจือด้วยไดสโพรเซียมโดย Yamaji และคณะ [29] โดยพวกเขาพบว่า ในช่วงความเข้มข้นของไดสโพรเซียม 0.4-1.2 mol% ค่าอุณหภูมิคูรีลดลงน้อยมากคือจาก $122.5-119.3^\circ\text{C}$ เป็นไปได้ว่า การเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าเวเลนซ์ และการทำให้ปริมาณของประจุที่มีส่วนในการเคลื่อนตำแหน่งของอุณหภูมิคูรี ในงานวิจัยนี้พบว่า การเติมไดสโพรเซียมทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมีรูปแบบที่กว้างขึ้นแทนที่จะเป็นพีคสูงชัน

ในรูปที่ 4.30 (b) เป็นการเปรียบเทียบค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNT เจือด้วยไดสโพรเซียมและ BNT บริสุทธิ์ จะสังเกตได้ว่าชั้นงานที่ไม่มีสารเจือและที่ความเข้มข้นของไดสโพรเซียมต่ำๆ ค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งแปรผันตามความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิ อย่างไรก็ตาม เมื่อเติมไดสโพรเซียมในปริมาณที่สูงขึ้น (1.5mol% และ 2.0mol%) พบว่าค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าค่อนข้างต่ำ (น้อยกว่า 0.05) ภายในช่วงอุณหภูมิที่วัดได้ ดังนั้น ดูเหมือนว่า การเติมไดสโพรเซียมลงใน BNT นอกจากจะทำให้ค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกต่ำ และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและความถี่ อาจทำให้วัสดุที่มีสารเจือนี้ถูกนำไปใช้งานจริงได้มากขึ้น แต่ทั้งนี้ต้องมีการวิจัยต่อไปเพื่อเพิ่มขนาดของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกโดยที่ควบคุมให้การสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าต่ำที่สุด



รูป 4.30 กราฟแสดง (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (b) ค่าสูญเสียไดอิเล็กตริก ของเซรามิก BNT เจือด้วยโดสโปรเซียม ที่ความถี่ 1 kHz และ 10 kHz

Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ตาราง 4.15 สมบัติที่อุณหภูมิห้องของ BNT เจือด้วยไดสโพรเซียม

	BNT	0.5 mol%Dy	1.0 mol%Dy	1.5 mol%Dy	2.0mol%Dy
position of (111) peak (degrees)	40.28	40.24	40.23	40.34	40.21
grain size (μm)	3.0 ± 0.5	1.8 ± 0.3	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.7 ± 0.2
density (g/cm^3)	5.87	5.75	5.78	5.72	5.83
dielectric constant (1 kHz, 40 °C)	434	505	511	487	490
dielectric loss (1 kHz, 40 °C)	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04
dielectric constant (10 kHz, 40 °C)	407	473	480	457	467
dielectric loss (10 kHz, 40 °C)	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04
dielectric constant (1 kHz, 320 °C)	2285	2765	1767	1024	886
dielectric loss (1 kHz, 320 °C)	0.19	0.56	0.18	0.03	0.01
dielectric constant (10 kHz, 320 °C)	1867	1822	1379	987	875
dielectric loss (10 kHz, 320 °C)	0.10	0.25	0.14	0.02	0.01

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

สำหรับการวิจัยในเรื่องผลของการเติมแคโทดไอออนที่มีต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกของเซรามิก บิสมาทไธเดียมไดทาเนตนั้น อาจสรุปโดยรวมได้เป็นข้อๆดังนี้

5.1.1 ในการเติมไอออนเซอร์โคเนียมที่มีค่าเวเลนซ์เท่ากับไอออนไททาเนียม แต่มีขนาดไอออนใหญ่กว่า ทำให้เกิดการเคลื่อนตำแหน่งของพีคในแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับการที่ขนาดของแลตทิซมีขนาดใหญ่ขึ้น สำหรับสมบัติเชิงกลนั้น ดูเหมือนจะไม่มีเปลี่ยนแปลงมากนัก ถึงแม้ว่าขนาดของเกรนและความหนาแน่นจะมีค่าเพิ่มขึ้นก็ตาม แต่สมบัติทางด้านไดอิเล็กตริกนั้น พบว่ามีพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกปรากฏในช่วงอุณหภูมิต่ำ ซึ่งคาดว่าอาจจะเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกหรือเปลี่ยนสภาพทางไฟฟ้าก็ได้

5.1.2 การเติมทั้งสแตนที่มีเวเลนซ์สูงกว่าไททาเนียมไอออน พบว่าปริมาณที่ทั้งสแตนสามารถละลายในแลตทิซของ BNT นั้นมีน้อยมาก ทั้งนี้ สาเหตุหลักน่าจะมาจากความแตกต่างของเวเลนซ์นั่นเอง และเมื่อเติมทั้งสแตนแล้วพบว่าโครงสร้างจุลภาคมีลักษณะพรุนขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่ลดลง อย่างไรก็ตาม จากการศึกษารอยแตกหักของเซรามิก พบว่าการมีไอออนทั้งสแตนอยู่ในแลตทิซทำให้เกรนมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงๆ พบว่าที่ปริมาณทั้งสแตนสูง จะมีพีคในช่วงอุณหภูมิต่ำคล้ายคลึงกับในกรณีของเซอร์โคเนียม ซึ่งอาจจะเป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกหรือสภาพทางไฟฟ้าเช่นกัน สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNT ที่มีและไม่มีทั้งสแตนนั้น ดูเหมือนจะไม่มีมีความแตกต่างกันมากนัก

5.1.3 การเติมไดสโพรเซียมลงในแลตทิซที่คาดว่าน่าจะเข้าไปแทนที่ไอออนบิสมาทหรือไธเดียม นั้น จากการศึกษารูปร่างจุลภาคพบว่า เซรามิกมีลักษณะพรุนขึ้นเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับสมการเคมีที่บ่งบอกถึงการเกิดช่องว่างขึ้นหลังจากเติมสารเจือลงไป และสอดคล้องกับความหนาแน่นที่ลดลงเมื่อเทียบกับเซรามิก BNT บริสุทธิ์ นอกจากนี้ เมื่อปริมาณของไดสโพรเซียมเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนของเซรามิกมีค่าลดลง สำหรับค่าคงที่ทางไดอิเล็กตริกนั้น พบว่าที่ปริมาณไดสโพรเซียมต่ำๆ ค่าไดอิเล็กตริกจะมีค่าสูงกว่าชิ้นงาน BNT บริสุทธิ์หรือชิ้นงานที่มีไดสโพรเซียมในปริมาณสูง อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณของไดสโพรเซียมทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าที่เสถียรในช่วงอุณหภูมิกว้างทำให้วัสดุ BNT ที่มีไอออนไดสโพรเซียมอยู่อาจถูกนำไปใช้งานได้จริง แต่จะต้องมีการเพิ่มค่าไดอิเล็กตริกให้สูงขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการทำวิจัยที่ควรจะทำให้ต่อเนื่องจากผลการวิจัยที่ได้นี้ อาจแบ่งได้เป็นข้อๆเช่นกัน

5.2.1 ในอนาคต ควรจะมีการศึกษาผลของการเติมเซอร์โคเนียมในปริมาณมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากในระบบที่มีคนศึกษาไว้แล้วเช่น PZT เป็นการศึกษาแบบทั้งหมดระบุว่า PbTiO_3 และ PbZrO_3 สำหรับ ในระบบ BNT ควรจะมีการศึกษาเช่นเดียวกันเพื่อการพัฒนาวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกไร้สารตะกั่ว

5.2.2 เนื่องจากว่า ไอออนที่เติมลงในงานวิจัยนี้ มีค่าเวเลนซ์เท่ากับหรือสูงกว่าไอออนที่เข้าไปแทนที่ ในอนาคต จึงต้องมีการศึกษาการเจือ BNT ด้วยไอออนที่มีค่าเวเลนซ์ต่ำกว่า เช่น ไอออนของเหล็ก เป็นต้น เพื่อให้การเปรียบเทียบสมบัติของการเติมแคทไอออนมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

5.2.3 การวิเคราะห์ตัวอย่างโดยการหาอีสเทอร์ซีสของชิ้นงาน ทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูง มีความจำเป็นอย่างยิ่งต่อการจำแนกชนิดของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก

5.2.4 เนื่องจากวัสดุ BNT อาจถูกนำไปใช้งานในด้านเพียโซอิเล็กตริก ดังนั้น การวัดค่าคงที่เพียโซอิเล็กตริกจึงมีความสำคัญต่อการวิจัยขั้นต่อไป

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เอกสารอ้างอิง

- [1] G.H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. 82, 4, 797 (1999)
- [2] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976
- [3] W.D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering: An Introduction, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1991
- [4] A.J. Moulson and J.M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties, Applications, 2nd Ed., John Wiley & Sons, West Sussex, 2003
- [5] K. Uchino, Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors, (H.L. Ruller, ed.), Kluwer Academic, Boston, 1997
- [6] A.G. Evans and E.A. Charles, J. Amer. Ceram. Soc. 59, 371 (1976)
- [7] K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, Commun. Amer. Ceram. Soc., C-116, Jul. (1982)
- [8] D.B. Marshall, T. Norma and A.G. Evans, J. Am. Ceram. Soc. 65, C175 (1980)
- [9] V.V. Ivanova, A.G. Kapyshev, Y.N. Venevtsev and G.S. Zhdanov, Acad. Sci. USSR. Bull. Phys. Ser. 26, 3, 358 (1962)
- [10] G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya and N.N. Krainik, Sov. Phys. Solid State 2, 2651 (1962)
- [11] C.F. Buhrer, J. Chem. Phys. 36, 798 (1962)
- [12] J. Suchanicz, K. Roleder, a. Kania and J. Handerek, Ferroelectrics 77, 107 (1988)
- [13] K. Roleder, J. Suchanicz and A. Kania, Ferroelectrics 89, 1 (1989)
- [14] I.P. Pronin, P.P. Syrnikov, V.A. Isupov, V.M. Egorov and N.V. Zaitseva, Ferroelectrics 63, 153 (1985)
- [15] S.B. Vakhrushev, V.A. Isupov, B.E. Kvyatkovsky, N.M. Okuneva and I.P. Pronin, Ferroelectrics 63, 153 (1985)
- [16] V.A. Isupov, P.L. Strelets and I.A. Serova, Sov. Phys. Solid State 6, 615 (1984)
- [17] K. Sakata and Y. Masuda, Ferroelectrics 7, 347 (1974)
- [18] K.S. Hong and S.-E. Park, J. Appl. Phys. 79, 1, 388 (1996)

- [19] T. Takenaka, K.-I. Maruyama and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 9B, 2236 (1991)
- [20] S. Kuharuangrong and W. Schulze, J. Am. Ceram. Soc. 79, 5, 1273 (1996)
- [21] H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 6055 (1997)
- [22] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5564 (1999)
- [23] H. Ishii, H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 5660 (2001)
- [24] J.K. Lee, J.Y. Yi and K.-S. Hong, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 6003 (2001)
- [25] วรณวิทย์ ไชยสาร, ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบและสมบัติเชิงกลในเซรามิกแบเรียมไทเทเนต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต, การค้นคว้าแบบอิสระวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (วัสดุศาสตร์), มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (2546)
- [26] ชันทอง ทรงศิริ, การศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกผสมเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต, การค้นคว้าแบบอิสระวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (วัสดุศาสตร์), มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (2547)
- [27] Y.Tsur, T.D. Dunbar and C.A. Randall, J. Electroceram. 7, 25 (2001)
- [28] W.-H. Lee, W.A. Groen, H. Schreinemacher and D. Hennings, J. Electroceram. 5, 1, 31 (2000)
- [29] A. Yamaji, Y. Enomoto, K. Kinoshita and T. Murakami, J. Am. Ceram. Soc. 60, 3-4, 97 (1977)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- 1.1 ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติชื่อ Journal of Electroceramics (Impact Factor = 1.124)
A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon and Tawee Tunkasiri, "Effects of Dysprosium Oxide Addition in Bismuth Sodium Titanate Ceramics" (2006)
- 1.2 ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติชื่อ Journal of Materials Science (Impact Factor = 0.864)
O. Khamman, A. Watcharapasorn, K. Pengpat and T. Tunkasiri, "Fine Grained Bismuth Sodium Titanate Ceramics Prepared via Vibro-milling Method" (2006)

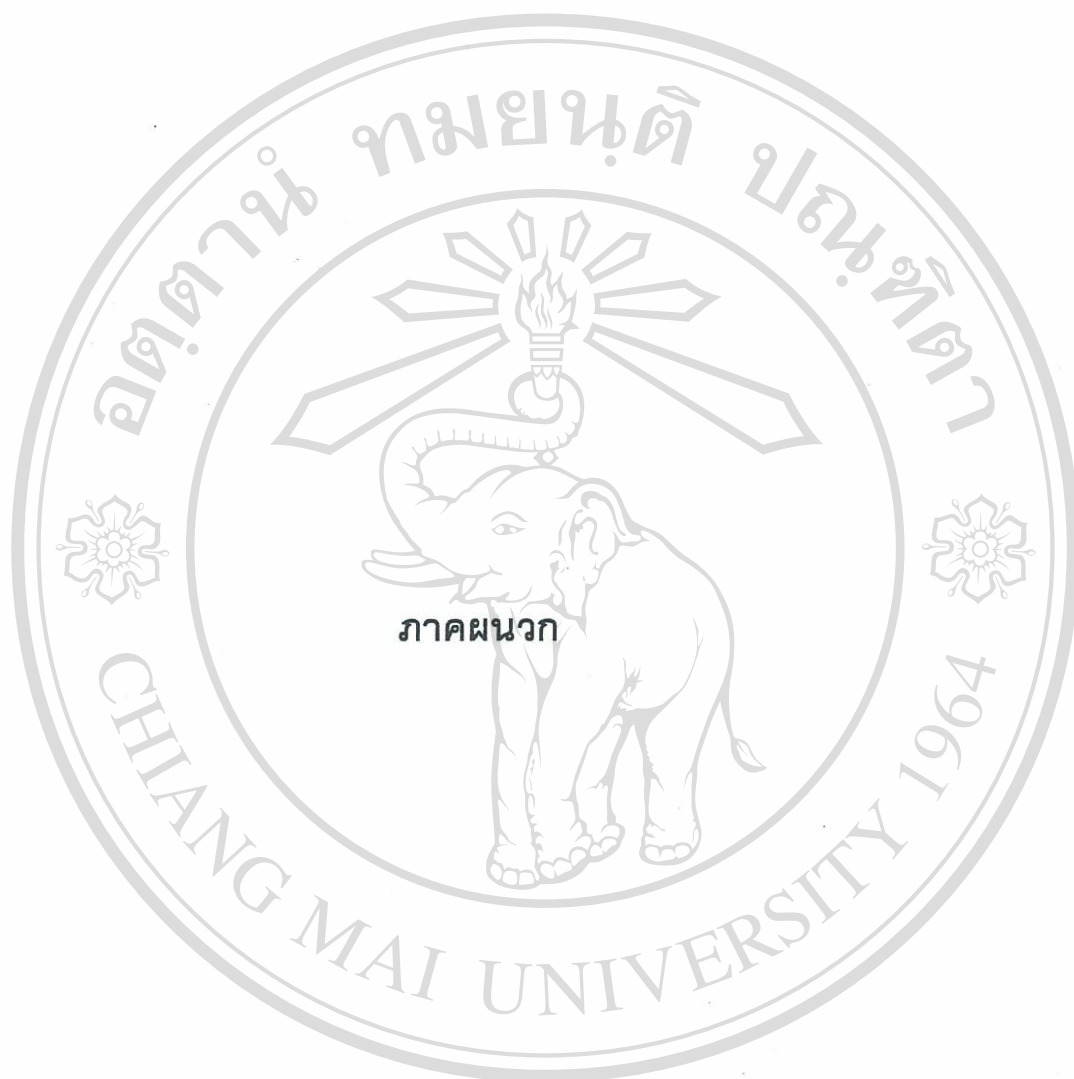
2. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์

- 2.1 สามารถสร้างงานวิจัยใหม่ที่น่าสนใจและช่วยให้เกิดการพัฒนาการวิจัยด้านวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกส์ในประเทศไทยได้
- 2.2 สามารถใช้งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการเรียนการสอน ในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- 2.3 สามารถผลิตผลงานวิจัยเพื่อนำเสนอและแลกเปลี่ยนผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับชาติและนานาชาติได้
- 2.4 สามารถผลิตบัณฑิตในระดับปริญญาตรี เป็นจำนวน 6 คนภายในระยะเวลาสองปี ที่ดำเนินโครงการ
- 2.5 การสร้างเครือข่ายและความร่วมมือในการทำวิจัยกับคณาจารย์และนักวิจัยภายในสถาบันและหน่วยงานต่างนอกสถาบันได้

3. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ

- 3.1 ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ Chiang Mai Journal of Science
Anucha Watcharapasorn, Sukanda Jiansirisomboon and Tawee Tunkasiri,
Microstructures and Mechanical Properties of Zirconium-Doped Bismuth
Sodium Titanate Ceramics, *Chiang Mai J. Sci.* 33, 2, 3 (2006)
- 3.2 ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ Journal of Microscopy of Thailand
Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon, Synthesis and
Microstructural Evaluation of W-doped Bismuth Sodium Titanate Ceramics,
J. Microscopy Soc. Thailand, 20, 1 93 (2006)
- 3.3 ได้นำเสนอในการประชุมวิชาการ The 23rd Annual Conference of the
Microscopy Society of Thailand, Bangkok, Thailand, 22-24 February 2006
ในหัวข้อเรื่อง Synthesis and Microstructural Evaluation of W-doped Bismuth
Sodium Titanate Ceramics
- 3.4 ได้นำเสนอในการประชุมวิชาการนานาชาติ The 4th Asian Meeting on
Electroceramics, June 27-30, 2005, Hangzhou, China ในหัวข้อเรื่อง Effects of
Dysprosium Oxide Addition in Bismuth Sodium Titanate Ceramics
- 3.5 ได้นำเสนอในการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่
31, 18-20 ตุลาคม 2548, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา
ในหัวข้อเรื่อง Microstructure and Mechanical Properties of Zirconium-Doped
Bismuth Sodium Titanate

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

December 21, 2005

Manuscript Number: P-097

Title: Effects of Dysprosium Oxide Addition in Bismuth Sodium Titanate Ceramics

Author(s): ANUCHA WATCHARAPASORN, SUKANDA JANSIRISOMBOON &

TAWEE TUNKASIRI

Dear Author(s),

Thank you very much for your invaluable contribution to AEMC-4, and we are pleased to confirm that your above paper has been accepted for publication in the AMEC-4 special issue of Journal of Electroceramics.

Sincerely yours,



X. Yao
Guest Editor
JECR Special Issue
Lab. Functional Mater.
Tongji University
Shanghai 200092, China



X.M. Chen
Guest Editor
JECR Special Issue
Dept. Mater. Sci. Eng.
Zhejiang University
Hangzhou 310027, China



C.W. Nan
Guest Editor
JECR Special Issue
Dept. Mater. Sci. Eng.
Tsinghua University
Beijing 100084, China

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

Effects of Dysprosium Oxide Addition in Bismuth Sodium Titanate Ceramics

ANUCHA WATCHARAPASORN*, SUKANDA JIANSIRISOMBOON & TAWEE TUNKASIRI

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

Abstract

This research focuses on the preparation and characterization of dysprosium-doped bismuth sodium titanate (BNT) ceramics. The compounds were prepared using the conventional mixed-oxide method. The amount of dysprosium oxide used was varied from 0 to 2 at.%. The mixed powders were calcined at 800 °C and checked for phase purity using X-ray diffraction technique. The powders were then cold-pressed into small pellets which were subsequently sintered at 1050 °C for 2 hours. The results from density measurement and SEM micrographs showed that highly dense and high-purity ceramics were obtained. The grain size of Dy-doped samples was found to decrease with increasing Dy content. Compared to pure BNT, the addition of Dy₂O₃ in BNT ceramics slightly increased the dielectric constant values near room temperature. In addition, the Dy doping resulted in a more diffused transition temperature, less frequency dependence of the dielectric constant and very low values of the dielectric loss.

Keywords: bismuth sodium titanate, dysprosium oxide, dielectric properties

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

1. Introduction

It is well known that addition of one or more rare-earth oxides into another oxide compound can induce changes in its various properties. In electroceramic material such as lead zirconate titanate (PZT), the addition of an off-valent rare-earth ion (e.g. La^{3+}) has been found to affect its physical as well as electrical properties. Some La-doped PZT (or PLZT) compositions were found to produce ceramics with high density and good transparency which make them suitable for electro-optic applications [1]. For non-lead electroceramics, Yamaji et al [2] have investigated the effect of doping Dy_2O_3 in BaTiO_3 and found that the average grain sizes of doped ceramics were smaller while the dielectric constants were greater than those of undoped BaTiO_3 over a wide range of temperature.

The doping of rare-earth ions in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ or BNT, one of the potential lead-free ferroelectric materials, has not been much investigated. Herabut and Safari [3] studied the effect of lanthanum ion addition and found that, at small doping (< 2 at.%), the dielectric, piezoelectric and electromechanical properties were improved. Aparna et al [4] also found the relaxation behavior in impedance and dielectric properties in La-doped BNT, indicating its possible application over a wide temperature range.

In order to further investigate the influence of rare-earth ions in bismuth sodium titanate, this research studies the addition of dysprosium oxide at low doping level, and their physical and electrical properties are characterized.

2. Experimental Procedure

The Dy-doped BNT powders were prepared from the mixed powder of Bi_2O_3 ($>98\%$, Fluka), Na_2CO_3 (99.5%, Carlo Erba), TiO_2 ($>99\%$, Riedel-de Haën) and Dy_2O_3 (99.9%, Cerac). The amount of Dy_2O_3 used was calculated according to the chemical formula, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{Dy}_x\text{TiO}_3$, where $x = 0.005, 0.010, 0.015$ and 0.020 . The starting powder

mixtures were ball milled for 24 hours, calcined at 800 °C for 2 hours, and checked for phase purity using a powder X-ray diffractometer (Siemens D500). During calcination, the weight loss was found to be minimal (< 2%). The calcined powders were then ball milled for another 24 hours and pressed into small pellets, which were subsequently sintered at 1050 °C for 2 hours in a presence of BNT powder in order to compensate for evaporation loss that might have occurred. The densities of these samples were measured using a simple mass-volume measurement as well as the Archimedes' method. For the morphology studies, each sintered ceramic was polished and thermally etched at 950 °C for 15 minutes. A scanning electron microscope (JEOL JSM-5910LV) was used to investigate their microstructural details. The dielectric constant and dielectric loss were measured over a wide range of temperature using an LCR HITESTER connected to a high temperature furnace. The results between doped and undoped samples were compared and discussed.

3. Results and Discussion

3.1 Physical and structural characterization of undoped and Dy-doped BNT ceramics

Figure 1 shows the powder X-ray diffraction patterns of all samples investigated. The positions and intensities of X-ray diffraction peaks of doped BNT's are very similar to the undoped one and correspond to the rhombohedral lattice. The sample with highest Dy content shows a small impurity peak whose phase could not be determined. Within the detectability limit of the X-ray diffractometer, the rest of the samples were virtually single phase. There was a slight shift in X-ray peaks among these samples. However, it was irregular and a general trend could not be established. An example of (111) peak positions is shown in Table 1. One difficulty related to the studies of Dy-ion substitution in BNT lattice is the fact that Dy is actually a multivalent ion, i.e. it can be +2 or +3, and these valences give different ionic sizes. Another difficulty is from the findings of Tsur et al [5] and Lee et al [6] on rare-earth

ion doped BaTiO₃ and Ba(Ti,Zr)O₃ ceramics that Dy ion is amphoteric, i.e. it can go to either A-site (Ba) or B-site (Ti,Zr). In BNT, A-site has two ions (Bi and Na) and this causes further complication in determination of Dy distribution in the lattice, and consequently how the lattice changes its shape.

Microstructures of the ceramics were revealed by SEM micrographs as shown in Fig. 2. It can be seen that in general, doping with Dy resulted in a decrease in grain size which is in agreement with a previous study on BaTiO₃ system [2]. The largest effect on grain size reduction was observed in the sample containing 2.0 at.%Dy. It can also be noticed that the doped samples contain a higher number of pores than the undoped sample, suggesting that the former had lower densities than the latter. This observation was supported by the measured density values as listed in Table 1. In any case, the densities of all samples were at least 95% of their theoretical values. Detailed investigation of the surface morphology of most Dy-doped ceramics showed some regions containing a small amount of tiny particles. The energy dispersive analysis suggested that these were titanium-rich phase. Apparently, such small amount of impurities could not be detected by X-ray diffraction technique and their peak intensities were at or below the background level.

3.2 Dielectric properties of Dy-doped BNT ceramics

The temperature and frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss were plotted in Fig. 3. In Fig. 3 (a), the dielectric constants of all samples at 1 kHz and 10 kHz are shown. Near room temperature, the values of all samples were comparable although the Dy-doped samples had slightly larger values than those of the undoped sample (see also Table 1).

At higher temperatures, the values of dielectric constant for pure BNT and Dy-doped BNT started to deviate. At 0.5 at.%Dy doping, the values became higher while for the other

doped samples, the dielectric constants were lower than those of the undoped sample. This trend was similarly observed in Dy-doped BaTiO₃ where the maximum dielectric constant was obtained at 0.4 at.% Dy doping. The authors suggested that the abnormally high values of dielectric constants at this amount of doping were attributed to the interfacial polarizational Maxwell-Wagner effect [2]. At higher Dy content (i.e. 1.5 and 2.0 at.%), the dielectric constants of Dy-doped BNT samples became independent of frequency. It can be noticed that for pure BNT, the transition temperatures (T_C) for both frequencies were near 320 °C, which is in agreement with the literature value. There was almost no shift in T_C when Dy₂O₃ was added into BNT. This behavior was also observed in Dy-doped BaTiO₃ by Yamaji et al [2]. They found that as Dy concentration varied from 0.4-1.2 at.%, the T_C values of Dy-doped BaTiO₃ decreased only very slightly, i.e. from 122.5-119.3 °C. It is possible that valence fluctuation of Dy ions and charge compensation played a role in this small shift of T_C . In this experiment, the addition of Dy also caused the transition temperature to become more diffused.

In Fig. 3 (b), the dielectric loss of the Dy-doped BNT and pure BNT were compared at 1 and 10 kHz. It can be seen that, with low or no Dy doping, the loss increased with temperature, following the temperature dependency of the dielectric constant. At higher Dy doping (1.5 and 2.0 at.%), the loss remained very low (i.e. less than 0.05) over the whole temperature range of measurement. Hence, the combination of low loss, and nearly no dependence of dielectric constant on temperature and frequency is quite attractive for actual applications. Future studies should be carried out to improve the magnitude of dielectric constant while keeping the dielectric loss low.

4. Conclusions

Highly dense dysprosium doped BNT ceramics were successfully fabricated using conventional mixed-oxide method. The microstructures of the samples showed that the average grain size decreased with increasing dysprosium content. The dielectric property measurement showed that the dielectric constant near room temperature of the dysprosium-doped samples were slightly greater than those of the undoped sample. At higher temperatures, however, the values started to deviate. Except at lowest doping, the values of the dielectric constant of Dy-doped BNT were lower than those of pure BNT. In addition, the higher amount of Dy doping caused the dielectric constant to become nearly independent of frequency and have very low dielectric loss. These properties suggests a possible use of these materials in applications where constant values of dielectric constant are required, providing that its magnitude could be further increased.

Acknowledgments

This research was supported by the Thailand Research Fund, contract no. MRG4780073.

References

- [1] G.H. Haertling and C.E. Land, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 1, 1 (1971)
- [2] A. Yamaji, Y. Enomoto, K. Kinoshita and T. Murakami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 3-4, 97 (1977)
- [3] A. Herabut and A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 11, 2954 (1997)
- [4] M. Aparna, T. Bhimasankaram, G.S. Kumar and G. Prasad, *Mod. Phys. Lett. B*, **16**, 26, 1007 (2002)
- [5] Y. Tsur, T.D. Dunbar and C.A. Randall, *J. Electroceram.*, **7**, 25 (2001)

[6] W.-H. Lee, W.A. Groen, H. Schreinemacher and D. Hennings, *J. Electroceram.*, **5**, 1, 31

(2000)



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Table 1. Some properties of pure and Dy-doped BNT at room temperature.

	BNT	0.5 at.%Dy	1.0 at.%Dy	1.5 at.%Dy	2.0 at.%Dy
position of (111) peak (degrees)	40.28	40.24	40.23	40.34	40.21
grain size (μm)	3.0 ± 0.5	1.8 ± 0.3	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.7 ± 0.2
density (g/cm^3)	5.87	5.75	5.78	5.72	5.83
dielectric constant (1 kHz, 40 °C)	434	505	511	487	490
dielectric loss (1 kHz, 40 °C)	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04
dielectric constant (10 kHz, 40 °C)	407	473	480	457	467
dielectric loss (10 kHz, 40 °C)	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04
dielectric constant (1 kHz, 320 °C)	2285	2765	1767	1024	886
dielectric loss (1 kHz, 320 °C)	0.19	0.56	0.18	0.03	0.01
dielectric constant (10 kHz, 320 °C)	1867	1822	1379	987	875
dielectric loss (10 kHz, 320 °C)	0.10	0.25	0.14	0.02	0.01

(The table can be placed right before Conclusions.)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Figure captions

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of sintered Dy-doped ceramics according to chemical formula, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{Dy}_x\text{TiO}_3$.

(this figure can be put after the first paragraph of section 3.1)

Fig. 2. Scanning electron micrographs of BNT ceramics: (a) undoped, (b) 0.5 at.%Dy, (c) 1.0 at.%Dy, (d) 1.5 at.%Dy, and (e) 2.0 at.%Dy.

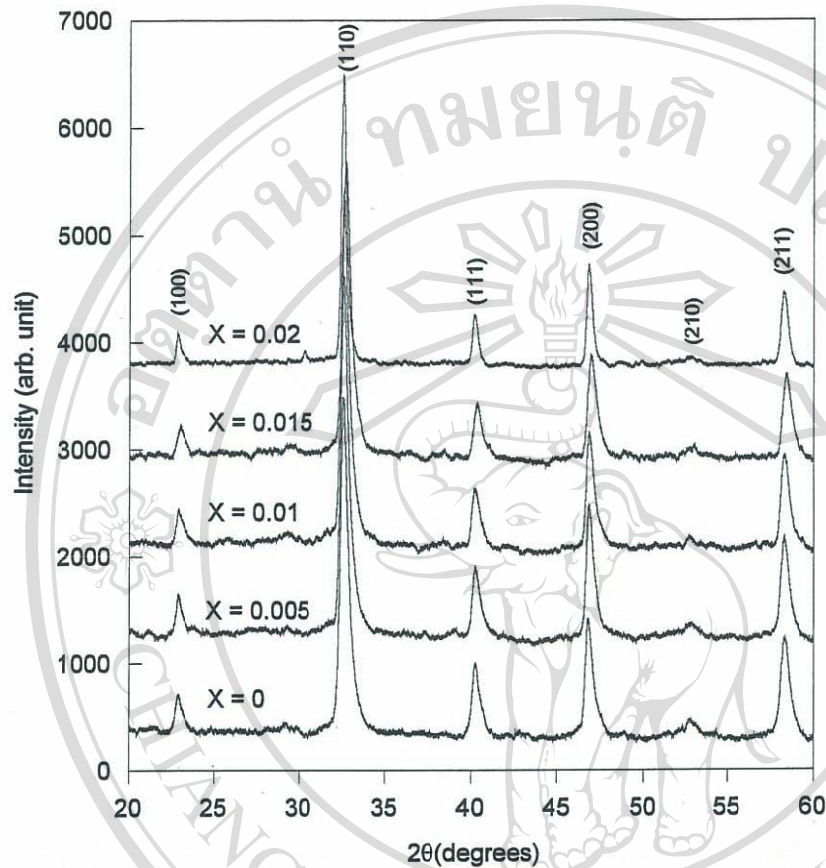
(this figure can be put after the second paragraph of section 3.1)

Fig. 3. Temperature dependence of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss of BNT and BNT doped with various concentration of Dy at 1 kHz and 10 kHz.

(this figure can be put after the second paragraph of section 3.2)

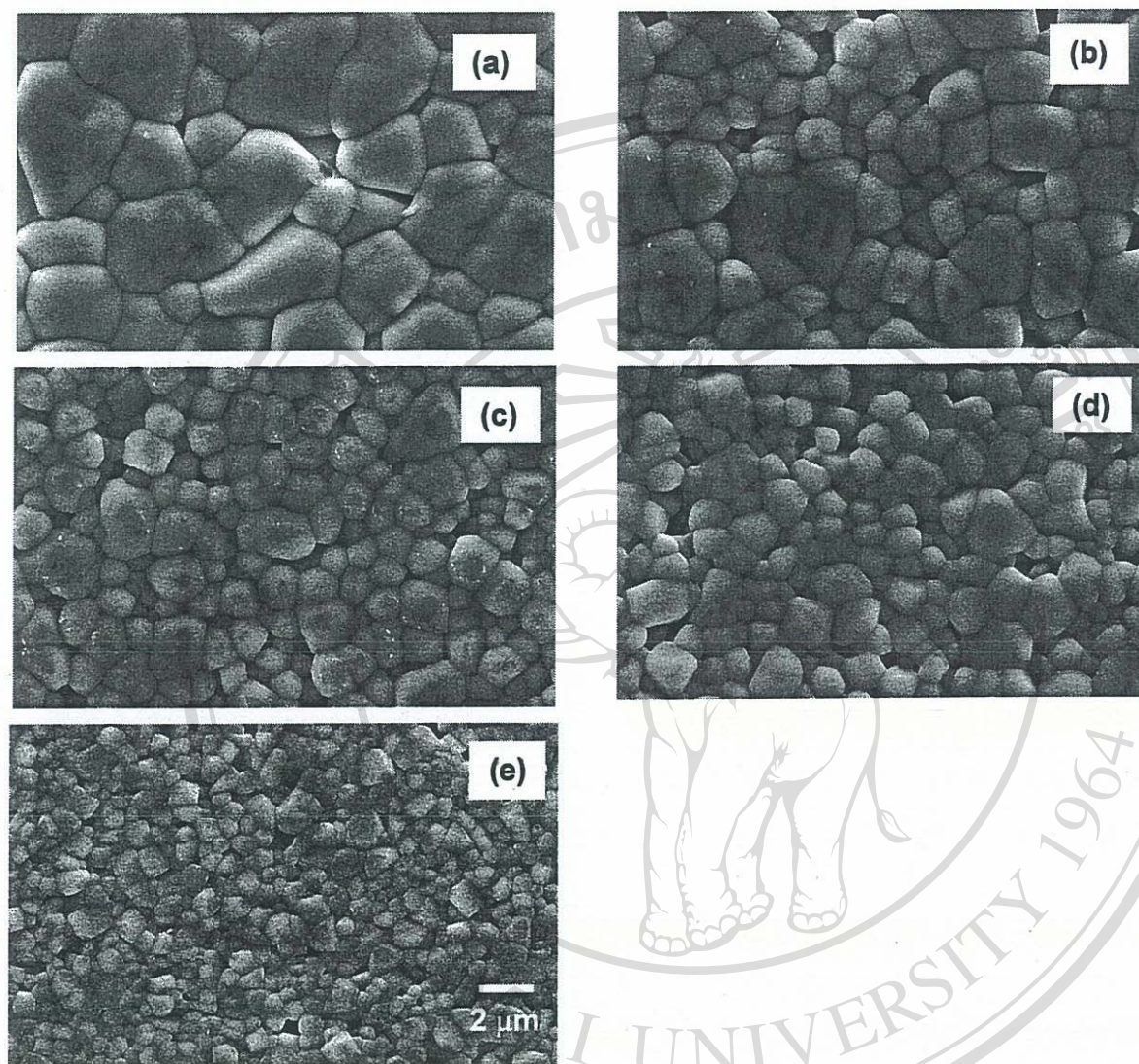
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Figure 1



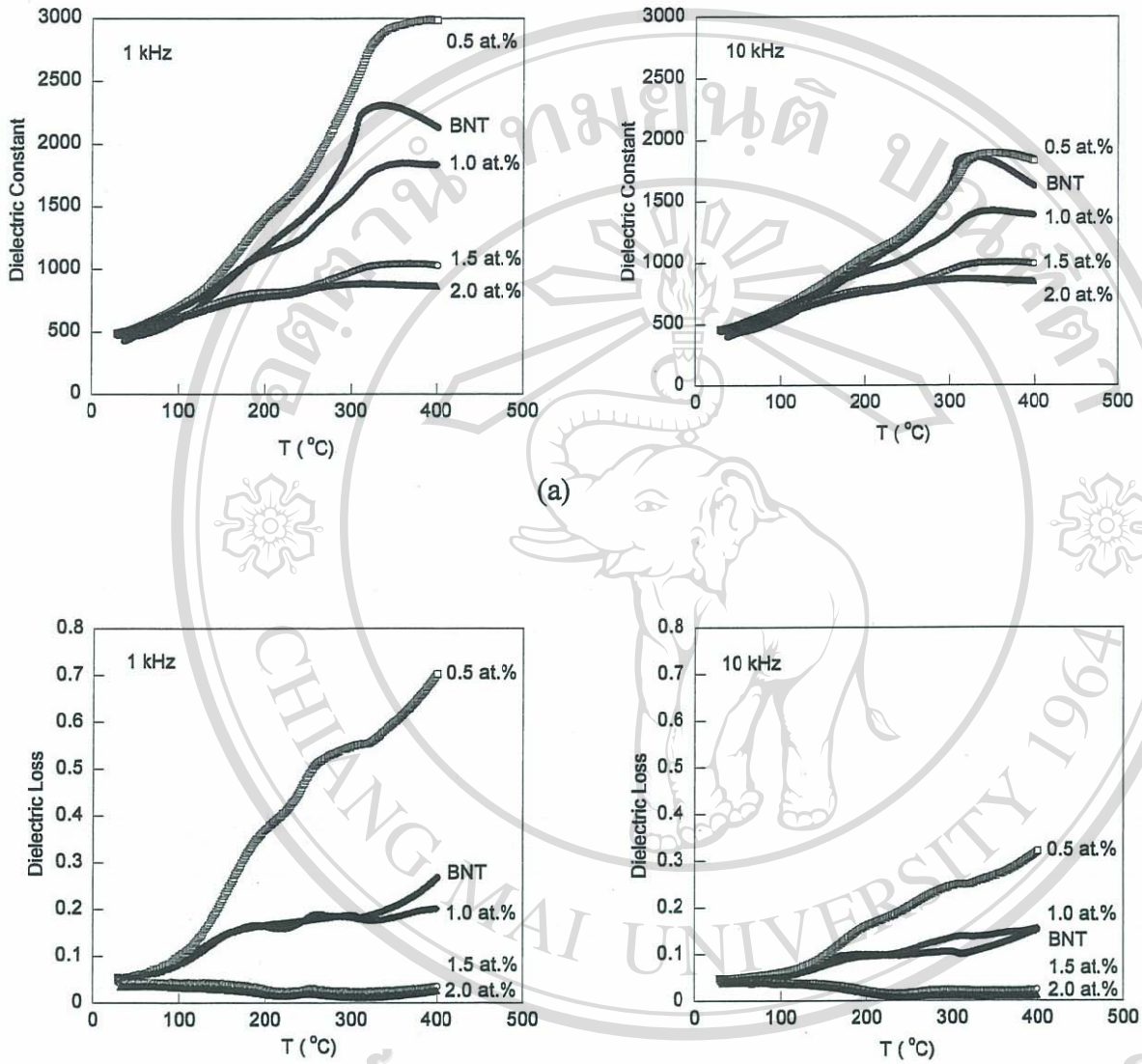
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Figure 2



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Figure 3



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

*To whom all correspondence should be addressed. Email: anucha@stanfordalumni.org



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

----- Forwarded message -----

From: Journal of Materials Science <jms@springer.com>

Date: 03-May-2006 20:23

Subject: Decision on your manuscript #JMSC3474R1

To: kpengpat@gmail.com

Dear Dr Kamonpan Pengpat:

We are pleased to inform you that your manuscript, "Fine Grained Bismuth Sodium Titanate Ceramics Prepared via Vibro-milling Method" has been accepted for publication in Journal of Materials Science.

Your paper will be published electronically on Springer's On-Line First within the next few months. Online First articles are:

- * Electronically published individually, after an author has reviewed proofs and all corrections have been carried out. They are in citable form weeks before distribution of the print journal.
- * Published within the SpringerLink service in HTML format. For the publication in the printed version, only the final pagination and the citation line are added.
- * Fully citable by their Digital Object Identifier (DOI) and included in abstracting services; the official publication date is the online publication date, which is indicated on SpringerLink and in the printed version of the journal.

If you haven't already sent the signed Copyright Transfer Form, we will need to receive it. You can locate the form on the journal's Welcome Page at:

<http://jmsc.edmgr.com/>

Please print the form, sign it, and return it to us by fax at 781-878-0449. Thank you. Your manuscript cannot be published unless the signed form is on file.

Best regards,

The Editorial Office
Journal of Materials Science

P.S.: If you would like to have your accepted article published with open access in our Open Choice program, please access the following web site: <http://www.springer.com/openchoice>.

Content-Type: application/msword; name="paper BN-1 [1].doc"

X-Attachment-Id: f_enuchgga

Content-Disposition: attachment; filename="paper BN-1 [1].doc"

paper BN-1 [1].doc

Fine Grained Bismuth Sodium Titanate Ceramics Prepared via Vibro-milling Method

O. Khamman, A. Watcharapasorn, K. Pengpat* and T. Tunkasiri

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Keywords: bismuth sodium titanate; lead free compound; powder-solid state reaction; vibro-milling; microstructure

* corresponding author: kpengpat@gmail.com

In the past few decades, the production of piezoelectric and dielectric materials has considerably increased world-wide especially in the electronic ceramic industries. However, most of the important commercial ceramics, consist of lead-based compounds such as $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), PbTiO_3 (PT) and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) which normally require sintering temperature about 1200-1250 °C. At these temperatures, vaporization of lead tends to occur at unknown rate and is considered to be one of the most important environmental pollutants. Therefore, a number of researchers have attempted to find new lead-free or low-lead-content ferroelectrics having similar properties to those found in the lead based materials.

Bismuth sodium titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ or BNT) is known to be one of the promising candidates for lead-free materials. It is ferroelectric at room temperature, having the perovskite structure with a formula ABO_3 where Bi and Na situate at A site [1]. It also has a rhombohedral crystal structure [2]. The BNT compound has an anomaly phase transformation of ferroelectric rhombohedral to antiferroelectric tetragonal at about 220 °C and to paraelectric tetragonal phase at $T_c = 320^\circ\text{C}$ [3]. The tetragonal phase above 320 °C finally changes to cubic phase above 520

°C [4]. At 320 °C, the dielectric constant is highest and temperature dependence of the BNT ceramics shows a diffused behaviour with strong ferroelectricity similar to relaxor-type ferroelectrics [5, 6]. Therefore, BNT seems to be a potentially good candidate as lead-free ceramics for many applications such as dielectric, piezoelectric and pyroelectric applications [7, 8].

The piezoelectric properties such as piezoelectric constant (d_{33}) and electromechanical coupling factors (k_{33} and k_{31}) of the BNT ceramic are still below those of the high-lead-content piezoelectrics especially commercial PZT. Hence, many attempts to improve the piezoelectric and dielectric properties of BNT have been carried out. Kuharuangrong and Schulze [9] reported that Pb-doped BNT ceramics showed a uniform small grain structure with high density. Subsequently, they obtained high dielectric constant. However, the studies of optimum processing parameters for the fabrication of BNT ceramics having optimum dielectric properties have scarcely been done. Consequently, the possibility of improving such properties via optimization of processing parameters might be an easy and economical way. According to Kashcheev and Zemlyanoi [10], powder processing via vibro-milling could stimulate a higher grain activity [10] and the onset of sintering was observed to occur at lower temperature. Therefore, in this work, vibro-mill was employed to produce BNT powders. In addition the effects of sintering temperatures, density, phase formation as well as microstructural evolution of ceramics have been carefully studied in order to find the optimum processing conditions for forming highly dense BNT ceramics.

The BNT ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) powder of stoichiometric composition was prepared using a vibro-milling technique. Bi_2O_3 (Fluka, ≥ 98.0 % purity), Na_2CO_3 (Aldrich, ≥ 99.5 % purity) and TiO_2 (Aldrich, ≥ 99.5 % purity) powders were used as starting materials. The oxide powders were milled via a McCrone vibro-mill using a common plastic container for 30

minutes and 1 h with zirconia balls in ethanol and dried at 120 °C for 12 h. The powder mixtures were calcined at temperatures between 500 °C and 1100 °C for 1 h with heating/cooling rate of 5 °Cmin⁻¹ in air. After that, all calcined powders were investigated by X-ray diffraction techniques in order to identify the crystalline phase existing in the calcined powder.

Powders containing 3 % poly-vinyl alcohol (PVA) were pressed into discs of 10 mm in diameter and 2 mm in thickness. They were sintered at 1100 °C, 1150 °C and 1175 °C for 2 h in an air atmosphere. The density of each sample was measured by the Archimedes method. The relative densities were calculated as a percentage of the theoretical densities. Microstructures of these samples and the calcined BNT powders were observed using a scanning electron microscope (JEOL, JSM-840A). An average grain size was obtained using a mean linear intercept method. Both surfaces of the sintered ceramic discs were polished and painted with silver-paste. The electrical measurements such as dielectric constant (ϵ_r) and loss tangent ($\tan\delta$) were measured at 1 kHz using an LCZ meter (HP 4276A). For comparison, BNT ceramics prepared from conventional ball-milled powders were also carried out. The calcining and sintering temperatures were 700 °C and 1100 °C, respectively. The microstructural evolution as well as other properties of these ceramics are also investigated.

The X-ray diffractograms of calcined BNT powders prepared via vibro-milling method are shown in Fig.1. The single BNT phase started to show up at 700 °C and above. Every XRD peak could be attributed to rhombohedral perovskite-BNT phase, consistent with JCPDS file number 36-0340. This temperature was slightly higher than that reported by Hao *et al* [11] who could obtain phase-pure BNT powder at 600 °C. This may be due to the differences in the synthesis method since Hao *et al* [11] employed the stearic acid gel method to synthesize the

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ nano crystalline powders. The X-ray diffractogram of the calcined powders prepared using a conventional ball mill and the ceramics sintered at 1100 °C showed no significant difference to that shown in Fig. 1.

Scanning electron micrographs of BNT powders obtained via vibro-mill and conventional ball-mill techniques, calcined at 700 °C for 1 h are shown in Fig 2. The average particle size of BNT powders estimated from both SEM micrographs were almost the same (0.2 – 0.4 μm). However, our results are comparable to that of Pookmanee *et al.* [12] despite the fact that they obtained the BNT powders through hydrothermal route.

Micrographs of BNT ceramics sintered at 1100 °C, 1150 °C and 1175 °C prepared from vibro-milled powders are shown in Fig 3. (a, b and c). It can be seen that as the sintering temperature was increased, the grain size also increased remarkably. At 1175 °C, exaggerated grain growth occurred. A micrograph of ceramic sintered at 1100 °C using conventional ball-milled powders is shown in Fig. 3(d) for comparison. It can be seen that grain sizes of BNT ceramics obtained from vibro-milled powders are much smaller than that prepared from conventional ball-milled powders. SEM analysis confirmed that all BNT ceramics were sintered to a highly dense state. Some physical properties of BNT ceramics were summarized in Table 1. together with that of Kuharuangrong and Schulze [9], Pookmanee *et al.* [12] and Peng *et al.* [13]. It can be seen that the densities of ceramics sintered at 1100 °C, 1150 °C and 1175 °C were almost the same, about 95% of the theoretical density (5.99 g/cm³), which was in the similar range of that found in Herabut and Safari [13] of between 93% to 95% and Nagata and Takenaka [14] of more than 90%. Furthermore, these density values were significantly higher than that obtained from the conventional ball-mill, i.e. ~ 85 % in our result and 88% from Peng *et al.* case. [15]

In Table 1, the dielectric constants at room temperature (ϵ_r) and at T_C ($\epsilon_{r_{max}}$) of the BNT ceramics, prepared from vibro-milled powders, show a relatively higher value than that of Kuharuangrong and Schulze [9]. This may correspond to the effect of smaller grain size ceramics causing higher values of the dielectric constants as previously reported by Kinoshita and Yamaji [16]. Similar results were obtained in our experiment when the ceramics obtained by two techniques were compared at the same sintering temperature. BNT ceramics from vibro-milled powders had an average grain size of 1.25 μm with ϵ_r of 773 while ceramics from ball-milled powders had a grain size of 5.22 μm with ϵ_r of 613. However, the ceramics (vibro-mill) sintered at different temperatures gave no trend for the dielectric constant at room temperature but the clearer trend was found for the $\epsilon_{r_{max}}$ at 1 kHz as the $\epsilon_{r_{max}}$ value increased with decreasing grain size. It seems that sintering temperatures affected both the grain size and dielectric properties simultaneously.

The plots of ϵ_r as a function of temperature for BNT ceramics prepared using various processing conditions are shown in Fig 4. The maximum ϵ_r increases as the sintering temperature increases. The Curie temperature was slightly reduced when the grain size decreased. Similar trend was observed in BaTiO_3 ceramics [16]. Similar change of phase (antiferroelectric to paraelectric) which yields the maximum dielectric constant at T_C was also reported in lead based compound such as lead barium zirconate [17].

In conclusions, BNT compounds were successfully synthesized using powder mixture obtained via rapid vibro-milling method. Calcination was carried out at 500 - 1000 $^{\circ}\text{C}$ for vibro-milled powders and 700 $^{\circ}\text{C}$ for ball-milled powder. The average particle sizes of BNT powders obtained from both milling methods, calcined at 700 $^{\circ}\text{C}$ showed no significant difference and were in the range of 0.2 – 0.4 μm . The average densities of ceramics obtained from vibro-milled powders were about 95% of the theoretical density and were higher than that obtained from ceramics prepared from ball-milled powder (i.e. $\sim 85\%$). The dielectric properties of the former were also higher than the latter. The results in this investigation suggest

that vibro-milling technique is an efficient way to produce high quality BNT powders and ceramics.

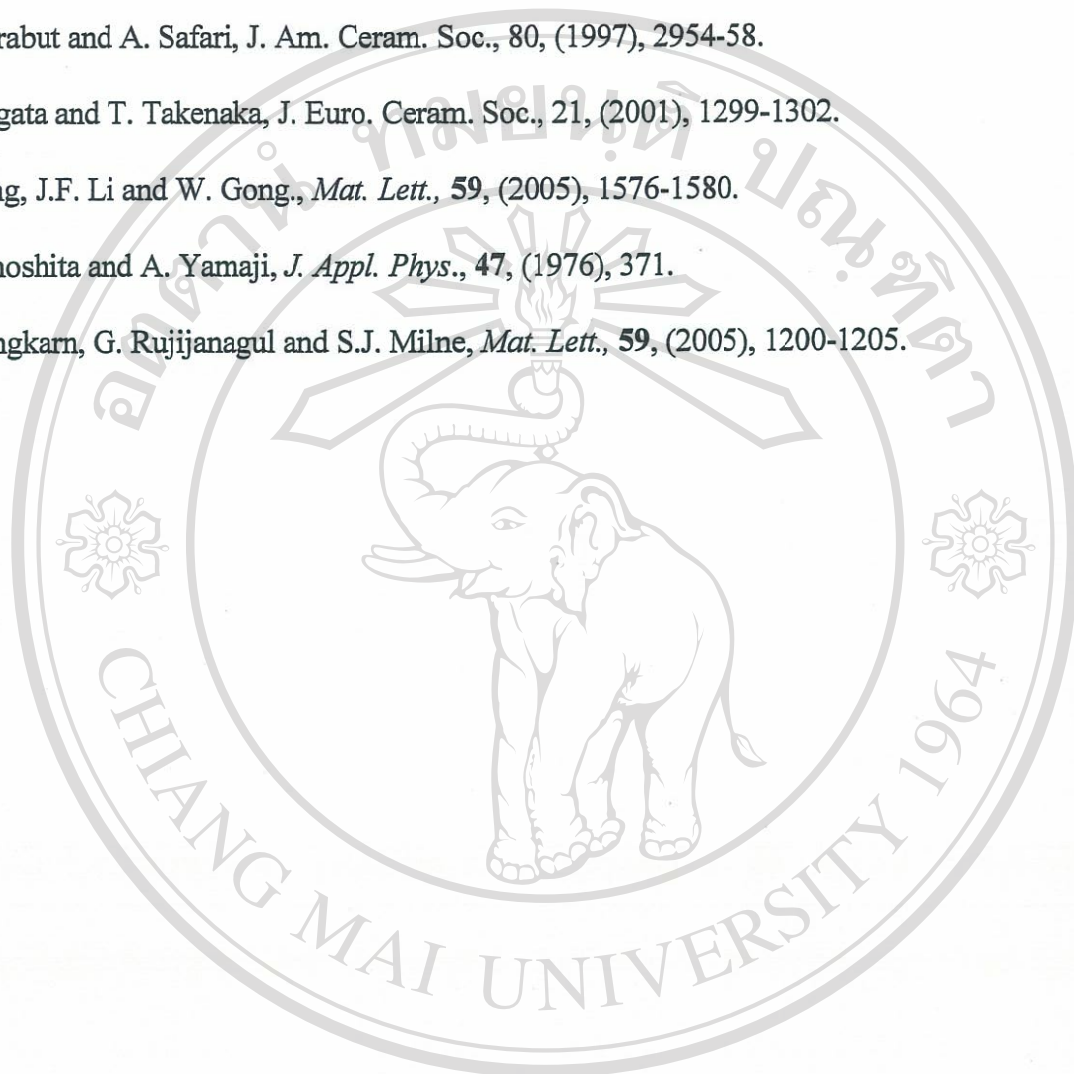
Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to the Thailand Research Fund and Graduate school and Faculty of Science, Chiang Mai University, THAILAND.

References

1. G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya and N.N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State*, **2**, (1961), 2651-2654.
2. V.V. Ivanova, AG. Kapyshev, Y.N. Venevtsey and G.S. Zhdanov, *Acad. Sci. USSR. Bull. Phys. Ser.*, **26**[3] (1962), 358-60.
3. K. Sakata and Y. Masuda., *Ferroelectric*, **7**, (1974), 347-79.
4. J.A. Zvirgzdes, P.P. Kapostins, J.V. Zvirgzde and T.V. Kruzina, *Ferroelectrics*, **40**, (1982), 75-77.
5. M.S. Hagiyeve, I.H. Ismailzade and A.K. Abiyev, *Ferroelectrics*, **56**, (1984), 215 .
6. T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**[9B], (1991), 2236.
7. T. Takenaka and K. Sakata, *Ferroelectrics*, **95**, (1989), 153-56.
8. M.S. Hagiyeve, I.H. Ismailzade and A.K. Abiyev, *Ferroelectrics*, **56**, (1984), 215-217.
9. S. Kuharungrong and W. Schulze, *J. Am. Cer. Soc.*, **79** [5], (1996), 1273-80.
10. I.D. Kashcheev and K.G. Zemlyanoi, *Refraction and Industrial Ceramics*, **46**[1], (2005),.....
11. J. Hao, X.Wang, R. Chen and L. Li, *Materials Chemistry and Physics*, **90**, (2005), 282-285.

12. Pookmanee, G. Rujijanagul, S. Ananta, R.B. Heimann and S. Phanichphant, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, **24**, (2004), 517-520.
13. A. Herabut and A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, (1997), 2954-58.
14. H. Nagata and T. Takenaka, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**, (2001), 1299-1302.
15. C. Peng, J.F. Li and W. Gong., *Mat. Lett.*, **59**, (2005), 1576-1580.
16. K. Kinoshita and A. Yamaji, *J. Appl. Phys.*, **47**, (1976), 371.
17. T. Bongkarn, G. Rujijanagul and S.J. Milne, *Mat. Lett.*, **59**, (2005), 1200-1205.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

Lists of table and figures

Table 1. Relative density compared to the theoretical density, grain size, ϵ_r max and T_c of the BNT ceramics.

- Fig. 1. XRD patterns of BNT powder milled via vibro-milling calcined at various temperatures for 1 h with heating/cooling rates of 10 °C/min.
- Fig. 2. SEM micrographs of BNT powder calcined at 700 °C for 1 h with vibro-milling technique prepared through (a) rapid vibro-mill and (b) conventional ball-mill
- Fig. 3. SEM micrographs of BNT ceramics at different sintering temperatures (a) 1100 °C /2 h (b) 1150 °C /2 h and (c) 1175 °C /2 h (via vibro-milling) and (d) 1100 °C /2 h (via conventional ball-milling)
- Fig. 4. Dielectric constants for various sintering temperatures of BNT ceramics.

Table 1. should appear after 3rd paragraph, page 5.

Fig. 1. should appear after 2nd paragraph, page 4.

Fig. 2. should appear after 2nd paragraph, page 5.

Fig. 3. should appear after 3rd paragraph, page 5.

Fig. 4. should appear after 2nd paragraph, page 6.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Table 1 Relative density compared to the theoretical density, grain size, ϵ_r max and T_c of the BNT ceramics.

Milling technique	Sintering temperature (°C)	Relative Density (%)	Grain Size (μm)	ϵ_r at room temp.	$\tan\delta$ (%) at room temp.	ϵ_r max at 1 kHz	T_c (°C)
Ball-milling*	1100	85	5.22	613	2.0	2200	320
Vibro-milling*	1100	95	1.25	773	1.5	3050	310
	1150	95	2.55	770	1.7	3400	310
	1175	94	2.85	736	2.0	4200	320
Kuharuangrong and Schulze [9]	1175	96	8.0	700	-	2700	320
Pookmanee [12]	1175	96	-	-	-	-	-
Herabut and Safari [13]	1050	95	3.8	240	1.1	-	-
Nagata and Takenaka [14]	1200	>90	-	-	-	-	-
Peng <i>et al.</i> [15]	1180	88	-	~700	1.75	3700	320

*prepared in this work

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

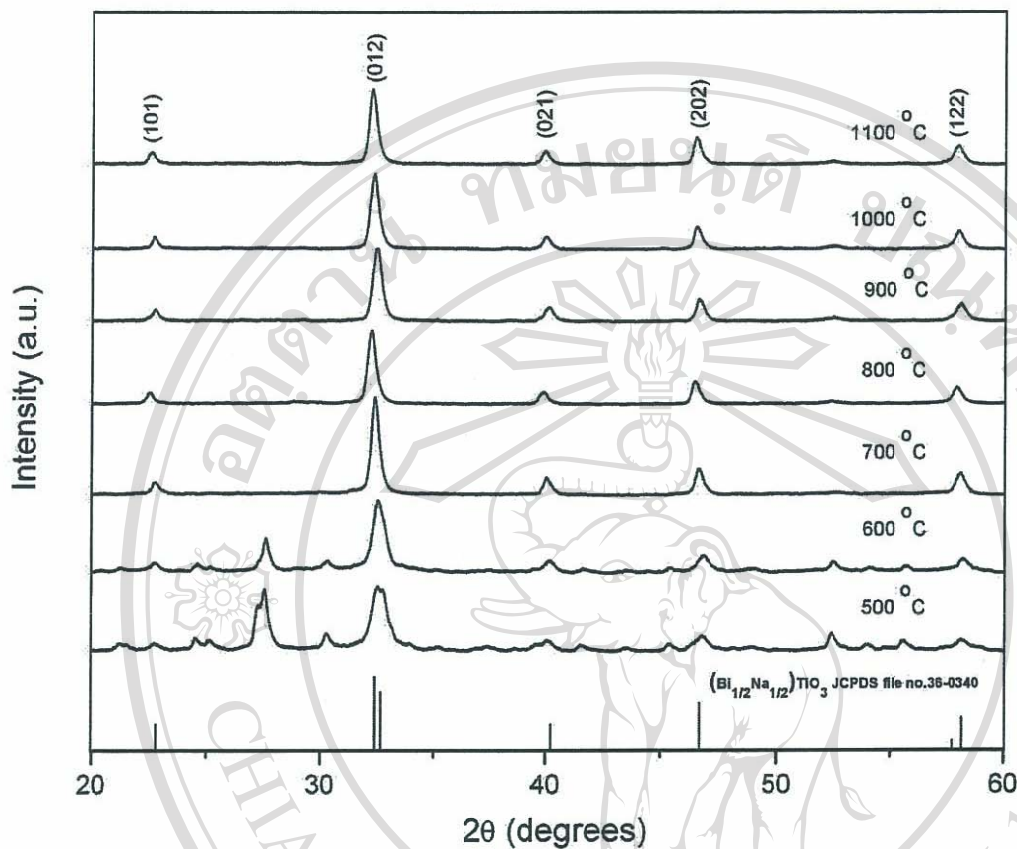


Fig. 1. XRD patterns of BNT powder milled via vibro-milling calcined at various temperatures for 1 h with heating/cooling rates of 10 °C/min.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

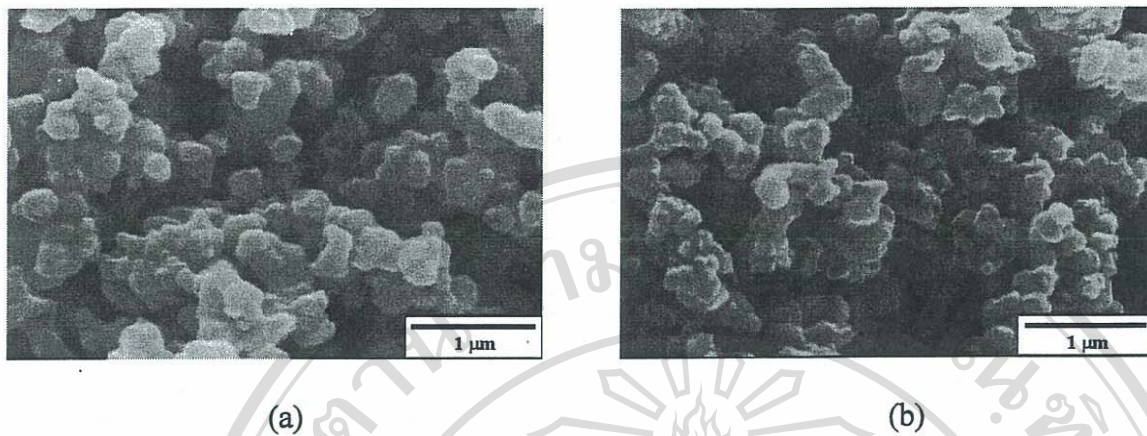


Fig. 2. SEM micrographs of BNT powder calcined at 700 °C for 1 h with vibro-milling technique prepared through (a) rapid vibro-mill and (b) conventional ball-mill

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

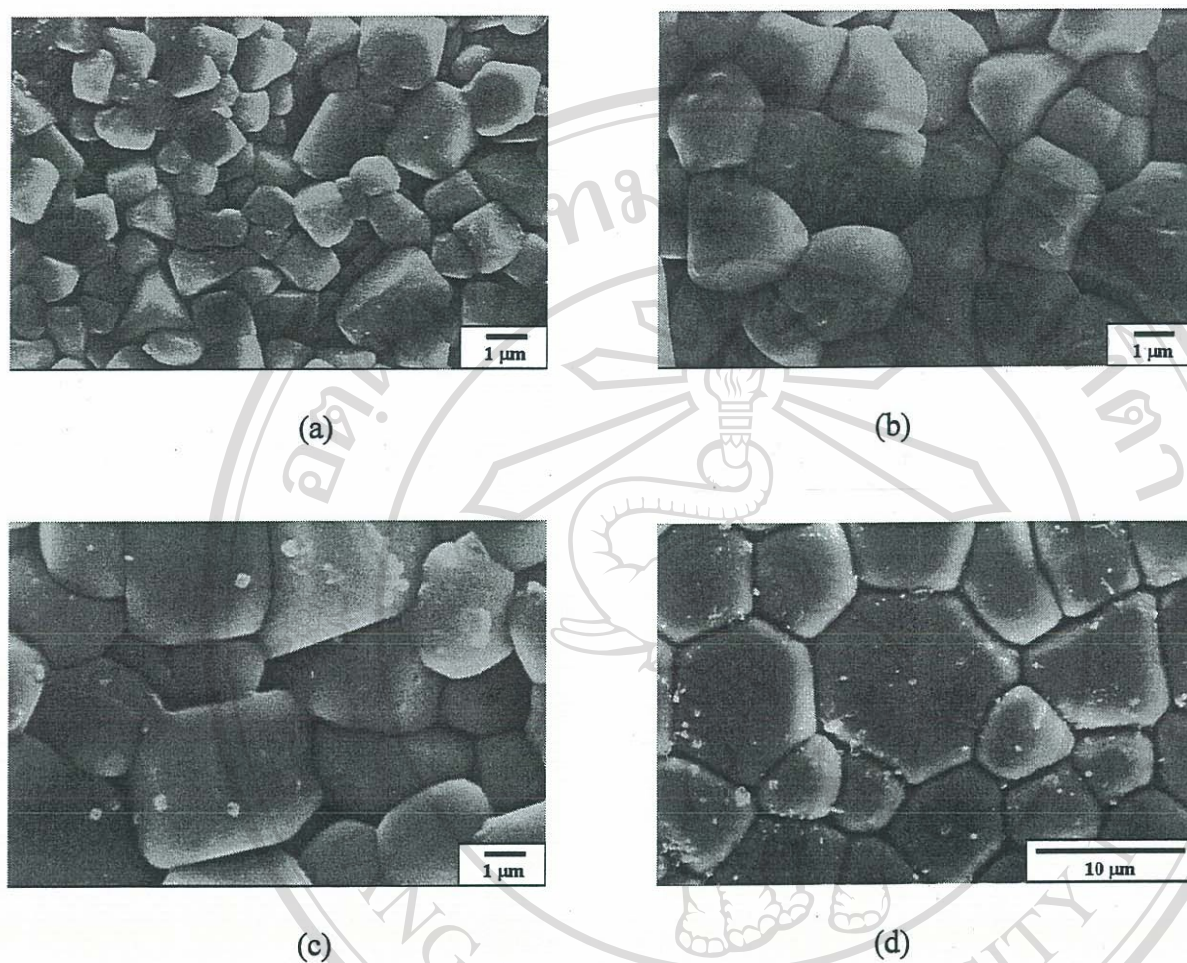


Fig. 3. SEM micrographs of BNT ceramics at different sintering temperatures (a) 1100 °C / 2 h

(b) 1150 °C / 2 h and (c) 1175 °C / 2 h (via vibro-milling) and (d) 1100 °C / 2 h (via conventional ball-milling)

Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

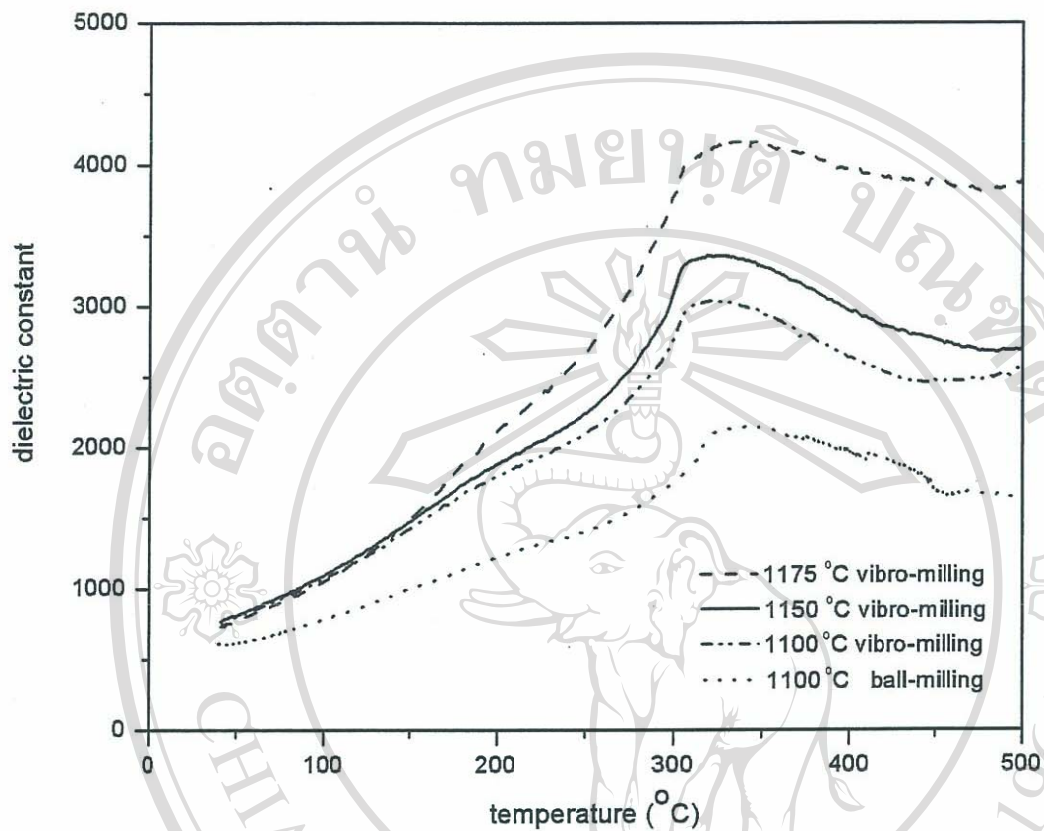


Fig. 4. Dielectric constants for various sintering temperatures of BNT ceramics.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



Microstructures and Mechanical Properties of Zirconium-Doped Bismuth Sodium Titanate Ceramics

Anucha Watcharapasorn*, Sukanda Jiansirisomboon and Tawee Tunkasiri

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Muang, Chiang Mai, 50200, Thailand

*Author for correspondence, email : anucha@stanfordalumni.org

ABSTRACT

Zirconium-doped bismuth sodium titanate (BNTZ) powders were prepared using a conventional mixed-oxide method. After checking for phase purity by X-ray diffraction analysis, the synthesized powders were pressed into small pellets and sintered at high temperatures to form dense ceramics. All ceramic samples were found to be single phase with a rhombohedral structure similar to the undoped (BNT) sample. The measured densities were approximately at least 95% of their theoretical values. This observation was supported by the fact that a very small fraction of porosity was observed in the SEM micrographs of these samples. The grain sizes of Zr-doped BNT were slightly larger than that of the undoped sample. Mechanical properties of Zr-doped and undoped BNT was measured using the Knoop indentation technique. It was found that, in general, the hardness and elastic modulus of BNTZ ceramics increased with increasing zirconium content. The results suggest a way to improve the mechanical properties of BNT ceramics.

Keywords : bismuth sodium titanate, mechanical properties, microstructures, solid solution.

1. INTRODUCTION

It is well known that many solid-solution systems can produce semiconducting materials with properties that are useful for electronic and optical applications. For electroceramics, the discovery of lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ or PZT) and its excellent piezoelectric properties has led to commercial uses of this material as transducers, actuators and sensors [1-3]. One requirement that needs to be considered when using ceramics as transducers or actuators is their mechanical properties since those ceramics must be subjected to vibration and strain. It was found for lead-based systems that by mixing antiferroelectric PbZrO_3 and ferroelectric

PbTiO_3 , the solid solutions of PZT with good electrical and mechanical properties could be obtained. Similar studies in non-lead ferroelectric materials such as bismuth sodium titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ or BNT) however have not received much interest and most of the time, only their electrical properties were measured [4-7]. From electrical measurements, BNT seems to be one of the potential lead-free ferroelectric materials that may replace lead-based compounds in the near future. Consequently, in this research, the effects of adding zirconium oxide into bismuth sodium titanate ceramics are investigated and their mechanical properties are characterized.

2. MATERIALS AND METHODS

The starting materials consisted of Bi_2O_3 (98%, Fluka), Na_2CO_3 (99.5%, Analyticals), TiO_2 (>99%, Riedel de Haën) and ZrO_2 (>99%, Riedel de Haën) powders. The stoichiometric amount of starting compounds was measured and used according to the chemical formula, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, where $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ and 0.2 . Each mixture was ball-milled in ethanol for 24 h, calcined at 800°C for 2 hours and checked for phase purity using an X-ray diffractometer (Siemens D500). The calcined powders were then ground, sieved, and pressed into small pellets having diameter of about 15 mm in diameter and 2 mm in thickness. These pellets were sintered at 1000°C for 2 hours. All sintered samples were re-checked for phase purity using X-ray diffraction analysis. The measured density of the sintered samples were approximated using the Archimedes' method.

A scanning electron microscope (JEOL JSM 5910LV) was used to study the microstructure and chemical composition of these samples. A Knoop microhardness tester (Matzwa MXTA-7) was used to study their mechanical properties.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The X-ray diffraction analysis of the calcined powders shows that all Zr-doped samples (BNTZ) are virtually single phase and maintain the rhombohedral structure of pure BNT (Figure 1). X-ray pattern from JCPDS reference (file no. 36-0340) was also plotted for comparison. A systematic shift of peaks in the XRD pattern of BNT was most likely due to the error in zero-positioning of X-ray instrument. Nevertheless, the relative intensity and positions for X-ray peaks of the sample agreed with the reference pattern. Compared with undoped BNT sample, a slight shift of

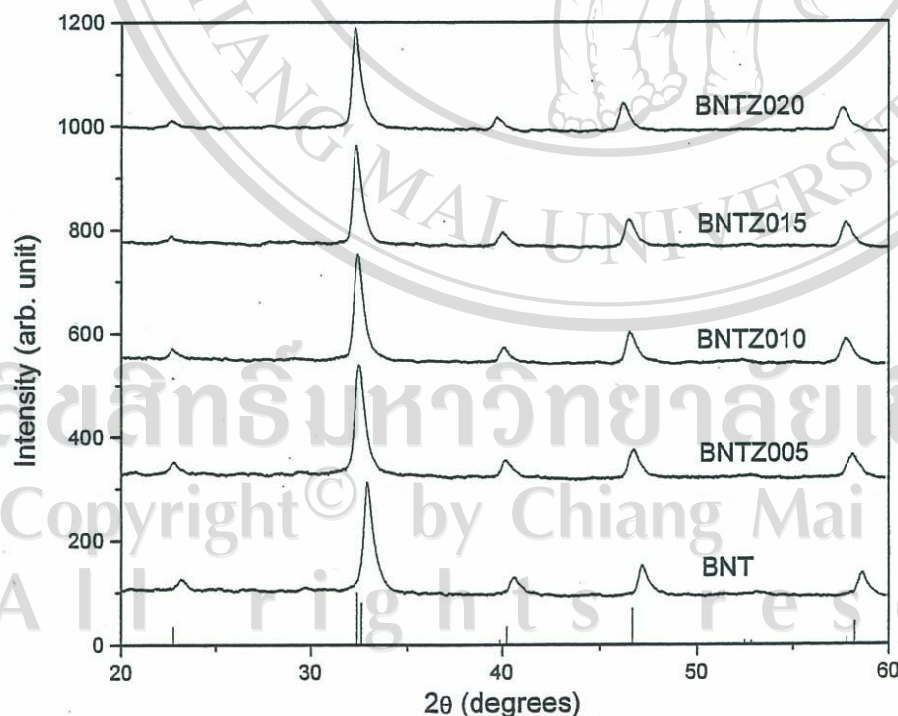


Figure 1. X-ray diffraction patterns of BNT and BNTZ powders. Note that BNT005 corresponds to BNT doped with 5 mol% Zr. JCPDS powder X-ray pattern (file no. 36-0340) was also given as a reference.

X-ray peak positions in BNTZ specimens indicates that their unit cell sizes are slightly larger than that of pure BNT. This is most likely due to the replacement of Zr ions into Ti sites and the fact that the ionic size of Zr ion is larger than that of Ti ion. Determination of small impurity peaks observed in the sample with high Zr content was rather difficult since most of the peaks were at or below the background level. By matching the peaks with JCPDS reference patterns, it is possible that the impurity belongs to a compound in Bi-Ti-O system. However, the amount present in the sample was so small that it should not have any significant effect on mechanical properties of samples under investigation.

X-ray diffraction analysis of BNTZ ceramics indicates no change in chemical composition and crystal structure from those of calcined powders. The densities of the BNTZ ceramics were measured to be in the range of 5.70-5.90 g/cm³ and they increased with increasing amount of Zr. These values may be compared with the value of 5.87 g/cm³ for pure BNT. All BNTZ samples had a slightly lower density than BNT except the sample with highest Zr content. Similar trend was observed in BNTZ ceramics prepared at higher sintering temperatures. SEM micrographs of BNTZ ceramics in Figure 2 shows that the grain size increases slightly as the amount of Zr increases and they all have a larger average grain size than BNT.

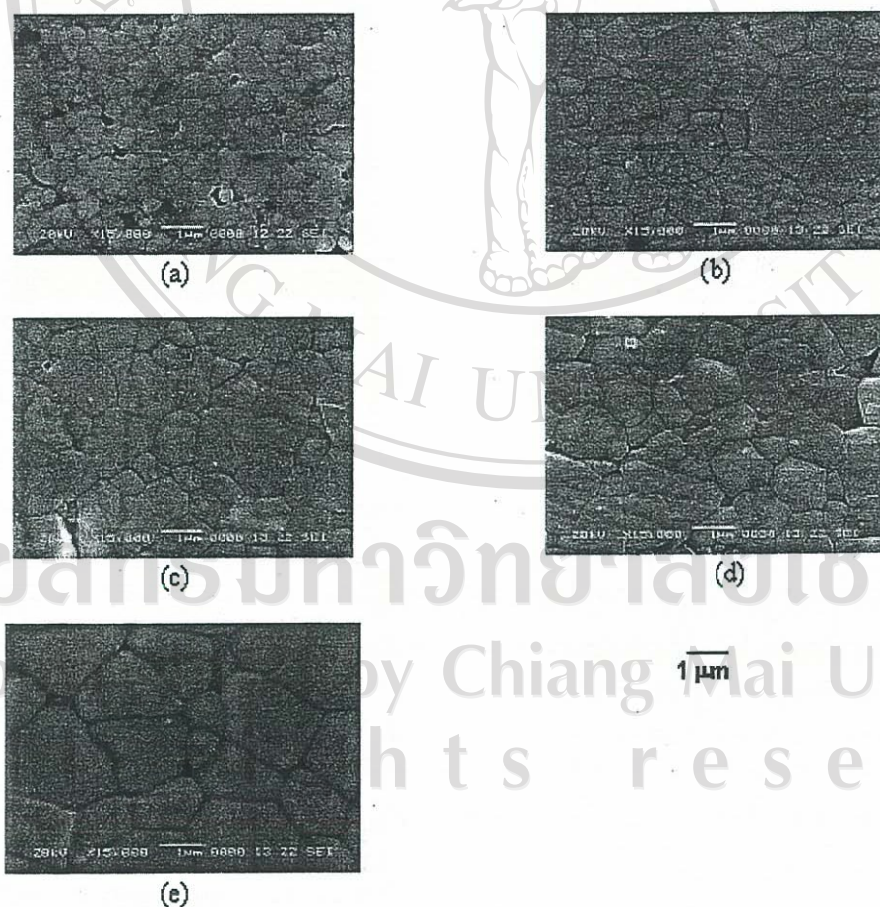


Figure 2. SEM micrographs of Zr-doped BNT ceramics with the Zr content of (a) 0 mol% (b) 5 mol% (c) 10 mol% (d) 15 mol% and (e) 20 mol%

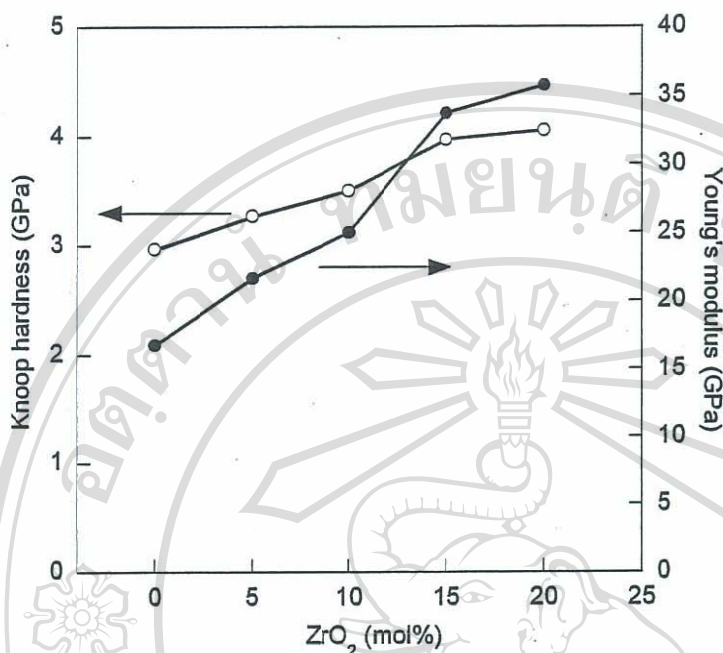


Figure 3. Knoop hardness and Young's modulus of BNT and BNTZ ceramics

Figure 3 shows the values of Knoop hardness and Young's modulus of BNTZ ceramics. The Knoop hardness of BNTZ ceramics was measured to be in the range of 3.27-4.05 GPa and it increased with increasing Zr content. These hardness values of Zr-doped BNT are slightly higher than that of undoped BNT (i.e. 2.97 GPa). The Young's modulus of BNTZ ceramics were calculated to be in the range of 21.6-35.7 GPa. These values are higher than the value of 16.7 GPa in pure BNT. There are two main factors that can cause this type of observed mechanical properties i.e. Zr concentration and microstructure of the ceramics. Although it has been known that pure metals can be hardened by addition of solute atoms, there is not much information on the effects of solid solution on mechanical properties of ceramics. It is possible that in this case the variation of ionic size in the lattice could moderately inhibit the deformation caused by the hardness indenter and resulted in an increase in hardness and elastic modulus with increasing Zr content. From microstructural aspect, the differences in density and grain size of BNT and BNTZ ceramics were quite

small and these were expected not to play a significant role in determining the mechanical properties. The grain size independence of hardness was also reported in the case of PLZT ceramics [8]. In this investigation, it seems that by doping BNT with zirconium, the mechanical properties of the ceramics can be improved.

4. CONCLUSIONS

The bismuth sodium titanate zirconate solid-solution ceramics have been successfully prepared and characterized. The results from X-ray diffraction data showed that all samples were virtually single phase. A slight shift of X-ray peaks when ZrO₂ were added into BNT compound suggests that larger Zr ions occupied Ti sites. From SEM micrographs and measured density, all ceramic samples investigated were very dense. The grain size of Zr-doped BNT specimens were found to be slightly larger than those of undoped BNT. The Knoop hardness and Young's modulus were found to increase with increasing Zr content. This seems to suggest a way to improve mechanical properties of BNT compound.

5. ACKNOWLEDGMENTS

This research was financially supported by the Thailand Research Fund. The authors would also like to thank Ms. Chosita Puangpoom for some additional work done on material preparation and analysis.

6. REFERENCES

- [1] Jaffe, B., Roth, R.S. and Marzullo, S., Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics, *J. Appl. Phys.*, 1954; 25, 6: 809-810.
- [2] Jaffe, B., Cook, R., and Jaffe, H., Ch.1; in *Piezoelectric Ceramics*, New York: Academic Press, 1971.
- [3] Haertling, G.H., *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*, *J. Am. Ceram.Soc.*, 1999; 82, 4: 797-818.
- [4] Smolensky, G.A., Isupov, V.A., Agranovskaya, A.I. and Krainik, N.N., *New Ferroelectrics of Complex Composition*, *Sov. Phys. Solid State*, 1962; 2, 11: 2651-54.
- [5] Buhrer, C.F., *Some Properties of Bismuth Perovskites*, *J. Chem. Phys.*, 1962; 36: 798-803.
- [6] Suchanicz, J., Roleder, K., Kania, A. and Handerek, J., *Electrostrictive Strain and Pyroeffect in the Region of Phase Coexistence in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$* , *Ferroelectrics*, 1988; 77: 107-10.
- [7] Roleder, K., Suchanicz, J. and Kania, A., *Time Dependence of Electric Permittivity in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Single Crystals*, *Ferroelectrics*, 1989; 89, 1: 1-5.
- [8] Uchino, K. and Takasu, T., *Evaluation Method of Piezoelectric Ceramics from a View Point of Grain Size*, *Inspe*, 1986; 10, 29.



JOURNAL OF

MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

AN OFFICIAL PUBLICATION OF MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

Volume 20 Number 1

ISSN 0857-5285

February 2006



23 rd

ANNUAL CONFERENCE OF THE MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved
FEBRUARY 22-24, 2006
BANGKOK, THAILAND

Poster Presentation

Synthesis and Microstructural Evaluation of W-doped Bismuth Sodium Titanate Ceramics

Anucha Watcharapasorn* and Sukanda Jiansirisomboon

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

Abstract

Bismuth sodium titanate is known to be one of the potential non-lead ferroelectric materials. In this research, bismuth sodium titanate powders doped with 0-0.3 mol% tungsten were prepared by calcining the starting powder of bismuth oxide, sodium carbonate, titanium oxide and tungsten oxide at 800-1000 °C for 2 hours. Phase analysis by powder X-ray diffraction analysis indicated the presence of unknown peaks whose intensity increased with tungsten oxide concentration. The powders were then subjected to pressing into small pellets. These pellets were then sintered at temperature in the range between 1050-1150 °C. Phase analysis showed that, at higher sintering temperature, impurity peaks disappeared. At any sintering temperature, the microstructures of tungsten doped bismuth sodium titanate ceramics showed an increase in porosity with increasing tungsten concentration. At higher temperatures, however, densification process was more complete and porosity was reduced. One peculiarity was the plate-like structure of bismuth sodium titanate doped with 0.05 mol% tungsten. Energy dispersive X-ray microanalysis indicated that the plate-like structure was tungsten rich. One advantage of adding tungsten oxide into bismuth sodium titanate seemed to be the hardening of the grain. This could be seen from the study of fractured surfaces such that the all undoped ceramics showed intragranular fracture while the doped ceramics, especially at 0.1 mol% tungsten doping, showed intergranular fracture. The results of this investigation suggested a possible method to improve the grain strength.

Background

Bismuth sodium titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ or BNT) is known to be one of the potential non-lead ferroelectric materials that may replace lead-based compounds in the near future [1-4]. Consequently, optimization of its properties is necessary. To use this material as a transducer and actuator like the established materials such as lead lanthanum zirconate titanate (PLZT), both mechanical and electrical properties need to be carefully characterized. For the former, microstructure of the ceramic was one of the most important properties that determine its mechanical properties.

The use of tungsten in electroceramics has been mostly in the lead-based compounds such as in relaxor ferroelectric solid-solution of complex perovskites, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{Ti})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{Ti})\text{O}_3$ or PMNPT-PMW system, whose temperature coefficient of electrostriction was found to improve and hence the material could be used with high efficiency over a wide temperature range [5].

Unlike the charge compensated PMNPT-PMW materials, the presence of small amount of tungsten ion as donor dopant in B-site of $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ perovskite structure would be compensated by A-site vacancies. Since the charge of tungsten ion is +6 (as in WO_3), the

expected amount of tungsten substitution is expected to be quite small. Nevertheless, such defect formation was found to cause some desirable changes in other properties in electroceramic materials doped with some other donor ions such as Nb^{+5} . The improvement in properties include enhanced domain reorientation, lower coercive fields, higher remanent polarization, higher dielectric constant and reduced aging [6]. With these advantages, the present paper report the synthesis and phase analysis of tungsten doped bismuth sodium titanate powders and ceramics. Their microstructural investigation was also carried out and discussed.

Materials and Methods

The powders of Bi_2O_3 (98%, Fluka), TiO_2 (99%, Riedel-deHaen), Na_2CO_3 (99.5%, Analyticals) and WO_3 (99.9%, Fluka) were used as starting materials. The amount of WO_3 used was varied from 0-0.3 mol%. The powder mixture was ball milled in ethanol for 24 hours, dried, re-ground and calcined at 800-1000 °C for 2 hours. The obtained powders were then checked for phase purity using an X-ray diffractometer (JEOL JDX-8030). These powders were then made into small pellets before being subjected to sintering process at the temperature from 1050-1150 °C. The sintered ceramics were then analyzed for their purity using X-ray diffraction analysis. All samples were ground and polished using SiC paper and alumina particles prior to thermal etching at 900 °C for 10 minutes. The topography of etched and fractured surfaces of the ceramics were studied using a scanning electron microscope (JEOL JSM5910LV).

Results and Discussion

Synthesis and phase analysis of W-doped BNT powders

Figure 1 shows X-ray diffraction patterns of undoped and W-doped BNT calcined at 800 °C. The patterns for the powders calcined at higher temperatures did not show any difference and were not shown here. Based on the JCPDS reference file, all X-ray patterns maintained the same rhombohedral structure. However, as indicated by the + symbol, extra peaks from second phase started to appear at 0.1 mol%W doping and become significant at 0.2 and 0.3mol%W doping. By matching with available data, the second phase seems most likely to be $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. To minimize the effect of impurity phase on determination of various properties, the samples with 0.2 and 0.3mol%W doping were excluded from further processing and characterization.

Figure 2 shows SEM micrographs of as-received undoped and W-doped BNT calcined powders. It can be seen that there was appreciable agglomeration of particles which caused some difficulties in determining the actual particle sizes. However, from the protusion part of agglomerates, the average particle size was found to be about 0.25 μm . No significant difference in particle size was observed for all samples under investigation.

Fabrication and characterization of W-doped BNT ceramics

The calcined powders were ball milled and sieved prior to pelletization. The pellets were sintered at temperatures ranging from 1050-1150 °C. Further increase in sintering temperature caused appreciable reaction between the pellets and the supporting alumina plate, and therefore 1150 °C seems to be very close to the sintering temperature limit for this system. X-ray diffraction analysis of the ceramics shows that generally the intensity of impurity peaks observed in the W-doped calcined powders was reduced and disappeared at 1150 °C. Figure 3 shows the X-ray diffraction patterns of 0.1mol%W doped BNT ceramics sintered at various

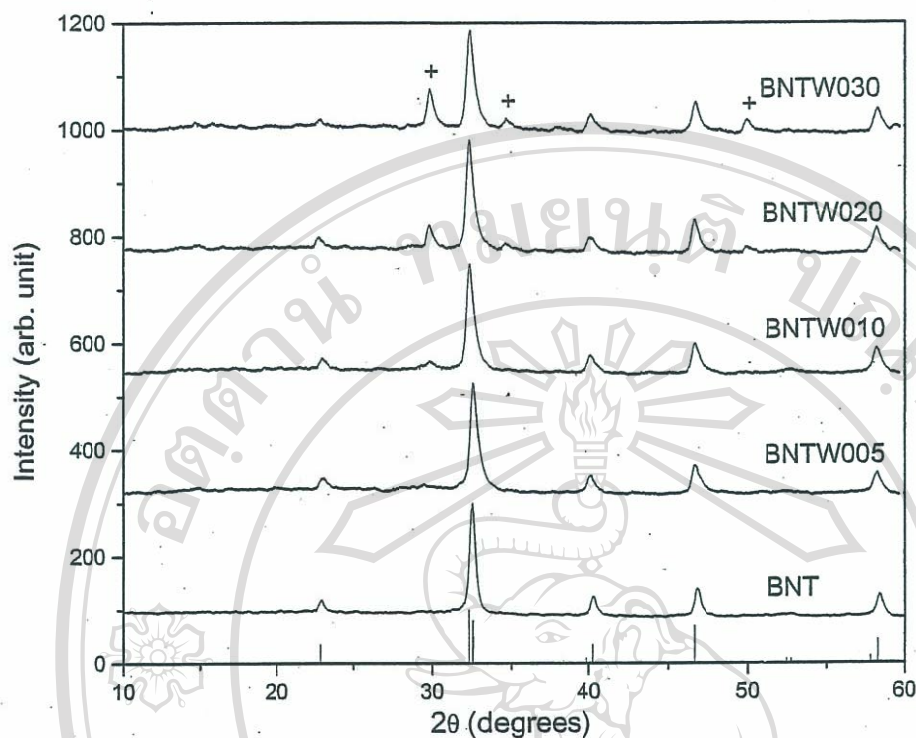


Figure 1. X-ray diffraction patterns of BNT powders doped with 0-0.3 mol% tungsten. JCPDS reference pattern (no. 36-0340) was also given for comparison. The symbol (+) indicates second-phase peaks.

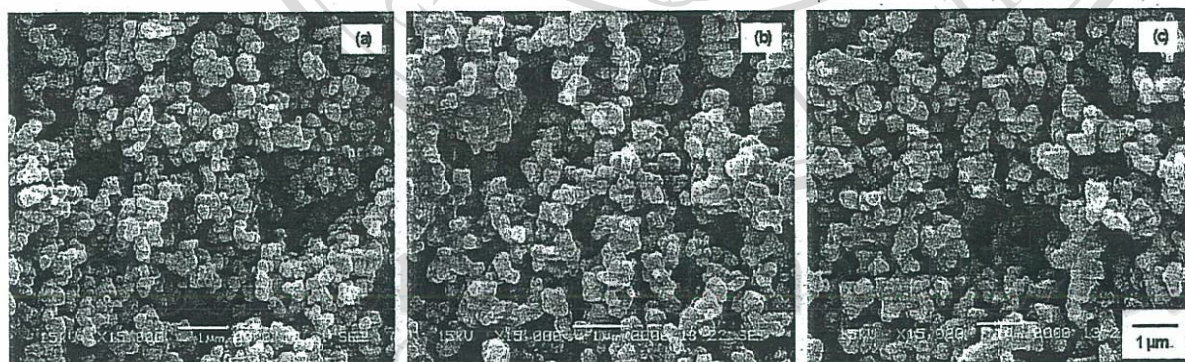


Figure 2. SEM micrographs of calcined BNT powder with various W concentrations (a) 0 mol%, (b) 0.05 mol% and (c) 0.1 mol%.

temperatures. Standard JCPDS pattern of undoped BNT was also plotted for comparison. When the green bodies of doped BNT were sintered at 1050 °C, there was extra peaks present that were not in the calcined powder, especially the one with highest intensity near 12.8 degrees. These peaks however were not present when higher sintering temperatures (i.e. 1100 and 1150 °C) were used. It seems that, in W-doped BNT, there was a certain range of sintering temperature where high-purity ceramics can be obtained. In this investigation, the temperatures between 1100 and 1150 °C were optimum for ceramic processing.

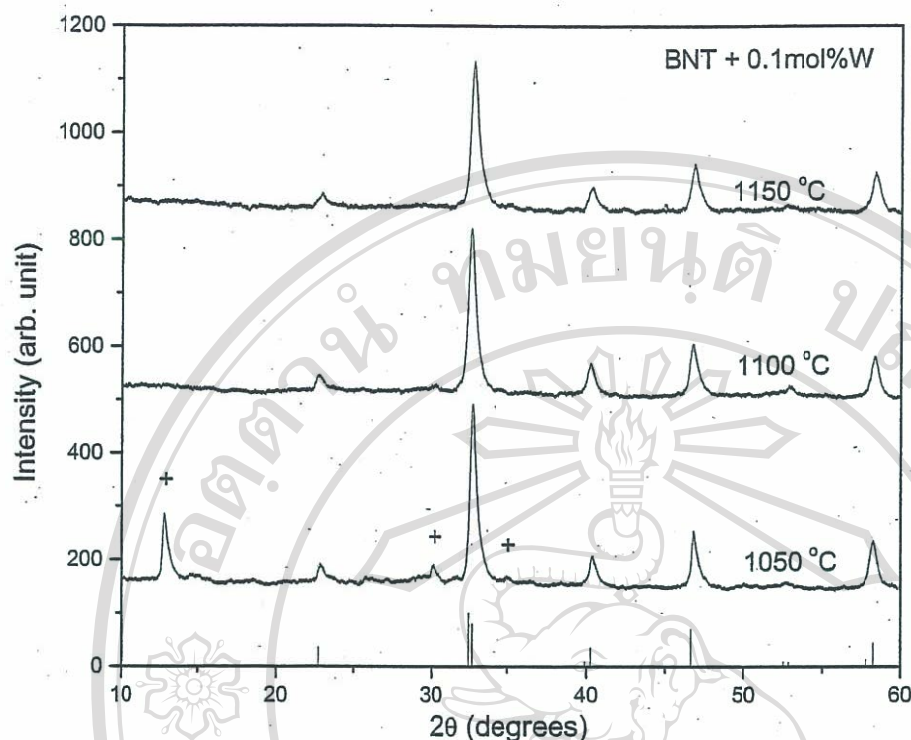


Figure 3. X-ray diffraction patterns of 0.1 mol%W doped BNT ceramics sintered at various temperatures. The symbol (+) indicates second-phase peaks.

Figure 4 shows the scanning electron micrographs of polished and thermally etched surfaces as well as the fractured surfaces of undoped and W-doped BNT ceramics. From the figure, the W-doped samples had a slightly larger grain size than the undoped ceramic. This trend was also observed in the ceramics sintered at higher temperatures. For 0.05 mol%W doped samples, the plate-like structure was observed at all sintering temperatures. Energy dispersive analysis of these plates suggested that they were possibly W-rich phase. The presence of this second phase might be due to inhomogeneous distribution of tungsten in the ceramics. At 0.1 mol%W doping, the surface topography of the ceramics was quite porous which was in agreement with the relative low density obtained by Archimedes' method. One of the interesting results for doping BNT with tungsten was the fracture behavior of the ceramics. While intragranular fracture was observed for undoped BNT ceramic, the W-doped ceramics showed that fracture occurred along the grain boundaries. This seems to suggest that fracture strength of the grains was somewhat improved with increasing tungsten concentration.

Figure 5 shows the grain structure of 0.1 mol%W doped BNT ceramics at various sintering temperatures. It can be seen that as the temperature was increased, the density as well as grain size of the ceramics increased. From the results discussed in this section, it may be concluded that for W-doped BNT system, an optimization of sintering temperature as well as tungsten content were important to form phase-pure, dense ceramics.

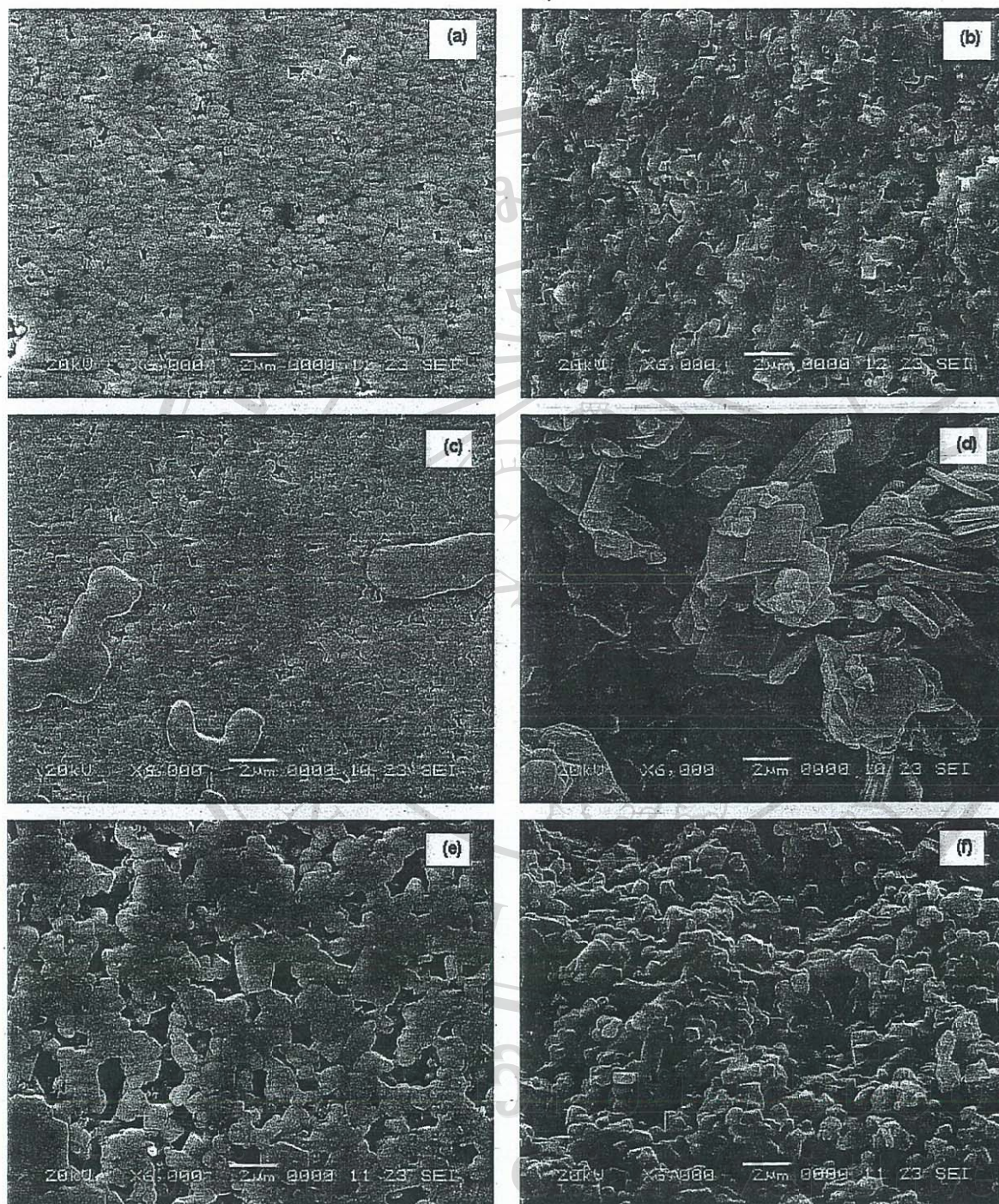


Figure 4. SEM micrographs showing etched surface and fracture surface of BNT ceramics doped with various W concentration; (a), (b) 0 mol%; (c), (d) 0.05 mol%; (e), (f) 0.1 mol%

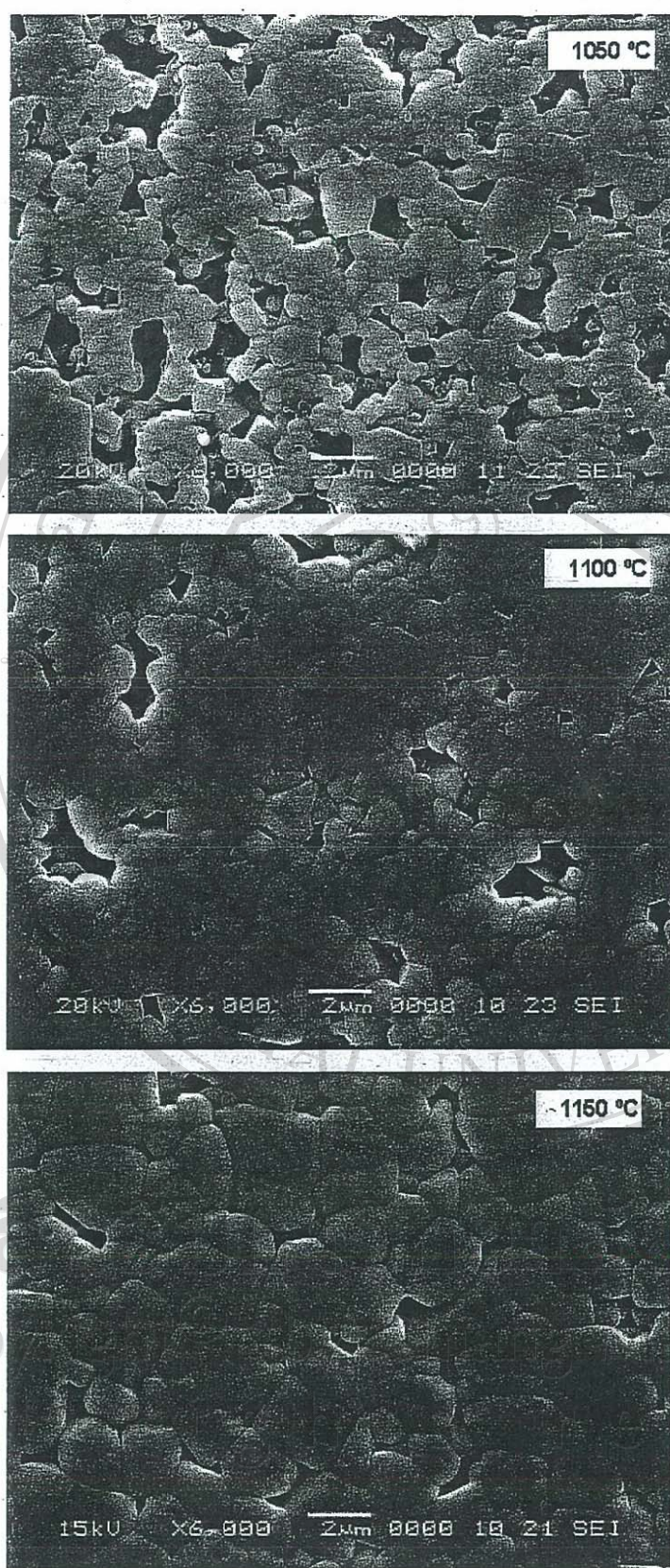


Figure 5. Grain structure showing a decrease in porosity and an increase in grain size for 0.1 mol%W doped BNT ceramics as the sintering temperature was increased.

Conclusions

Tungsten-doped bismuth sodium titanate powders were successfully synthesized and their ceramics fabricated. At a fixed tungsten concentration, X-ray diffraction patterns of calcined powders were the same regardless of calcination temperatures used in this investigation. Phase analysis also showed that the amount of second phase increased with increasing tungsten concentration. After being pelletized and sintered at various temperatures, the results showed that high-purity and denser W-doped BNT ceramics could be obtained at higher temperatures. However, there was an optimum range of sintering temperature that needs to be chosen for fabrication of this material system. From the microstructures of fracture surfaces of W-doped BNT ceramics, the results indicated that addition of WO_3 in BNT could be an effective way to strengthen the grains, hence better mechanical properties.

Acknowledgments

This work is supported by the Thailand Research Fund (TRF), and the Faculty of Science, Chiang Mai University.

References

1. Smolensky, G.A., Isupov, V.A., Agranovskaya, A.I., Krainik, N.N. New. Ferroelectrics of Complex Composition, *Sov. Phy. Solid State*, 1962; 2, 11: 2651-54
2. Buhner, C.F. Some Properties of Bismuth Perovskites, *J. Chem. Phys.*, 1962; 36: 798-803
3. Suchanicz, J., Roleder, K., Kania, A., Handerek, J. Electrostrictive Strain and Pyroeffect in the Region of Phase Coexistence in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, 1988; 77: 107-10
4. Roleder, K., Suchanicz, J., Kania, A. Time Dependence of Electric Permittivity in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Single Crystals, *Ferroelectrics*, 1989; 89, 1: 1-5
5. Uchino K. *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*, Kluwer Academic, Boston 1997.
6. Haertling, G.H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. Am. Ceram. Soc* 1999, 82, 4: 797-818.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



บทคัดย่อ
ABSTRACTS

การประชุมวิชาการ
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 31

18-20 ตุลาคม 2548

ณ เทคโนธานี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา

31st Congress on Science and technology of Thailand

18-20 October 2005

at Technopolis, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima



สมาคมวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์
THE SCIENCE SOCIETY OF THAILAND
UNDER THE PATRONAGE OF HIS MAJESTY THE KING



เทคโนธานี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
TECHNOPOLIS, SURANAREE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

gel permeation chromatography (GPC), NMR spectroscopy, UV-vis spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. The findings indicate that the modified Horner-Emmons route gave PFVs with marginally lower molecular weights but substantially fewer defects than those prepared by using the Gilch route.

E0018-EFFECT OF COUPLING AGENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE FROM RECYCLED DRINKING WATER BOTTLES MIXED WITH BAGASSE FIBRES

Aichara Sangthon and Nitat Jira-arun*

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

E-mail address: scici003@chiangmai.ac.th

Abstract: In this research, the effects of vinyltriethoxysilane coupling agent on mechanical properties of high density polyethylene from recycled drinking water bottles mixed with bagasse fibres as a reinforcing agent were studied. The size of bagasse fibres used was in the range of 14 – 18 mesh and their content was 15 percent by weight of polyethylene. The orientation of fibres in polymer was random. The amount of coupling agent used were 10, 20, 30, and 40 percent by weight of bagasse fibres. Specimens were formed by compression molding by pressing machine under a pressure of 750 psi, at the temperature of 180 °C, and the pressing time of 10 minutes. The mechanical properties determined were tensile strength, percentage elongation at break, Young's modulus, Izod impact strength, flexural stress, and Rockwell hardness. From the experiments, it was found that the optimum mechanical properties were obtained when using coupling agent 20 percent by weight of bagasse fibre.

E0019-EPOXY-GLASS FIBER COMPOSITES CURED WITH MICROWAVE

Dumrong Jaroendee, Varaporn Tanrattanakul*

Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90110, Thailand

e-mail: varaporn.t@psu.ac.th

Abstract: The objective of this work was to compare the mechanical properties of epoxy glass fiber composites cured by thermal heating and microwave heating. Epoxy-anhydride (100:80) resins were cured in a domestic microwave oven and in a thermal oven. The hardening agents included methyl tetrahydrophthalic anhydride and methyl hexahydrophthalic anhydride. Glass fiber used was chopped strand mat. Thermal curing was performed at 150 °C for 15 and 25 min for resins containing 1% and 4% accelerator, respectively. Microwave curing was carried out at a low power under various cure time. Mechanical properties were investigated according to ASTM standards. It is found that microwave-cured composites showed similar or higher mechanical properties than oven-cured composites, and the effective cure time in the microwave oven was 15-30% of cure time in the thermal oven.

E0020-Microstructure and Mechanical Properties of Zirconium-Doped Bismuth Sodium Titanate

Anucha Watcharapasorn, Sukanda Jiansirisomboon and Tawee Tunkasiri

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Muang, Chiang Mai, 50200, Thailand

e-mail address: anucha@stanfordalumni.org

Abstract: Zirconium-doped bismuth sodium titanate (BNTZ) powders were prepared using the conventional mixed-oxide method. After checking for phase purity by X-ray diffraction analysis, the synthesized powders were pressed into small pellets and sintered at high temperatures to form dense ceramics. All ceramic samples were found to be single phase with a rhombohedral structure similar to the undoped (BNT) sample. The measured densities were approximately at least 95% of their theoretical values. This observation was supported by the fact that a very small fraction of porosity was observed in the SEM micrographs of these samples. The grain sizes of Zr-doped BNT were slightly larger than that of the undoped sample. Mechanical properties of Zr-doped and undoped BNT was measured using the Knoop indentation technique. It was found that, in general, the hardness and elastic modulus of BNTZ ceramics increased with increasing zirconium content. However, further investigation by increasing the amount of zirconium is needed to confirm these preliminary results.

E0021-Phase Formation of Lead Indium Niobate-Lead Titanate Powders

Supattra Wongsanmai*, Supon Ananta, and Rattikorn Yimnirun

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand