รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ
การเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก

โดย

ดร. วรรณวิลัย ไชยสาร

มิถุนายน 2552

สัญญาเลขที่ MRG5080306

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ
การเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก

ดร. วรรณวิลัย ไชยสาร
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา (สกอ.) ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและสถานที่ ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวี ตันฑศิริ ห้องปฏิบัติการอิเล็กโทรเซรามิก ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร หน่วยวิจัยวัสดุศาสตร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และคุณรังสรรค์ เมืองเหลือ หน่วยวิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่สนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ผู้วิจัยขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. สุพล อนันตา และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ เป็นอย่างยิ่งที่รับเป็นที่ปรึกษาโครงงานวิจัยนี้และให้คำแนะนำที่ดีตลอดมา ขอบคุณนักศึกษา น้องๆในห้องปฏิบัติการ และเจ้าหน้าที่ปฏิบัติการทุกท่านที่ช่วยให้งานวิจัยนี้เสร็จอย่างสมบูรณ์ สุดท้ายขอขอบคุณคุณพ่อ คุณแม่ สามี และลูกน้อยที่กำลังอยู่ในครรภ์ที่เป็นกำลังใจให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ดร. วรรณวิลัย ไชยสาร
หัวหน้าโครงการ

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	1
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ (Absratct)	2
1. สรุปโครงการ (Executive Summary)	3
2. วัตถุประสงค์ของโครงการ	7
3. วิธีการทดลอง	8
3.1 ระเบียบวิธีวิจัย	8
3.2 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้	11
3.3 กระบวนการเตรียมผงและเซรามิกแบเรียมไทเทเนต (BT)	12
3.4 กระบวนการเตรียมผงและเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT)	15
3.5 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	15
3.6 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	17
3.7 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	17
3.8 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก	18
3.9 การตรวจสอบสมบัติฮีสเทอรีซีส	19
4. ผลการทดลอง	20
4.1 ผลการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกแบเรียมไทเทเนต	20
4.2 ผลการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต	24
4.3 ผลการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-แบเรียมไทเทเนต	27
5. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	31
6. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต	32
7. เอกสารอ้างอิง	33

	หน้า
8. ภาคผนวก	34
8.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ	34
8.2 การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์	35
8.3 ผลงานอื่นๆ	36

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 3.1 แสดงแผนภาพการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering) 9

รูปที่ 3.2 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ Ball-milling 13

รูปที่ 3.3 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร 13

รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง BT 14

รูปที่ 3.5 การจัดเรียงเม็ดอัด BT ในระหว่างการเผาซินเตอร์ 14

รูปที่ 3.6 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น JDX-8030 16

รูปที่ 3.7 หลักการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD และตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ 16

รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 840A 17

รูปที่ 3.9 เครื่อง LCR meter รุ่น HP 4276 A 18

รูปที่ 3.10 แสดงลักษณะของ P-E hysteresis loop 19

รูปที่ 4.1 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน 20

รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง **(ก)** ความหนาแน่นสัมพัทธ์ และ **(ข)** ขนาดเกรนกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน 21

รูปที่ 4.3 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์ **(ก)** แบบธรรมดาและ **(ข)** แบบสองขั้นตอน 22

รูปที่ 4.4 กราฟแสดงค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ที่ความถี่ 10 kHz ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน 23

รูปที่ 4.5 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผง PZT 25

รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง **(ก)** ความหนาแน่นสัมพัทธ์ และ **(ข)** น้ำหนักที่สูญเสียกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก PZT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน 26

รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ **(ก)** แบบธรรมดาและ **(ข)** แบบสองขั้นตอน 27

รูปที่ 4.8 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน 28

หน้า

รูปที่ 4.9 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการซินเตอร์ **(ก)** แบบธรรมดาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส และ **(ข)** แบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1000/1200 องศาเซลเซียส 29

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5080306

ชื่อโครงการ : การเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก

ชื่อนักวิจัย : ดร. วรรณวิลัย (ไชยสาร) วิทยากร
ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่

E-mail Address : wanwilai_chaisan@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี (2 กรกฎาคม 2550 – 1 กรกฎาคม 2552)

บทคัดย่อ :

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาศักยภาพของเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนซึ่งเป็นเทคนิคการเตรียมเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีค่าใช้จ่ายน้อยและทำได้ง่าย เพื่อให้ได้รับเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง เกิดเฟสที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีเกรนขนาดเล็ก โดยได้ทำการเลือกเตรียมเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีองค์ประกอบที่หลากหลายพร้อมทั้งศึกษาผลของเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้น ความหนาแน่น ลักษณะโครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกนั้นๆ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) วิธีอาร์คีมีดีส กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และชุดวัดไดอิเล็กทริกและฮีสเทอรีซีส ตามลำดับ ซึ่งจากผลการวิจัยพบว่าภายใต้เงื่อนไขการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่เหมาะสมสำหรับเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิด สามารถเตรียมเซรามิกดังกล่าวที่มีความหนาแน่นสูง เกิดเฟสเดี่ยวแบบเพอรอฟสไกต์ประกอบด้วยเกรนขนาดเล็กซึ่งส่งผลให้สามารถแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีออกมาได้สำเร็จ

คำหลัก : การเผาซินเตอร์; โครงสร้างจุลภาค; สมบัติทางไฟฟ้า; เซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก

Abstract

Project Code : MRG5080306

Project Title : Two-Stage Sintering of Ferroelectric Ceramics

Investigator : Dr. Wanwilai (Chaisan) Vittayakorn
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science
Chiang Mai University Maung Chiangmai

E-mail Address : wanwilai_chaisan@yahoo.com

Project Period : 2 years (2 July 2007 – 1 July 2009)

Abstract:

The potential of a two-stage sintering technique as a low-cost and simple ceramic fabrication to obtain highly dense and pure ferroelectric ceramics with small grain size was demonstrated in this study. Effects of designed sintering conditions on phase formation, densification, microstructure, and electrical properties of the various ferroelectric ceramics were examined via X-ray diffraction (XRD), Archimedes method, scanning electron microscopy (SEM), dielectric and hysteresis measurements, respectively. It has been found that, under suitable two-stage sintering conditions, the dense perovskite ferroelectric ceramics with fine grain can be successfully achieved with good electrical properties.

Keywords : sintering; microstructure; electrical property; ferroelectric ceramic.

1. สรุปโครงการ (Executive Summary)

การเผาซินเตอร์ (sintering) หรือ การเผาผนึก หรือ การอบผนึก หมายถึง กระบวนทางความร้อน (การเผา) ที่ใช้สำหรับทำให้กลุ่มอนุภาคผงที่ผ่านการอัดขึ้นรูปมาแล้วเกิดการแน่นตัวจนกลายสภาพเป็นเซรามิกที่มีความแข็งแกร่งและคงรูปอยู่ได้ ซึ่งโดยทั่วไปกระบวนการที่เกิดขึ้นในขณะที่มีการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานนั้น มักจะถูกควบคุมโดยสมบัติเฉพาะของเนื้องาน บรรยากาศในการเผา ความเค้นที่เกิดขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ระยะเวลาในการเผา รวมถึงอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่ใช้ด้วย นอกจากนี้ยังมีลักษณะเฉพาะที่สำคัญของชิ้นงานที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการเผาซินเตอร์ ก็คือ องค์ประกอบและความหนาแน่นของอนุภาคผงที่ผ่านการขึ้นรูปมา ซึ่งการเลือกใช้เนื้องานที่มีความหนาแน่นสูงจะช่วยให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นสูงและมีความแข็งแรงเชิงกลสูงตามไปด้วย นอกจากลักษณะเฉพาะดังที่กล่าวไปแล้วก็ยังรวมไปถึงปริมาณ ขนาด รูปร่าง และการแจกแจงของรูพรุนและของอนุภาคผงในเนื้องาน แนวการจัดวางตัวและการผสมเข้ากันของแต่ละองค์ประกอบอีกด้วย

สำหรับการศึกษากระบวนการเผาซินเตอร์นั้นจัดได้ว่ามีบทบาทสำคัญอย่างมากต่อการพัฒนาความรู้ความเข้าใจในกระบวนการประดิษฐ์เซรามิกในยุคปัจจุบัน ดังตัวอย่างเช่น การศึกษาเซรามิกอะลูมินาที่เจือด้วยแมกนีเซียมแล้วทำการเผาซินเตอร์จนมีความแน่นตัวอย่างสมบูรณ์ โดยไม่ต้องอาศัยการใช้ปฏิกิริยาจากเฟสที่เป็นของเหลวหรือการใช้ความดันเข้ามาช่วยแต่อย่างใด ซึ่งวัสดุชนิดนี้ได้ถูกนำไปใช้เป็นหลอดไฟฟ้าแบบไอโซเดียม (sodium-vapor lamps) เพื่อให้แสงสว่างตามท้องถนนในเวลากลางคืนมานานแล้วเนื่องจากเซรามิก ชนิดนี้มีทั้งความโปร่งใสและความต้านทานต่อการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงได้ดี นอกจากนี้ยังมีเซรามิกอีกกลุ่มหนึ่งที่มีความสำคัญอย่างมากต่อการพัฒนาวิทยาศาตร์และเทคโนโลยีในยุคปัจจุบันอย่างมาก คือ เซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric ceramic) เนื่องจากเป็นเซรามิกที่สามารถแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่สำคัญๆ ได้ดี ซึ่งเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกนี้มักนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นตัวเก็บประจุ แอกทัวเอเตอร์ เซนเซอร์ ทรานสดิวเซอร์ รวมทั้งอุปกรณ์ทางการแพทย์ เช่น หัวตรวจอัลทราซาวด์ด้วย

สารเฟร์โรอิเล็กทริกนั้นก็มีอยู่มากมายหลายชนิดไม่ว่าจะเป็นกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (lead-based) เช่น $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ $PbTiO_3$ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ และ $Pb(La_{0.09}Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ หรือกลุ่มที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (non-lead based) เช่น $BaTiO_3$ และ $(Bi_{0.5}Ni_{0.5})TiO_3$ ซึ่งดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้นว่าสารกลุ่มนี้นั้นมักถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างกว้างขวางและการประยุกต์ใช้งานเหล่านี้นั้นล้วนแล้วแต่ต้องการสารที่สามารถแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ยอดเยี่ยมทั้งสิ้น และดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้นอีกเช่นกันว่า การที่จะได้เซรามิกที่มีคุณภาพดี มีประสิทธิภาพสูง สามารถแสดงสมบัติออกมาได้อย่างเต็มที่นั้นตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมก็เป็นสิ่งสำคัญ ซึ่ง **"การเผาซินเตอร์"** ก็เป็นตัวแปรหนึ่งที่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อคุณภาพของ

เซรามิกที่ได้ซึ่งก็จะส่งผลต่อประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไป ดังนั้น จึงเป็นโอกาสดีที่จะทำการศึกษาผลของเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้น สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกอย่างเป็นระบบดังเช่นตัวอย่างงานวิจัยของนักวิจัยต่างชาติที่ผ่านมา

การศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเผาซินเตอร์ของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกนั้นมีการศึกษากันอย่างแพร่หลายมาเป็นเวลานานแล้ว ทั้งนี้ยังมีความพยายามคิดค้นเทคนิคใหม่ๆในการเผาซินเตอร์ รวมทั้งพัฒนาเทคนิคเดิมๆ ให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น ไม่ว่าจะเป็นการเผาซินเตอร์ด้วยเลเซอร์ (laser sintering) การเผาซินเตอร์ด้วยรังสีไมโครเวฟ (microwave sintering) หรือ การเผาซินเตอร์ด้วยสปาร์คพลาสมา (spark plasma sintering) ซึ่งเทคนิคการเผาซินเตอร์เหล่านี้สามารถเตรียมเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง ใช้เวลาในการเตรียมน้อย มีการสูญเสียองค์ประกอบในระหว่างกระบวนการเตรียมต่ำ ทำให้เกิดเซรามิกที่มีองค์ประกอบแน่นอนและมีความบริสุทธิ์สูง แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคเหล่านี้ก็มีค่าใช้จ่ายที่สูงมาก ทั้งยังมีวิธีการที่ซับซ้อนและอาจก่อให้เกิดอันตรายแก่ผู้วิจัยได้เนื่องจากล้วนเกี่ยวข้องกับรังสีที่มีพลังงานสูงทั้งนั้น จึงทำให้มีงานวิจัยอยู่จำนวนหนึ่งที่ยังคงศึกษาการเผาซินเตอร์แบบธรรมดา (normal sintering) หรือแบบดั้งเดิม (conventional sintering) ซึ่งถึงแม้จะใช้เวลาในการเตรียมมากกว่าเทคนิคที่กล่าวมาข้างต้น แต่ก็มีค่าใช้จ่ายที่ต่ำกว่า สามารถทำได้ง่ายและมีความปลอดภัยสูงเนื่องจากมีเพียงการให้ความร้อนจากเตาเผาที่ปิดสนิทเท่านั้น ไม่ได้มีรังสีใดๆ เข้ามาเกี่ยวข้อง อย่างไรก็ตาม ข้อเสียของการเผาซินเตอร์แบบธรรมดา คือ เซรามิกที่ได้มีความหนาแน่นค่อนข้างต่ำและเกิดรูพรุนมากภายในเนื้อสาร และเนื่องจากเป็นการเผาที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานส่งผลให้องค์ประกอบบางตัวที่มีจุดหลอมเหลวต่ำระเหยออกไปได้ในระหว่างกระบวนการเตรียม ทำให้สัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกที่ได้เกิดการเบี่ยงเบนไปจากความเป็นจริง ดังนั้น จึงได้มีความพยายามที่จะพัฒนาเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบธรรมดานี้ด้วยวิธีต่างๆ ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น สามารถแก้ไขปัญหาเหล่านี้ได้ เพื่อให้ได้เซรามิกที่มีคุณภาพสูง สามารถแสดงสมบัติต่างๆ ออกมาได้อย่างเต็มที่โดยเฉพาะสมบัติทางไฟฟ้าซึ่งขึ้นอยู่กับความหนาแน่นและขนาดเกรนของเซรามิกเป็นอย่างมาก

สำหรับการเผาซินเตอร์เซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกนั้น เนื่องจากสารเฟร์โรอิเล็กทริกมีหลายประเภทตามองค์ประกอบที่แตกต่างกันไปจึงทำให้วิธีการเผาซินเตอร์และเงื่อนไขที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมแตกต่างกันไปด้วย อย่างเช่น สารเฟร์โรอิเล็กทริกกลุ่มที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (non-lead based) ซึ่งตัวที่มีความสำคัญมากที่สุดในกลุ่มนี้ ได้แก่ แบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$ หรือ BT) โดยในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกของ BT นั้น ขึ้นกับค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนของเซรามิกเป็นอย่างมาก ซึ่งหากความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิก BT ที่เตรียมได้น้อยกว่า 60% จะส่งผลให้ไม่มีการตอบสนองทางไดอิเล็กทริกเท่าที่ควร จึงทำให้ค่าไดอิเล็กทริกที่ได้ต่ำกว่าที่ควรจะเป็นมาก แต่หากเซรามิก BT มีความหนาแน่นมากกว่า 60% ขึ้นไปค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องจะเพิ่มขึ้นตามค่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ขนาดเกรนก็จะมีผลต่อค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT ในช่วงความหนาแน่นนี้ด้วย สำหรับผลของขนาดเกรนต่อ

ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT นั้นมีการวิจัยกันมาเป็นเวลานานแล้วแต่ก็ยังไม่มีข้อสรุปอย่างชัดเจน ทราบเพียงแต่ว่าขนาดเกรนจะมีผลอย่างมากเมื่อเกรนมีขนาด $\geq$ 1 μm ขึ้นไปโดยค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่อเกรนมีขนาดเล็กลง และที่ขนาดเกรน ~1 μm ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่เมื่อเกรนมีขนาดเล็กลงไปอีกน้อยกว่า 1 μm ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกจะไม่สามารถคาดเดาได้อย่างชัดเจนว่าเป็นไปในทิศทางใด ซึ่งในปัจจุบันนี้ก็มีนักวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาหาคำอธิบายเกี่ยวกับผลของขนาดเกรนต่อค่าทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT ในช่วงขนาดเกรนนี้ อย่างไรก็ตาม พบว่าโดยทั่วไปเซรามิก BT มักมีเกรนที่โตผิดปกติ (abnormal grain growth) เกิดขึ้นเสมอและมีขนาดสูงสุดถึง 50 μm ซึ่งสาเหตุของการโตผิดปกติของเกรนของ BT นั้นเกิดมาจากสัดส่วนองค์ประกอบเปลี่ยนแปลงไปในระหว่างกระบวนการเตรียม ซึ่งหากเราสามารถควบคุมการโตของเกรนของเซรามิก BT นี้ได้ก็น่าจะเป็นผลดีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้น จากที่กล่าวมาทั้งหมดจะเห็นได้ว่าความหนาแน่นและขนาดเกรนมีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT อย่างมาก ซึ่งทั้งค่าสองค่านี้ก็เป็นผลโดยตรงจากการเผาซินเตอร์ทั้งสิ้น ดังนั้นการพัฒนาปรับปรุงเทคนิควิธีในการเผาซินเตอร์ให้เหมาะสมกับเซรามิก BT นี้ก็ควรจะให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงที่สุดและเกรนมีขนาดเล็ก

สำหรับสารเฟร์โรอิเล็กทริกกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (lead-based) นั้นตัวที่สำคัญที่สุดตัวหนึ่งก็คือ เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต หรือ PZT ซึ่งปัญหาใหญ่ๆ ที่พบในเซรามิกชนิดนี้ คือ มักเกิดการระเหยออกของ PbO ในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ ส่งผลให้สัดส่วนองค์ประกอบเปลี่ยนแปลงไปซึ่งก็จะส่งผลต่อเนื่องมาถึงสมบัติต่างๆ ที่ได้รับไม่ว่าจะเป็นความหนาแน่นของเซรามิกหรือสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT ให้มีค่าต่ำลงไปด้วย โดยการแก้ปัญหาที่ดีที่สุด ก็คือการพยายามลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลงเพื่อลดการระเหยออกของ PbO นั่นเอง ซึ่งในปัจจุบันก็มีนักวิจัยจำนวนหนึ่งที่พยายามแก้ไขปัญหานี้ โดยการลดอุณหภูมิซินเตอร์ลงสามารถทำได้หลายวิธี อาทิเช่น การเติมสารเจือพวก Bi หรือ Nb ลงไปในเซรามิก PZT แต่ก็ไม่ได้ช่วยลดอุณหภูมิซินเตอร์ลงมากเท่าที่ควร นอกจากนี้ยังทำให้ไม่ได้รับเซรามิก PZT ที่บริสุทธิ์อย่างแท้จริงด้วย หรืออีกวิธีหนึ่ง คือ การเตรียมผงละเอียดด้วยวิธีทางเคมีแล้วตามด้วยการเผาซินเตอร์แบบกดร้อน (hot-pressing sintering) ซึ่งนอกจากจะเป็นวิธีที่ซับซ้อนแล้วยังมีค่าใช้จ่ายสูงอีกด้วย ดังนั้น วิธีการปรับปรุงการเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับเซรามิก PZT นั้นนอกจากจะช่วยลดอุณหภูมิซินเตอร์ลงแล้วก็ควรจะสามารถควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของ PZT ให้คงที่เพื่อให้ได้เซรามิกที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงส่งผลที่ดีต่อสมบัติทางไฟฟ้าที่จะได้รับต่อไป นอกจากนี้ควรจะเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน และมีค่าใช้จ่ายน้อยด้วย

จากความต้องการดังกล่าวของการเผาซินเตอร์เซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกทั้งสองประเภท (BT และ PZT) พบว่า **“การเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน”** (two-stage sintering) นั้นเหมาะสมมากที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมเซรามิกทั้งสองประเภท เนื่องจากเทคนิคนี้สามารถช่วยลดอุณหภูมิสำหรับการเผาซินเตอร์ลงไปได้ประมาณ 50-100 ^{o}ซ และสามารถควบคุมบรรยากาศในการเผาไม่ให้เกิดการระเหยออกของ PbO ได้ นอกจากนี้ยังช่วยลดขนาดของเกรนของเซรามิกลงโดยไปยังยั้ง

กลไกการโตของเกรนระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์อีกด้วย และที่สำคัญ สามารถทำได้ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน มีค่าใช้จ่ายน้อย ตรงกับความต้องการที่จะประหยัดงบประมาณในเศรษฐกิจยุคปัจจุบันสอดคล้องกับนโยบายการวิจัยตามหลักเศรษฐกิจพอเพียง ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายที่จะทำการศึกษากระบวนการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกสองระบบ คือ สาร BT และ PZT พร้อมทั้งศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ ไม่ว่าจะเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา หรือเวลาที่ใช้ในการเผาแช่ ที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้น สมบัติทางกายภาพและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเหล่านี้ด้วย ในขณะเดียวกันก็จะทำการศึกษาการเผาซินเตอร์แบบธรรมดา (normal sintering) ของเซรามิก BT และ PZT ไปด้วยเพื่อเป็นการเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้ นอกจากนี้แล้ว จากการทบทวนเอกสารทางวิชาการที่ผ่านมาพบว่า งานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกนั้นยังมีอยู่น้อย และไม่ครอบคลุมถึงสารเฟร์โรอิเล็กทริกที่หลากหลาย อีกทั้งยังไม่ผู้ใดเสนอคำอธิบายที่ชัดเจนเกี่ยวกับกลไกภายในเนื้อเซรามิกที่ส่งผลต่อความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นและขนาดเกรนที่ลดลงในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน ผลงานวิจัยนี้จึงเป็นทั้งการส่งเสริมองค์ความรู้พื้นฐานที่มีอยู่และการสร้างองค์ความรู้ใหม่ๆ ที่เกี่ยวกับกระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก BT และ PZT นอกจากนี้ยังช่วยชี้แนะแนวทางในการวิจัยและพัฒนาใหม่ๆ ในอนาคตอีกด้วย

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

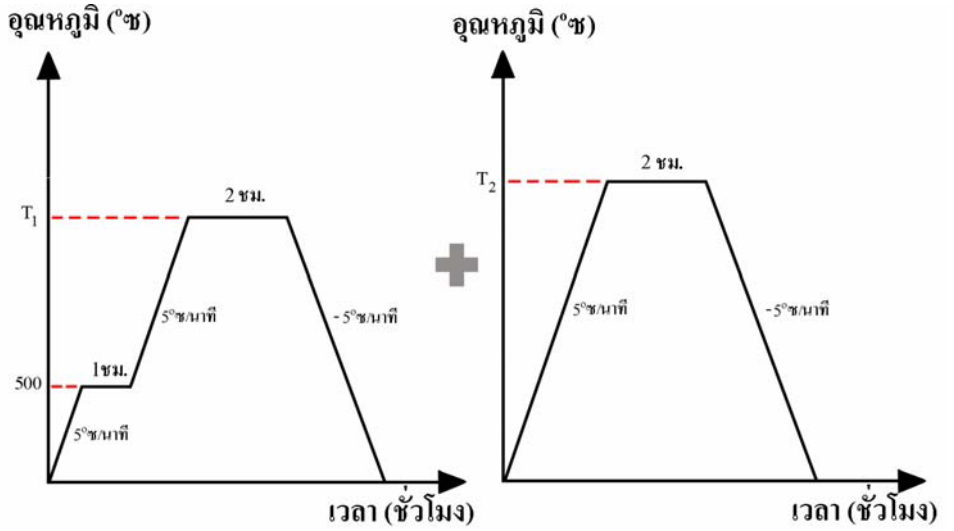
1. เพื่อศึกษาเปรียบเทียบเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนสำหรับการผลิตเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันสองระบบ คือ แบเรียมไทเทเนต (BT) และเลตเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT)
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของกระบวนการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟส ความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกทั้งสองระบบ พร้อมทั้งเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้กระบวนการเผาซินเตอร์แบบธรรมดา
3. เพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

3. วิธีการทดลอง

3.1 ระเบียบวิธีวิจัย

โครงงานวิจัยนี้ประกอบด้วยระเบียบวิธีวิจัย 2 ส่วนหลัก ซึ่งแบ่งตามประเภทของสารเฟร์โรอิเล็กทริกที่เลือกใช้ โดยในส่วนแรกจะเป็นการศึกษาการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิก $BaTiO_3$ (BT) และส่วนที่สองจะเป็นการศึกษาการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิก $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) โดยมีรายละเอียดทั้งหมดพอสังเขป ดังนี้

1. ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
2. จัดซื้อวัสดุอุปกรณ์
3. สังเคราะห์ผงของสาร BT ด้วยเทคนิคมิกส์ออกไซด์ พร้อมกับทำการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้ผงที่มีคุณภาพสูงที่สุด
4. ทำการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นและลักษณะสัณฐานวิทยาของผง BT ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
5. นำผง BT ที่ได้มาขึ้นรูปเป็นแผ่นกลม (disc) มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15 มิลลิเมตร และมีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดี่ยว (uniaxial die press)
6. นำเม็ดอัด BT มาเผาซินเตอร์แบบธรรมดาเพื่อใช้เป็นเซรามิกชุดควบคุม พร้อมทั้งศึกษาอิทธิพลของตัวแปรหลักในกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟส ลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT
7. นำเม็ดอัด BT มาเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (ดังแสดงในรูปที่ 3.1) โดยออกแบบให้อุณหภูมิแรกเป็น T_1 และอุณหภูมิหลังเป็น T_2 แล้วทำการเปลี่ยนแปลงช่วงอุณหภูมิ T_1 และ T_2 ที่ใช้เผา จากนั้นทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิเหล่านี้ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟส ลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT นี้
8. นำเม็ดเซรามิก BT ทั้งหมดมาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริก ด้วยเทคนิค XRD SEM และ LCR meter
9. เปรียบเทียบวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิก BT ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนกับเซรามิกชุดควบคุม และนำเสนอกลไกสำหรับใช้อธิบายลักษณะเฉพาะที่เกิดขึ้น พร้อมทั้งวิเคราะห์ถึงความเป็นไปได้และขีดจำกัดของการใช้เทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนในการเตรียมเซรามิก BT



รูปที่ 3.1 แสดงแผนภาพการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering)

10. สังเคราะห์ผงของสาร PZT ด้วยเทคนิคมิกส์ออกไซด์ พร้อมกับทำการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้ผงที่มีคุณภาพสูงที่สุด
11. ทำการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นและลักษณะสัณฐานวิทยาของผง PZT ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD และ SEM
12. นำผง PZT ที่ได้มาขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดี่ยว ซึ่งเม็ดอัดที่ได้จะเป็นแผ่นกลม (disc) มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15 มิลลิเมตร และมีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร
13. นำเม็ดอัด PZT มาเผาซินเตอร์แบบธรรมดาเพื่อใช้เป็นเซรามิกชุดควบคุม พร้อมทั้งศึกษาอิทธิพลของตัวแปรหลักในกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟส ลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT
14. นำเม็ดอัด PZT มาเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน โดยออกแบบให้อุณหภูมิแรกเป็น T_1 และอุณหภูมิหลังเป็น T_2 แล้วทำการเปลี่ยนแปลงช่วงอุณหภูมิ T_1 และ T_2 ที่ใช้เผา จากนั้นทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิเหล่านี้ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟส ลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT นี้
15. นำเม็ดเซรามิก PZT ทั้งหมดมาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็ก ทริก ด้วยเทคนิค XRD SEM และ LCR meter
16. เปรียบเทียบวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิก PZT ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนกับเซรามิกชุดควบคุม และนำเสนอกลไกสำหรับใช้อธิบายลักษณะเฉพาะที่เกิดขึ้น พร้อมทั้งวิเคราะห์ถึงความเป็นไปได้และขีดจำกัดของการใช้เทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนในการเตรียมเซรามิก PZT

17. อภิปรายผลการทดลองที่ได้จากการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันทั้งสองกลุ่ม (BT และ PZT) พร้อมทั้งสรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะในรูปแบบการเขียนรายงานและเตรียมผลงานเพื่อการตีพิมพ์
18. นำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยเผยแพร่ให้เอกชนที่สนใจและเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ พร้อมกับนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ตารางแผนงานวิจัย

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 1 (เดือน)						ปีที่ 2 (เดือน)					
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12
1. ศึกษาและค้นคว้ารวบรวมข้อมูล												
2. จัดซื้อวัสดุอุปกรณ์												
3. สังเคราะห์ผง BT พร้อมทั้งหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผง BT												
4. ขึ้นรูปเม็ด BT และเผาซินเตอร์แบบธรรมดาเพื่อเป็นชุดควบคุม												
5. นำเม็ด BT มาเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนภายใต้เงื่อนไขต่างๆ กัน												
6. ตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT ทั้งหมด												
7. เปรียบเทียบวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิก BT ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนกับเซรามิกชุดควบคุม												
8. เรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์เกี่ยวกับการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิก BT												
9. สังเคราะห์ผง PZT พร้อมทั้งหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผง PZT												
10. ขึ้นรูปเม็ด PZT และเผาซินเตอร์แบบธรรมดาเพื่อเป็นชุดควบคุม												
11. นำเม็ด PZT มาเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนภายใต้เงื่อนไขต่างๆ กัน												

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 1 (เดือน)						ปีที่ 2 (เดือน)					
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12
12. ตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT ทั้งหมด												
13. เปรียบเทียบวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิก PZT ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนกับเซรามิกชุดควบคุม												
14. เรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์เกี่ยวกับการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิก PZT												
15. วิเคราะห์เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิก BT และ PZT												
16. อภิปรายผลการศึกษาและสรุปผลการวิจัยและพัฒนาตลอดจนข้อเสนอแนะเพื่อเขียนรายงานและเตรียมผลงานเพื่อการตีพิมพ์เพิ่มเติม												

3.2 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้

1) แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
2) ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
3) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
4) เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
5) อลูมินาออกไซด์ (Al_2O_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
6) เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
7) โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์

8) น้ำกลั่น
9) เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
10) กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิด
11) ลูกบด YTZ (Yttrium Stabilized Zirconia Grinding Media)
12) เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ Ball-milling
13) บีกเกอร์ขนาด 250 500 และ 1000 มิลลิลิตร
14) กระดาษฟอยล์ (foil)
15) เตาแผ่นให้ความร้อน (hot plate)
16) ครกบดสาร (agate)
17) ช้อนตักสาร
18) เทปกาวพลาสติก
19) ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 200 °ซ ผลิตโดยบริษัท Griffin Grundy
20) เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Lenton Furnances รุ่น 4279
21) ถ้วยอลูมินา (alumina crucible)
22) แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
23) เครื่องอัดระบบไฮโดรลิก
24) กระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200
25) ผงขัดอลูมินาขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร
26) จานหมุนสำหรับขัดสาร ผลิตโดยบริษัท Buehler รุ่น ECOMET 3
27) เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น JDX-8030 ผลิตโดยบริษัท JOEL ประเทศญี่ปุ่น
28) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท JOEL รุ่น JSM 840A ประเทศญี่ปุ่น
29) ชุดเครื่องมือวัดสมบัติไดอิเล็กทริก (LCR meter)
30) ชุดเครื่องมือวัดสมบัติฮีสเทอรีซีส (Hysteresis measurement setup)

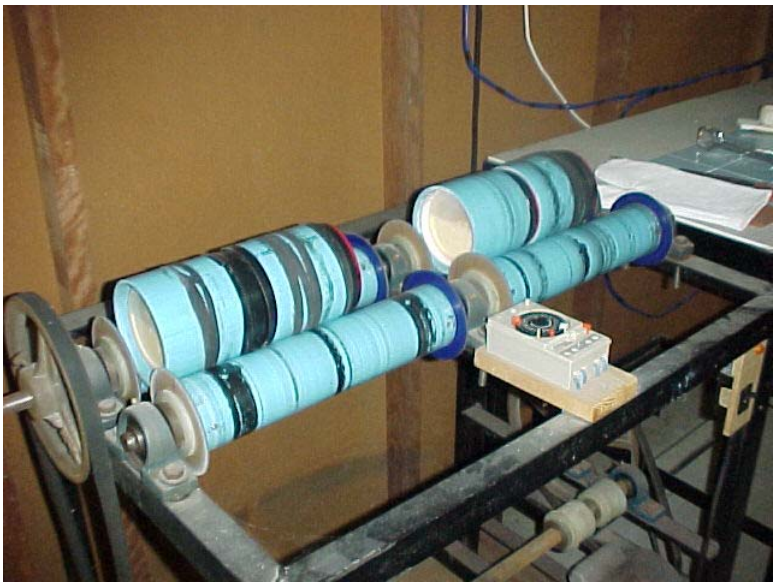
3.3 กระบวนการเตรียมผงและเซรามิกแบเรียมไทเทเนต (BT)

ทำการเตรียมผงแบเรียมไทเทเนตสูตร $BaTiO_3$ ด้วยวิธีมิคส์ออกไซด์ เริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นซึ่ง ก็คือ $BaCO_3$ และ TiO_2 ตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้

$$BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2 \qquad \textbf{(3.1)}$$

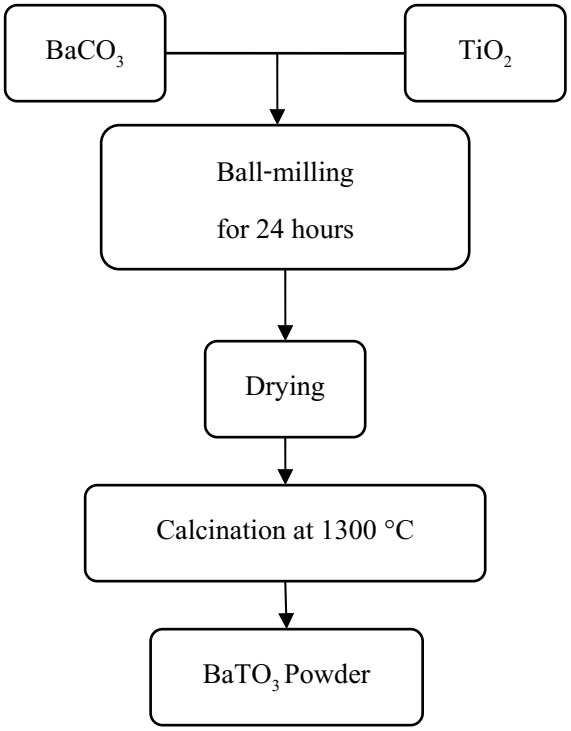
จากนั้นนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบด YTZ แล้วเติมเอทานอลลงไปด้วยเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่อง ball-milling (รูป 3.2) เป็น

เวลานาน 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงผสมที่ได้นี้ใส่ในถ้วยอลูมินาปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า (รูป 3.3) ที่อุณหภูมิ 1300 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที แล้วจึงนำสารที่ได้ไปตรวจสอบหาลักษณะเฉพาะต่อไป ซึ่งขั้นตอนการเตรียมผง BT ได้เสนอไว้ในรูปที่ 3.4



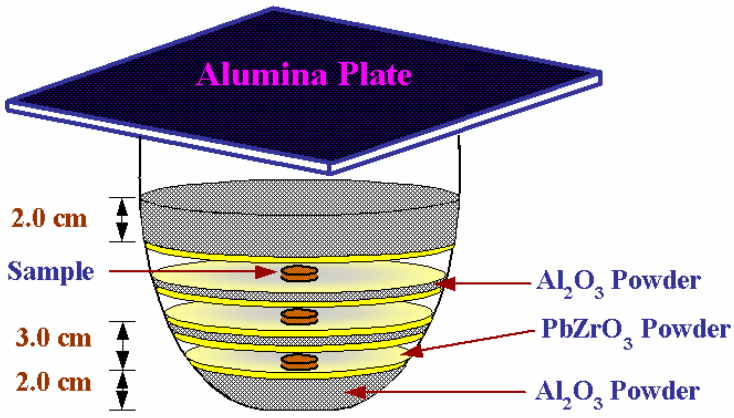
รูปที่ 3.2 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ Ball-milling

รูปที่ 3.3 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร



รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง BT

จากนั้นนำผง BT ที่เตรียมได้มาบดให้ละเอียด และนำมาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดี่ยวให้ได้เม็ดกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร และมีความหนา 1 มิลลิเมตร แล้วนำไปเผาซินเตอร์ทั้งแบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอนเพื่อให้เกิดเป็นเซรามิกที่เกาะตัวกันแข็ง สำหรับตรวจสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป



รูปที่ 3.5 การจัดเรียงเม็ดอัด BT ในระหว่างการเผาซินเตอร์

3.4 กระบวนการเตรียมผงและเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT)

ทำการเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ด้วยวิธีแบบดัดแปลงซึ่งเป็นวิธีการเตรียมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide method) โดยเริ่มจากการเตรียมผงเลดเซอร์โคเนต (PZ) ที่มี PbO และ ZrO_2 เป็นสารตั้งต้น โดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.2 ดังนี้

$$PbO + ZrO_2 \rightarrow PbZrO_3 \qquad \textbf{(3.2)}$$

จากนั้นนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบด YTZ แล้วเติมเอทานอลลงไปด้วยเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่อง Ball-milling (รูป 3.2) เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงผสมที่ได้นี้ใส่ในถ้วยอลูมินาปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า (รูป 3.3) ที่อุณหภูมิ 800 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที จากนั้น นำผง PZ ที่เตรียมได้มาผสมกับ TiO_2 และ PbO เพื่อทำการเตรียมเป็นสาร PZT สูตร $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ต่อไปโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.3 ดังนี้

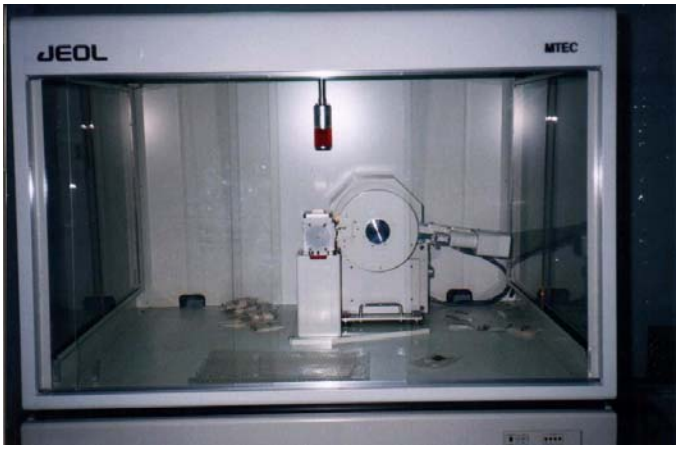
$$0.52PbZrO_3 + 0.48TiO_2 + 0.48PbO \rightarrow Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3 \qquad \textbf{(3.3)}$$

สำหรับขั้นตอนการเตรียมผง PZT นั้นก็อาศัยวิธีการเช่นเดียวกันกับการเตรียมผง PZ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น จากนั้นจึงนำผงผสมที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที แล้วจึงนำไปตรวจสอบลักษณะเฉพาะต่อไป ซึ่งเมื่อได้ผลบริสุทธิ์ของ PZT แล้วก็นำมาบดให้ละเอียด อัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดี่ยวให้ได้เม็ดกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร และมีความหนา 1 มิลลิเมตร แล้วนำไปเผาซินเตอร์ทั้งแบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอนเพื่อให้เกิดเป็นเซรามิกที่เกาะตัวกันแข็งสำหรับตรวจสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป

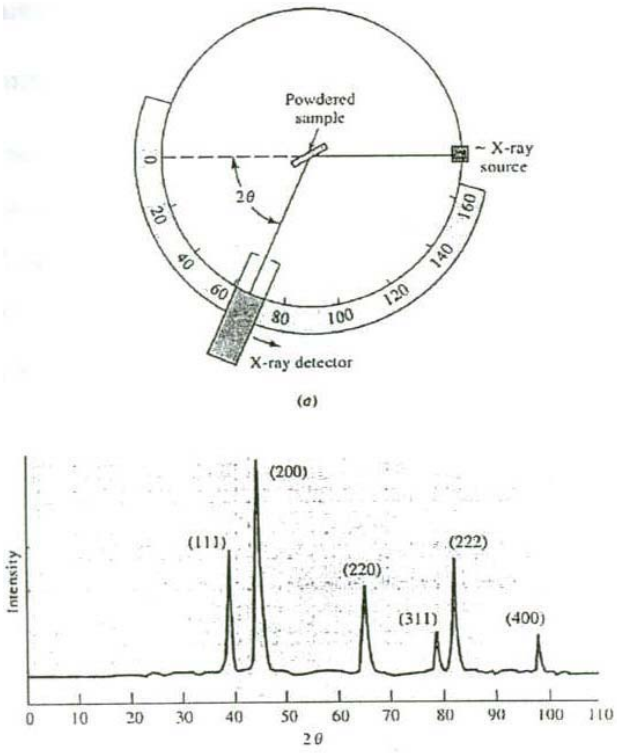
3.5 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (*hkl*) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีความเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอ็กซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปจึง

สามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาแพคใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (รูป 3.6) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง (CuK_{α}) ที่ให้รังสีเอ็กซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 Å ออกมาด้วย step ประมาณ 5 องศาต่อนาที จากค่ามุม 2θ ที่ 20 องศา ไปจนถึงที่ค่ามุม 2θ ที่ 60 องศา



รูปที่ 3.6 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น JDX-8030



รูปที่ 3.7 หลักการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD และตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

3.6 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักแทนที่น้ำของอาร์คีมีดีส (Archimedes) เริ่มจากนำเซรามิกที่ต้องการทราบค่ามาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ จากนั้นจึงนำมาชั่งในน้ำ (W_3) ชั่งขณะเปียก (W_2) และนำไปอบในเตาอบให้แห้งเพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง (W_1) แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการ 3.4 ดังนี้

$$\rho_C = \left(\frac{W_1}{W_2 - W_3} \right) \times \rho_{H_2O} \qquad \textbf{(3.4)}$$

เมื่อ ρ_C และ ρ_{H_2O} คือ ความหนาแน่นของเซรามิกและของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง

W_1 W_2 และ W_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง ขณะเปียก และในน้ำตามลำดับ

3.7 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

นำชิ้นงานเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกมาทำการตรวจสอบลักษณะของโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูป 3.8 เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากนำชิ้นงานมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลทราโซนิกส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกไปจากผิวหน้าชิ้นงานจากนั้นนำไปทำการอบให้แห้ง แล้วจึงหักชิ้นงานออกเป็นชิ้นเล็กๆ นำแต่ละชิ้นไปติดบนแท่นทองเหลือง (stub) ด้วยเทปกาวสองหน้าแบบบางโดยจัดให้ผิวหน้า (surface) และรอยแตก (fracture) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการสำรวจด้วยเทคนิค SEM แล้วทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 4 นาที จากนั้นจึงนำไปทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป

รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 840A

3.8 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก

เมื่อเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกผ่านการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว ก่อนที่จะนำมาวัดค่าทางไฟฟ้าจะต้องขัดผิวหน้าให้เรียบ มีความหนาที่สม่ำเสมอและต้องทำขั้ว (electrode) ให้แก่เม็ดเซรามิกเสียก่อนด้วยการทากาวเงิน (silver paste) แล้วเผาที่อุณหภูมิ 700 °ซ เป็นเวลานาน 12 นาที จากนั้นจึงนำไปวัดค่าทางไฟฟ้าต่อไป ซึ่งในการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกจะเป็นการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ε_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($tan\delta$) โดยทำการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ในช่วง 100 Hz – 10 kHz ตามลำดับ ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพันธ์ของสารตัวอย่างนั้น สามารถหาได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (capacitance : C) โดยใช้เครื่อง LCR meter รุ่น HP 4276 A ดังรูป 3.9 แล้วจึงนำค่าความจุไฟฟ้าที่อ่านได้มาคำนวณหาค่าสภาพะยอมสัมพัทธ์ (ε_r) จากความสัมพันธ์ในสมการที่ 3.5

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \qquad \textbf{(3.5)}$$

เมื่อ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance)

ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของไดอิเล็กทริกที่สุญญากาศ มีค่าเท่ากับ 8.85 x 10^{-12} $C^2/N.m^2$

ε_r คือ สภาพยอมสัมพัทธ์ของไดอิเล็กทริกหรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน

d คือ ความหนาของชิ้นงาน

รูปที่ 3.9 เครื่อง LCR meter รุ่น HP 4276 A

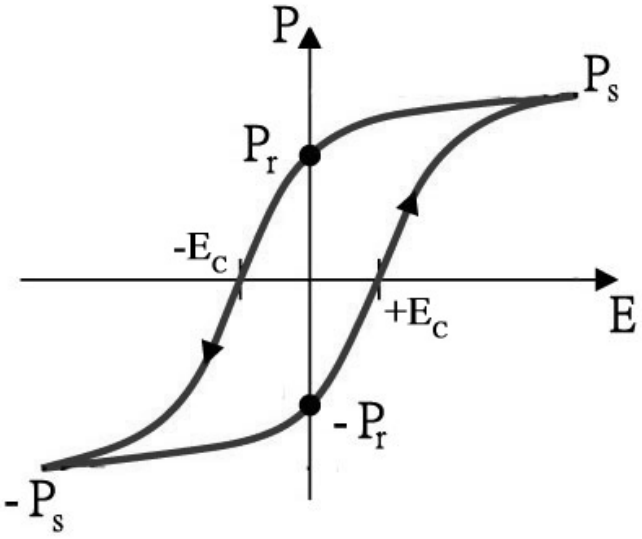
3.9 การตรวจสอบสมบัติฮีสเทอรีซีส

ทำการเตรียมชิ้นงานเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกสำหรับการทดสอบทางไฟฟ้าเช่นเดียวกับวัดสมบัติไดอิเล็กทริก ซึ่งสมบัติฮีสเทอรีซีส (hysteresis properties) ที่ต้องการวัดในการทดลองนี้จะเป็นชุดเครื่องมือที่ประยุกต์มาจากวงจร Sawyer-Tower ที่ต่อพ่วงกับเครื่องขยายสัญญาณที่มีความต่างศักย์สูง (voltage ac amplifier: Trek, model 610D) และเครื่องกำเนิดไฟฟ้าความถี่ 100 Hz (Goodwill, model GAG-809) และในขณะที่ทำการทดลองชิ้นงานจะถูกวางอยู่ใน silicone oil เพื่อป้องกันการช๊อตของกระแส (arcing) จากนั้นจะใช้คอมพิวเตอร์ที่ต่อกับชุดเครื่องมือมาเป็นตัวประมวลผล ซึ่งลักษณะของ P-E hysteresis loop โดยทั่วไปจะมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.10 โดย

P_s คือ จุดสูงสุดของค่าโพลาไรเซชั่น

P_r คือ ค่าโพลาไรเซชั่นที่จุดตัดแกน y (E = 0)

และ E_C คือ ค่าสนามไฟฟ้าที่จุดตัดแกน x (P = 0)

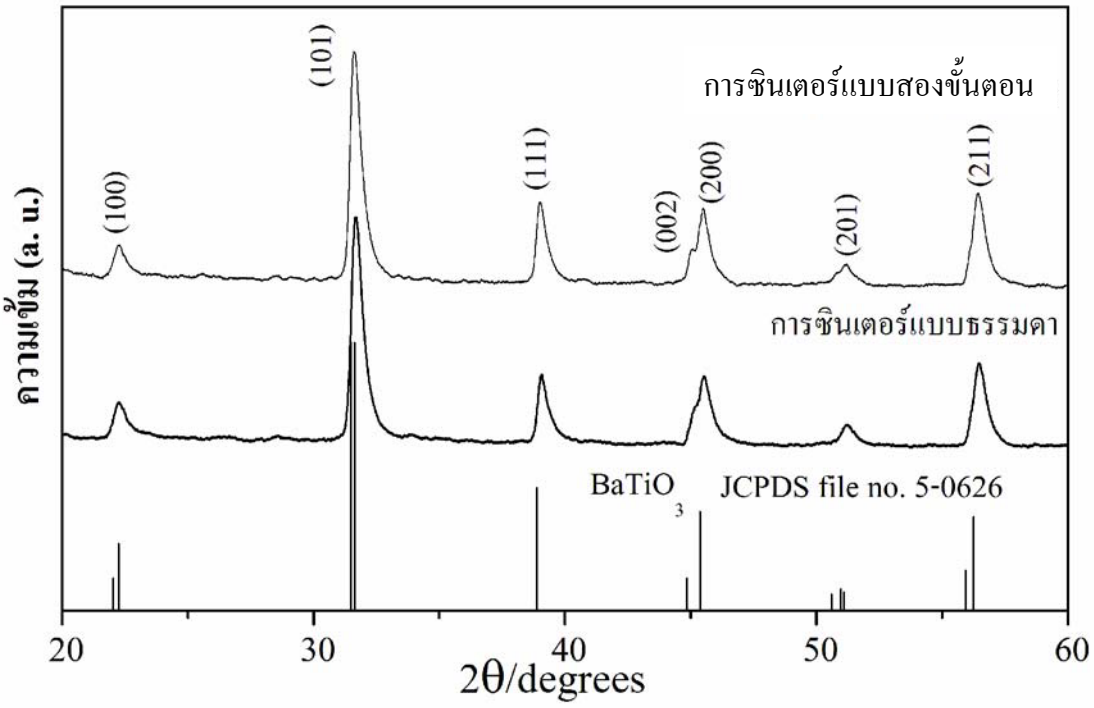


รูปที่ 3.10 แสดงลักษณะของ P-E hysteresis loop

4. ผลการทดลอง

4.1 ผลการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกแบเรียมไทเทเนต

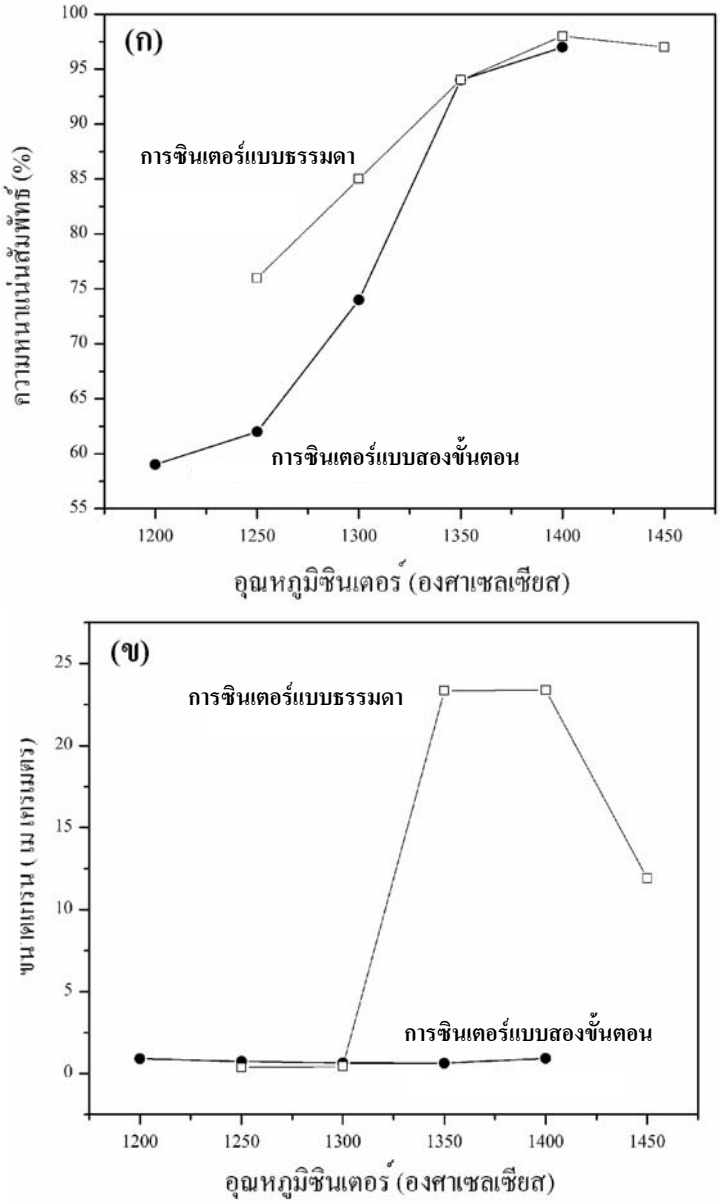
ผลการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นของเซรามิก BT ที่ผ่านการเผาแบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอนแสดงด้วยแผนภาพ XRD ดังรูป 4.1 จากรูปจะเห็นว่าเซรามิก BT ที่ผ่านการเผาทั้งสองกรณีเป็นเฟสบริสุทธิ์ มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ และไม่มีเฟสของสารที่ไม่ต้องการเกิดขึ้น ไม่ว่าจะเป็น Ba_2TiO_4, $BaTi_2O_5$ หรือ $BaTi_3O_7$ [1-3] ที่มักจะพบในระหว่างกระบวนการเตรียม BT และเมื่อพิจารณากราฟ XRD พบว่าตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้นนั้นสอดคล้องกับเฟส $BaTiO_3$ ในฐานข้อมูล JCPDS file no. 5-0626 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบเตตระโกนอล มีสมมาตรแบบ *P4/mm* (no. 99) และมีค่า cell parameters a = 399.4 pm และ c = 403.8 pm [4]



รูปที่ 4.1 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน

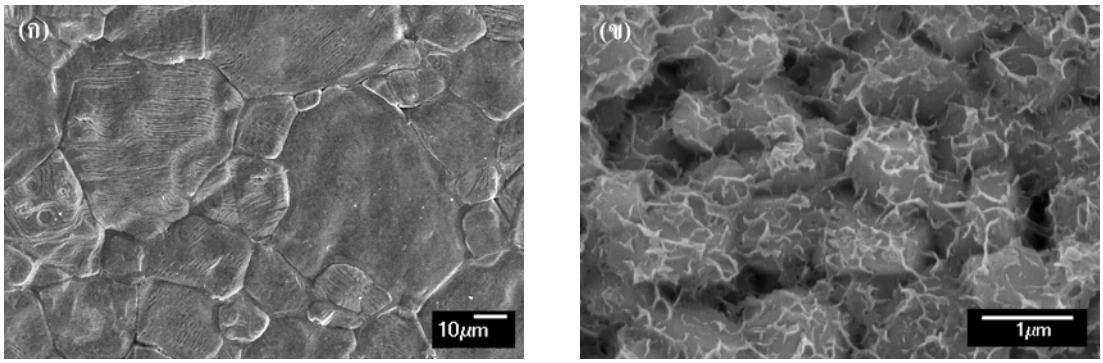
รูป 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดเกรนเฉลี่ยกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน โดยที่การซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นให้อุณหภูมิแรกคงที่ที่ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ส่วนอุณหภูมิที่สองนั้นอยู่ในช่วง 1200-1400 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกที่ซินเตอร์แบบสองขั้นตอนเพิ่มขึ้นจาก 60% ไปเป็น 97% อย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์

เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกที่ซินเตอร์แบบธรรมดาก็ค่อยๆ เพิ่มขึ้นจาก 77% ไปเป็น 98% เช่นกันดังแสดงในรูป 4.2(ก) สำหรับผลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อขนาดเกรนเฉลี่ยนั้นแสดงไว้ในรูป 4.2(ข) จากรูปจะเห็นว่าเซรามิกที่ซินเตอร์แบบธรรมดานั้นจะมีลักษณะของการเติบโตของเกรนผิดปกติ (abnormal grain growth) ที่อุณหภูมิซินเตอร์ประมาณ 1350-1400 องศาเซลเซียส ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 22 ไมโครเมตร โดยลักษณะการเติบโตผิดปกติของเกรนแบบนี้สามารถพบได้ในเซรามิก BT ทั่วไป สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นขนาดเกรนไม่ได้เปลี่ยนแปลงมากนักอยู่ในช่วง 0.6-0.9 ไมโครเมตรและไม่มีลักษณะของการเติบโตผิดปกติของเกรนเกิดขึ้นเลย จากผลการทดลองนี้อาจกล่าวได้ว่าการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนสามารถประดิษฐ์เซรามิก BT ที่มีเกรนขนาดเล็กได้



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง **(ก)** ความหนาแน่นสัมพัทธ์ และ **(ข)** ขนาดเกรนกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน

จากนั้นทำการเลือกเม็ดเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์แล้วให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดซึ่งก็คือเซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส สำหรับการซินเตอร์ทั้งสองแบบมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ซึ่งลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอนได้แสดงไว้ในรูป 4.3(ก) และ 4.3(ข) ตามลำดับ จากรูปจะเห็นว่าเซรามิกที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ที่แตกต่างกันก็จะมีลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน เซรามิกที่ซินเตอร์แบบธรรมดามีลักษณะของเกรนที่เติบโตผิดปกติ (abnormal grain growth) เกิดขึ้นโดยที่เกรนมีขนาดใหญ่ที่สุดถึง ~50 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวใหม่ของผลึก (recrystallization) และการแกว่งของสัดส่วนองค์ประกอบ (stoichiometric compositions) ในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ [5, 6] สำหรับเซรามิกที่ซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กและมีรูพรุนกระจายตัวอยู่ตามผิวหน้าของเซรามิกอย่างสม่ำเสมอ มีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ 0.92 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังพบว่ามีโครงสร้างจุลภาคที่มีลักษณะคล้ายเส้น (whisker-like shape) วางตัวอยู่ทั่วบริเวณผิวหน้าของเกรนของเซรามิก BT โดยเส้นวิสเกอร์ดังกล่าวนี้มีความยาวประมาณ 300-500 นาโนเมตร และหนาประมาณ 10 นาโนเมตร ซึ่งกลไกการเติบโตของโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BT แบบนี้ยังไม่สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจน แต่อย่างไรก็ตาม ก็มีรายงานในเอกสารทางวิชาการที่กล่าวว่าลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่หลากหลายของเซรามิก BT นั้นขึ้นอยู่กับอัตราการเติบโตของเกรนในระนาบที่แตกต่างกันเป็นสำคัญ [7] นอกจากนี้กระบวนการซินเตอร์และสิ่งแวดล้อมในระหว่างการเติบโตของเกรนก็เป็นตัวแปรสำคัญอย่างยิ่งต่อการก่อตัวของโครงสร้างจุลภาคเช่นกัน [8]

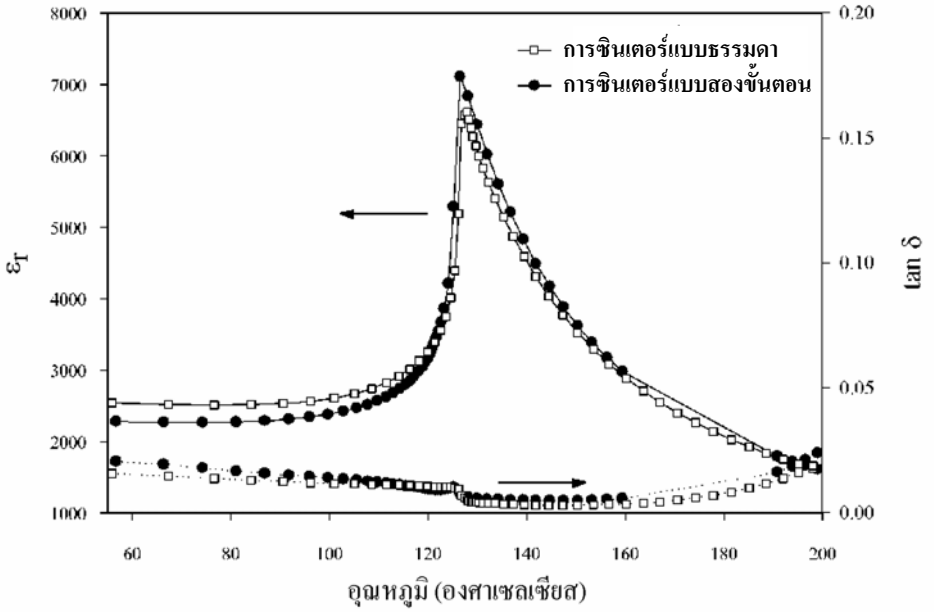


รูปที่ 4.3 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์ **(ก)** แบบธรรมดาและ **(ข)** แบบสองขั้นตอน

สำหรับการเกิดเซรามิกที่มีเกรนขนาดเล็กเมื่อผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นสามารถอธิบายได้โดยอาศัยความเป็นไปได้ที่จะเกิดการแน่นตัวโดยไม่มีการเติบโตของเกรนเกิดขึ้น ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรนน้อยลงในขณะเดียวกันก็มีการควบคุมการแพร่ระหว่างขอบเกรนให้ทำงานคงที่ ซึ่งค่าพลังงานจลน์และแรงขับเคลื่อนในระหว่างการเติบโตของเกรนในการซินเตอร์ระยะที่สองได้ถูกวิเคราะห์และพิสูจน์โดย Chen และ Wang ในงานวิจัยเรื่องการซิน

เตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีการรายงานมาก่อนหน้านี้ [9] ซึ่งจากงานวิจัยของคนกลุ่มนี้ได้กล่าวไว้ว่า การเติบโตของเกรนที่น้อยลงจะเกิดในระยะสุดท้ายของกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของพลังงานจลน์ในการแพร่ระหว่างขอบเกรนและการเคลื่อนที่ของขอบเกรนเป็นสำคัญ

สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT นั้นแท้จริงแล้วจะขึ้นอยู่กับขนาดเกรนเป็นสำคัญ [10-12] ดังเช่นที่กล่าวไปแล้วข้างต้น โดยที่เมื่อเกรนมีขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร จะมีค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องสูงกว่าปกติ ส่วนที่อุณหภูมิคูรี กราฟจะลักษณะกว้างและแบนดังเช่นที่พบในเซรามิก BT ทั่วไป [13] ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการควบคุมขนาดเกรนของเซรามิกระหว่างกระบวนการซินเตอร์นั้นเป็นสิ่งที่สำคัญมาก สำหรับค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT ในงานวิจัยนี้ได้แสดงไว้ในรูป 5 ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าลักษณะกราฟไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนให้ค่าคงที่ทางไดอิเล็กตริกสูงกว่าเซรามิกแบบธรรมดาเล็กน้อย ณ อุณหภูมิคูรี ในขณะที่อุณหภูมิคูรีมีค่าใกล้เคียงกัน ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่าลักษณะของกราฟค่าคงที่ทางไดอิเล็กตริกเป็นลักษณะพีคแหลมฐานแคบซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนเฟสระยะที่หนึ่ง (First-order transition) ซึ่งแตกต่างจากกราฟค่าคงที่ทางไดอิเล็กตริกที่ได้จากเซรามิก BT ที่มีเกรนขนาดเล็กทั่วไป



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ที่ความถี่ 10 kHz ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน

อย่างไรก็ตามการที่ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่แตกต่างกันให้ค่าไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจนแม้ว่าขนาดเกรนจะแตกต่างกันมากคาดว่าเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนในงานวิจัยนี้อาจไม่มากพอที่จะก่อให้เกิดแรงขับเคลื่อนที่ทำให้เกิดการแน่นตัวได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก (รูป 4.3(ข)) ยังมีความพรุนสูง ซึ่งรูพรุนเหล่านี้อาจเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสำหรับเซรามิก

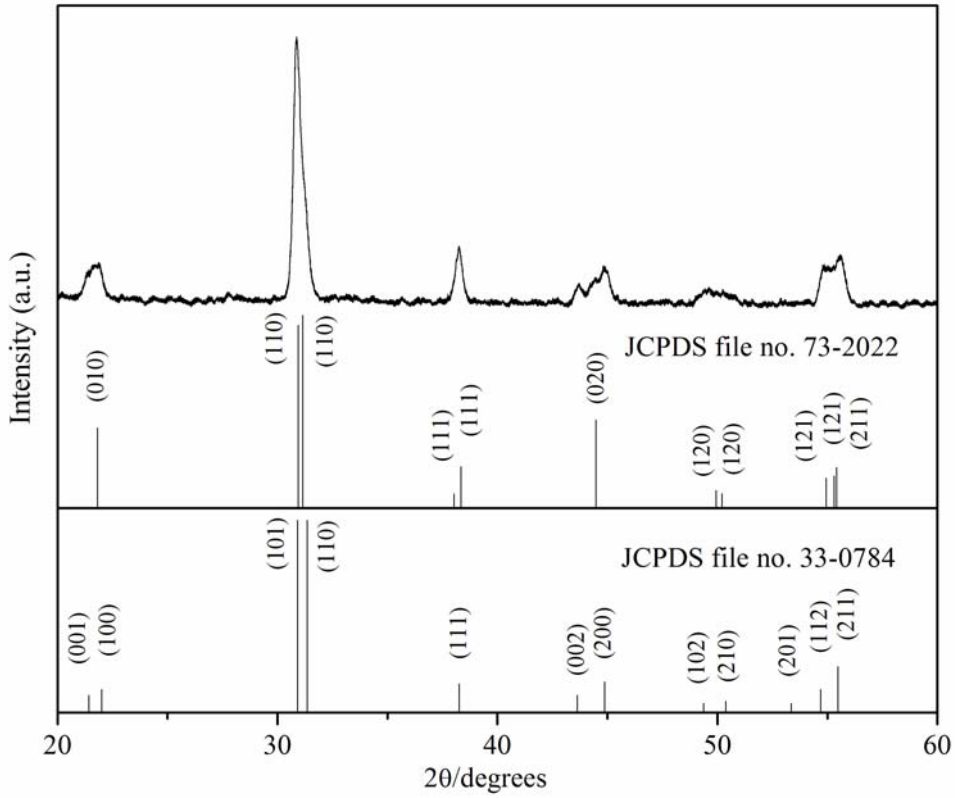
ที่มีเกรนขนาดเล็กต่ำกว่าที่ควรจะเป็น อย่างไรก็ตาม การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาของการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนให้สูงขึ้นนั้นเป็นไปได้ยากสำหรับงานวิจัยนี้ เนื่องจากมีข้อจำกัดของเครื่องมือที่ใช้ แต่กระนั้น เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ทั้งสองแบบโดยละเอียด พบว่าค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ 2000 ซึ่งพบว่ามีค่ามากกว่าค่าไดอิเล็กทริกที่พบในงานวิจัยอื่นๆ ที่เคยรายงานมา [10, 14]

4.2 ผลการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต

หลังจากที่ทำการเตรียมผง PZT ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างสารตั้งต้น PbO ZrO_2 และ TiO_2 พร้อมกับทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงแล้วนั้นก็นำมาทำการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.5 ซึ่งจากกราฟ XRD พบว่า PZT ที่เกิดขึ้นประกอบด้วยเฟสสองเฟสวางตัวอยู่ร่วมกัน ซึ่งเมื่อนำไปเทียบกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่าสอดคล้องกับข้อมูลในฐานข้อมูล JCPDS file no. 73-2022 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบรอมโบฮีดรอลและมีสูตรเคมีเป็น $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$ และฐานข้อมูล JCPDS file no. 33-0784 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบเตตระโกนอลและมีสูตรเคมีเป็น $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ตามลำดับ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบของสาร PZT บริเวณนี้นั้นเป็นบริเวณของรอยต่อเฟส (MPB) ทำให้เกิดการแกว่งของโครงสร้างที่สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายไม่ว่าจะเป็นแบบเตตระโกนอลหรือรอมโบฮีดรอลของสาร PZT นอกจากนี้จากกราฟ XRD ก็พบว่าไม่ปรากฏเฟสของไพโรคลอร์หรือเฟสแปลกปลอมใดๆ เกิดขึ้นเลย จากนั้นนำผง PZT ที่ได้ไปทำการขึ้นรูปเป็นเซรามิกต่อไปพร้อมกับทำการเผาซินเตอร์ทั้งแบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอนภายใต้เงื่อนไขที่หลากหลายเพื่อหาลักษณะเฉพาะต่อไป

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์และน้ำหนักที่สูญเสียของเซรามิก PZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่เงื่อนไขต่างๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.6(ก) และ 4.6(ข) โดยความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิก PZT นั้นมีค่า $\square$ = 8.006 g/cm^3 ซึ่งเมื่อพิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก PZT เปรียบเทียบกันระหว่างการเผาซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน (รูป 4.6(ก)) จะเห็นได้ว่าในกระบวนการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นได้ทำการกำหนดอุณหภูมิการเผาขั้นที่หนึ่งให้คงที่ไว้ที่ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นจึงทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาขั้นที่สองให้อยู่ในช่วง 900 – 1100 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของกระบวนการเผาซินเตอร์แบบนี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น และเมื่อให้อุณหภูมิขั้นที่สองสูงราว 1100 องศาเซลเซียสก็พบว่าสามารถเตรียมเซรามิก PZT ที่มีความหนาแน่นสูงสุด (~86%) ได้สำเร็จ ในขณะที่การเผาซินเตอร์แบบธรรมดานั้นต้องให้อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกถึง 1200 องศาเซลเซียสจึงจะเกิดเซรามิก PZT ที่มีความหนาแน่นสูงสุด (97%) ซึ่งก็ทำให้เกิดการสูญเสียของน้ำหนักมากเช่นกัน (รูป 4.6(ข)) อย่างไรก็ตาม แม้ว่าความหนาแน่นสูงสุดของการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิก PZT นั้นจะมีค่าต่ำกว่าที่ได้จากการ

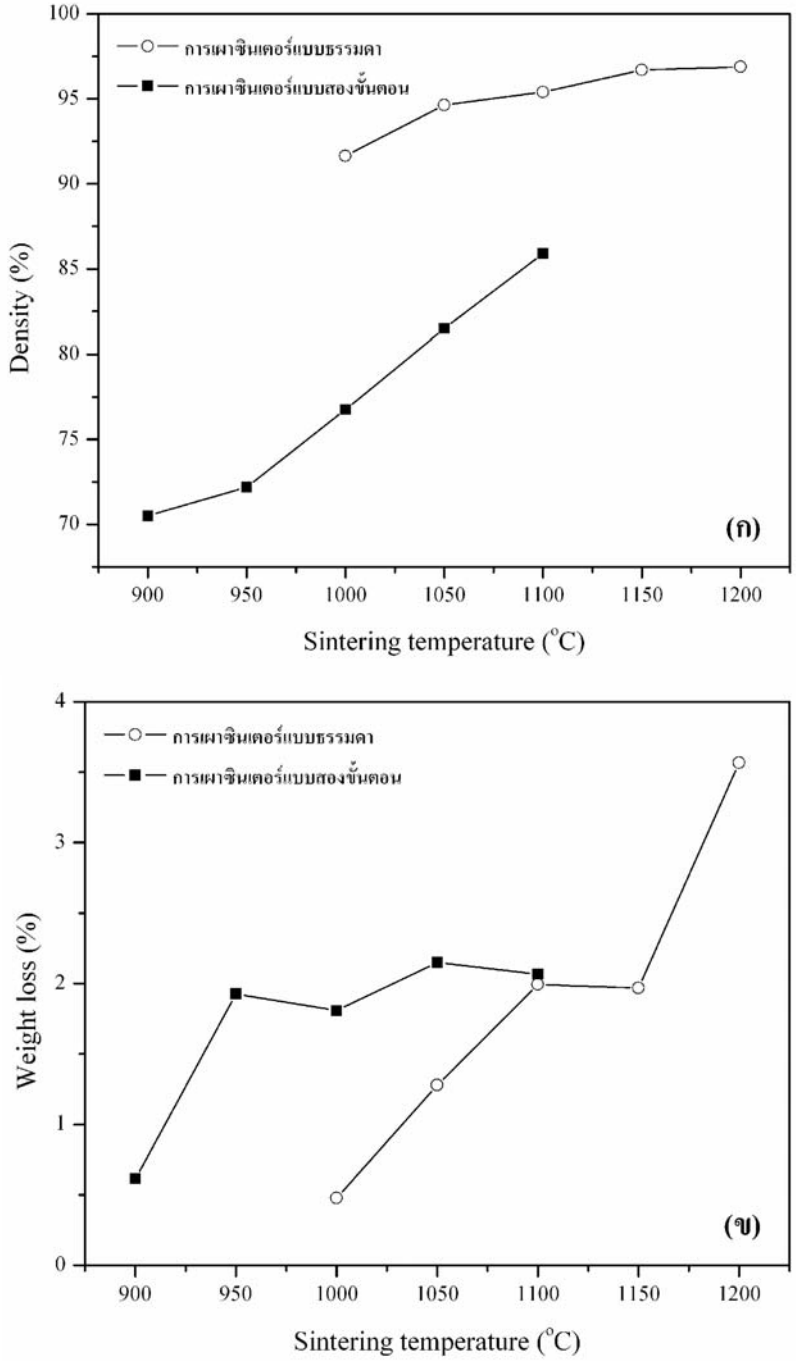
เผาซินเตอร์แบบธรรมดาก็ตาม แต่ก็พบว่าอัตราการสูญเสียน้ำหนักภายหลังการเผานั้นมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดซึ่งก็จัดได้ว่าเป็นสัญญาณที่ดีในการวางแผนการทำวิจัยต่อไป



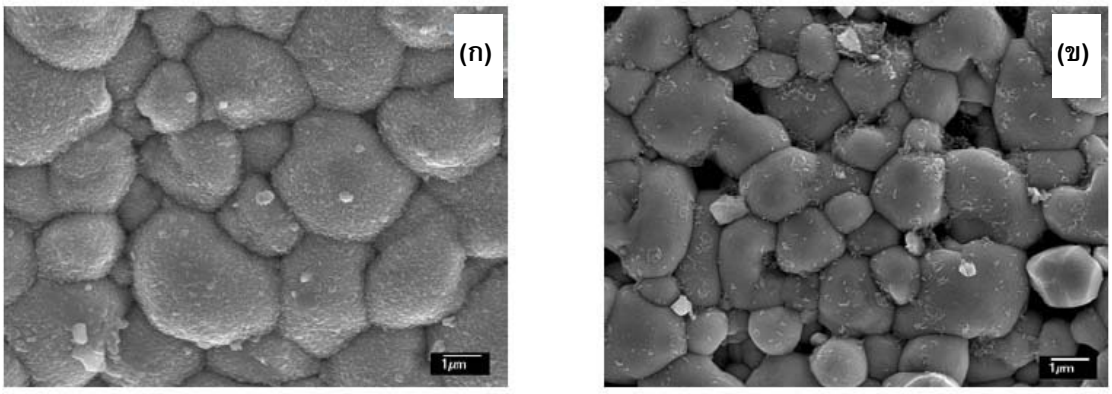
รูปที่ 4.5 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผง PZT

จากนั้นนำเซรามิก PZT ที่ผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ทั้งสองแบบที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.7 ซึ่งจากรูปจะสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนว่าลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (รูป 4.7(ก)) แตกต่างจากเซรามิก PZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบธรรมดา (รูป 4.7(ข)) พอสมควร โดยเซรามิก PZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบธรรมดานั้นจะมีลักษณะเกรนที่แน่นตัวกว่าและมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 3 - 5 ไมโครเมตร ในขณะที่เซรามิก PZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นแม้ว่าจะประกอบไปด้วยรูพรุนจำนวนหนึ่งแต่ก็มีขนาดเกรนเฉลี่ยที่เล็กกว่ามากโดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ 1.46 ไมโครเมตร ซึ่งก็มีงานวิจัยจำนวนหนึ่งที่เชื่อว่าเกรนขนาดเล็กจะสามารถแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าออกมาได้ ซึ่งสาเหตุของการได้รับเซรามิก PZT ที่มีความหนาแน่นสูงและมีเกรนขนาดเล็กภายหลังจากการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นเชื่อว่าเป็นผลมาจากการให้อุณหภูมิต่ำเป็นระยะเวลาสั้นถึงสองครั้งส่งผลให้กลไกการเติบโตของเกรนในระหว่างกระบวนการทางความร้อนช้าลง อีกทั้งยังสามารถอธิบายได้ด้วยแนวคิดของ Chen และ Wang [9] ดังเช่นที่เกิดขึ้นกับเซรามิก BT ในหัวข้อข้างต้น โดยนักวิจัยกลุ่มนี้ได้ให้คำอธิบายโดยอาศัยความเป็นไปได้ของการเกิดการแน่นตัว

โดยไม่มีการเติบโตของเกรนเกิดขึ้น ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรนน้อยลงในขณะเดียวกันก็มีการควบคุมการแพร่ระหว่างขอบเกรนให้ทำงานคงที่ และการเติบโตของเกรนที่น้อยลงจะเกิดในระยะสุดท้ายของกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของพลังงานจลน์ในการแพร่ระหว่างขอบเกรนและการเคลื่อนที่ของขอบเกรนเป็นสำคัญ



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง **(ก)** ความหนาแน่นสัมพัทธ์ และ **(ข)** น้ำหนักที่สูญเสียกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก PZT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน



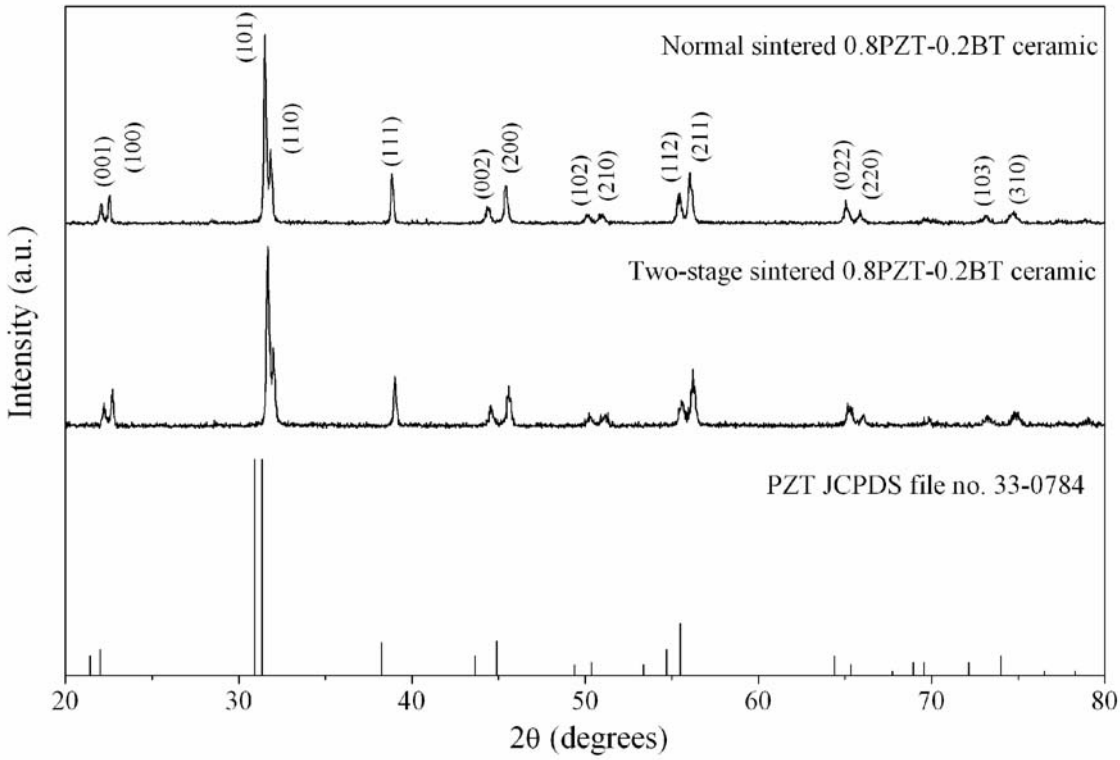
รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ **(ก)** แบบธรรมดาและ **(ข)** แบบสองขั้นตอน

4.3 ผลการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-แบเรียมไทเทเนต

จากการศึกษาผลของกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีต่อลักษณะเฉพาะของเซรามิกแบเรียมไทเทเนต (BT) และเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันอย่างสิ้นเชิงซึ่งจากผลการวิจัยดังที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อข้างต้นพบว่ามีผลการวิจัยบางส่วนที่แสดงผลสอดคล้องกัน อาทิเช่น ลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นและโครงสร้างจุลภาค และมีบางส่วนที่ให้ผลแตกต่างกันโดยเฉพาะค่าความหนาแน่นและน้ำหนักที่สูญเสียซึ่งจะเห็นว่าเป็นผลโดยตรงจากองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันนั่นเอง ดังนั้น ผู้วิจัยจึงได้มีแนวคิดที่จะนำสารทั้งสองตัวนี้มาผสมกันให้เกิดเป็นองค์ประกอบเดียวจากนั้นจะทำการศึกษาผลของกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีต่อลักษณะเฉพาะของเซรามิกดังกล่าวนี้ต่อไป

โดยในงานวิจัยในส่วนนี้ได้เลือกทำการเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-แบเรียมไทเทเนตที่มีสัดส่วนองค์ประกอบเป็น 0.8PZT-0.2BT จากนั้นจึงนำไปเตรียมเป็นเซรามิกด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน ซึ่งเมื่อทำการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ทั้งสองแบบเปรียบเทียบกันแล้วผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.8 ซึ่งจากกราฟ XRD จะเห็นว่าแบบแผนการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ทั้งสองแบบนั้นไม่มีความแตกต่างกันเลย ให้พีคที่เป็นเฟสเดี่ยวของเซรามิก 0.8PZT-0.2BT และมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์เหมือนกันทั้งสองกระบวนการ ซึ่งจากข้อมูลพื้นฐานนี้สามารถบอกได้ว่าเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ดังกล่าวมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล มีลักษณะแบบแผนการเลี้ยวเบนใกล้เคียงกับสาร PZT และ BT โดยแบบแผนเลื่อน (shift) จากแบบแผนของ BT เข้าหาแบบแผนของ PZT ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file no. 33-0784 และเมื่อทำการคำนวณค่าคงที่ทางผลึก (lattice parameters) จากพีค XRD ด้วยวิธี nonlinear least-square พบว่าเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบธรรมดานั้นมีค่า a = 0.4013 นาโนเมตร และค่า c = 0.4071 นาโนเมตร

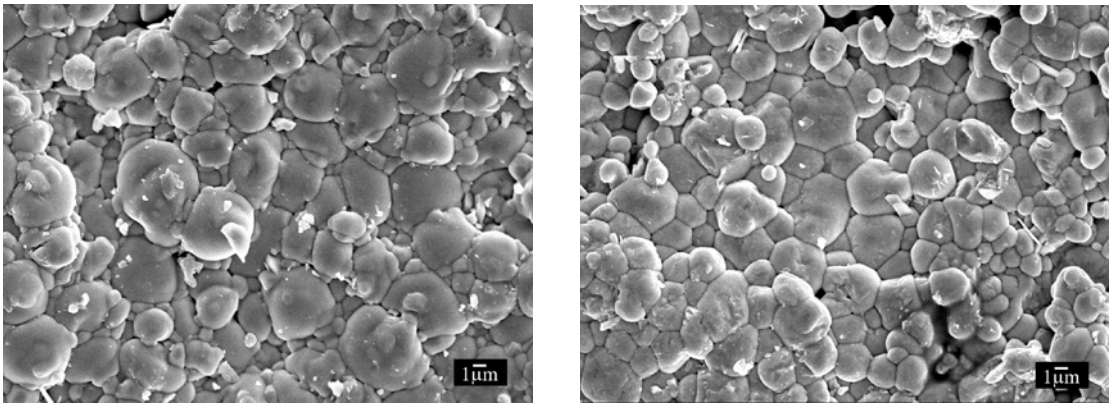
ในขณะที่เซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นมีค่า a = 0.3994 นาโนเมตร และค่า c = 0.4056 นาโนเมตร



รูปที่ 4.8 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอน

จากนั้นนำเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการซินเตอร์ทั้งแบบธรรมดาและแบบสองขั้นตอนแล้วให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.9 โดยจากรูปแสดงให้เห็นว่าเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการซินเตอร์ทั้งสองแบบนั้นแสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่มีความแน่นตัวดี มีลักษณะเกรนที่เป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) ซึ่งเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบธรรมดานั้นมีขนาดเกรนที่ค่อนข้างหลากหลายอยู่ในช่วง 0.5 – 10 ไมโครเมตร ส่วนเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นจะแตกต่างออกไปโดยมีเกรนที่เล็กกว่าและมีขนาดเกรนเฉลี่ยราว 2.0 ไมโครเมตร สำหรับขั้นตอนการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นได้ทำการกำหนดอุณหภูมิขั้นที่หนึ่งไว้ที่ 1000 องศาเซลเซียส ใช้เวลาเผาแช่นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที จากนั้นทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขั้นที่สองให้อยู่ในช่วง 1000 – 1200 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อทำการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพและค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่เงื่อนไขต่างๆ แล้วพบว่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนจาก 69% เป็น 82% เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในขณะที่ขนาดเกรนไม่เปลี่ยนแปลงมากนักและคงตัวอยู่ในช่วง 1-5 ไมโครเมตร สำหรับในส่วนของเซรามิกที่

ผ่านการเผาซินเตอร์แบบธรรมดานั้นแม้ว่าจะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงที่สุดถึง 99% แต่ก็มีเกรนที่มีขนาดใหญ่มากถึง 10 ไมโครเมตร ซึ่งจากผลการวิจัยนี้ก็เป็นการยืนยันอีกครั้งหนึ่งว่าเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นสามารถช่วยลดขนาดเกรนของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกได้ อย่างไรก็ตามแม้ว่าขนาดเกรนของเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนจะเล็กลงมากแต่ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของน้อยลงเช่นกันซึ่งนั่นก็เป็นผลมาจากการมีองค์ประกอบของ PbO ซึ่งเกิดการสูญเสียไปในระหว่างกระบวนการให้ความร้อนถึงสองครั้งนั่นเอง อย่างไรก็ตาม จากผลการทดลองก็สามารถกล่าวได้ว่าหากมีการออกแบบอุณหภูมิในการเผาและกระบวนการให้ความร้อนที่ดีก็สามารถได้รับเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงได้



(ก) **(ข)**

รูปที่ 4.9 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ที่ผ่านการซินเตอร์ **(ก)** แบบธรรมดาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส และ **(ข)** แบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1000/1200 องศาเซลเซียส

อย่างไรก็ตาม แม้ว่าคำอธิบายเกี่ยวกับกลไกที่เกิดขึ้นเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก 0.8PZT-0.2BT ในระหว่างการเผาซินเตอร์แบบธรรมดาเทียบกับการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนั้นยังไม่มีคำอธิบายที่แน่ชัด แต่สิ่งที่สามารถบอกได้ในตอนนี้ก็คือการนำสารระหว่าง BT กับ PZT มาผสมกันนั้นแสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่หลากหลายเนื่องจากสารทั้งสองตัวนี้มีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนในแต่ละระนาบที่แตกต่างกันโดยธรรมชาติอยู่แล้วจึงส่งผลให้มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่หลากหลายออกไปนั่นเอง [7] อย่างไรก็ตาม การก่อเกิดเฟสและเกรนของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกในระหว่างกระบวนการให้ความร้อนนั้นก็สามารถควบคุมได้ภายใต้เงื่อนไขของกระบวนการซินเตอร์และสิ่งแวดล้อมในระหว่างการโตของเกรนเป็นสำคัญ [8] นอกจากนี้ สิ่งที่เห็นได้ชัดเจนที่สุดของการศึกษาผลของกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีต่อลักษณะเฉพาะของเซรามิก 0.8PZT-0.2BT นั้นก็คือเกรนมีขนาดเล็กลงอย่างเห็นได้ชัดซึ่งก็สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีของเซรามิก BT และ PZT นั่นก็คือเป็นผลมาจากการให้อุณหภูมิต่ำเป็นระยะเวลาสั้นถึงสองครั้งส่งผลให้กลไกการเติบโตของเกรนในระหว่างกระบวนการทางความร้อนช้าลง นอกจากนี้ยังสามารถอธิบายได้โดยอาศัยความเป็นไปได้ของการเกิดการแน่นตัวโดยไม่มีการ

เติบโตของเกรนเกิดขึ้นดังแนวคิดของ Chen และ Wang [9] ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรนน้อยลงในขณะเดียวกันก็มีการควบคุมการแพร่ระหว่างขอบเกรนให้ทำงานคงที่ และการเติบโตของเกรนที่น้อยลงจะเกิดในระยะสุดท้ายของกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของพลังงานจลน์ในการแพร่ระหว่างขอบเกรนและการเคลื่อนที่ของขอบเกรนเป็นสำคัญ

5. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการศึกษาอิทธิพลของกระบวนการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟส ความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีองค์ประกอบแตกต่างกัน คือ แบเรียมไทเทเนต (BT) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และระบบเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-แบเรียมไทเทเนต (0.8PZT-0.2BT) พร้อมทั้งเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้กระบวนการเผาซินเตอร์แบบธรรมดานั้น พบว่าสามารถสรุปผลการวิจัยได้ว่าการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนเป็นอีกทางเลือกหนึ่งนอกเหนือจากการซินเตอร์แบบธรรมดา เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย ประหยัดเวลา สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายน้อย เหมาะสำหรับพัฒนาใช้ในอุตสาหกรรม โดยสามารถสรุปผลจากการทดลองกับเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันได้ ดังนี้

5.1 สามารถเตรียมเซรามิกแบเรียมไทเทเนต (BT) ที่มีความหนาแน่นสูง (97%) ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน โดยให้ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสูงกว่าการซินเตอร์แบบธรรมดาเล็กน้อย ณ อุณหภูมิคูรี และไม่พบการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิคูรีของเซรามิกดังกล่าวด้วย นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าเทคนิคดังกล่าวสามารถเตรียมเซรามิก BT ให้มีเกรนที่สม่ำเสมอขนาดน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นการยากที่จะพบในเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดา

5.2 สามารถเตรียมเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ที่มีความหนาแน่นสูง (86%) มีเกรนขนาดเล็ก (ขนาดเกรนเฉลี่ย 1.46 ไมโครเมตร) และมีการสูญเสียของน้ำหนักในระหว่างการเผาต่ำด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนได้สำเร็จ

5.3 สามารถเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-แบเรียมไทเทเนต (0.8PZT-0.2BT) ที่มีความแน่นตัวดีและมีเกรนขนาดเล็กได้สำเร็จด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

6. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

6.1 ควรทำการศึกษาผลของการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีต่อเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกในระบบอื่นๆ ที่มีองค์ประกอบที่หลากหลายและซับซ้อนมากขึ้น เช่น PMN, PT, PMN-PT

6.2 ควรทำการเปลี่ยนแปลงตัวแปรในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ให้หลากหลายมากยิ่งขึ้น เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ละเอียดมากยิ่งขึ้น เช่น เวลาที่ใช้ในการเผาแช่ และอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการเผา บรรยากาศในการเผาซินเตอร์

6.3 ควรศึกษาผลของการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีต่อสมบัติอื่นๆ เพิ่มเติม เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงแสง สมบัติเพียโซอิเล็กทริก

6.4 ควรมีการศึกษาแบบจำลองเชิงเทอร์โมไดนามิกส์เพิ่มเติมมากยิ่งขึ้น เพื่อให้สามารถเข้าใจกลไกที่เกิดขึ้นภายในระหว่างกระบวนการซินเตอร์เพิ่มขึ้น

7. เอกสารอ้างอิง

[1] W. Maison, R. Kleeberg, R. Heimann, S. Phanichphant, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 127-132.

[2] J. K. Lee, K. S. Hong, J. W. Jang, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 2001-2006.

[3] V. Berbenni, A. Marini, G. Bruni, Thermochimica acta 374 (2001) 151-158.

[4] JCPDS-ICDD card no. 5-0626. International Centre for Diffraction Data, in: Newtown, PA, 2002.

[5] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London, 1971, p. 317.

[6] S. H. Hur, J. K. Lee, K. W. Park, K. S. Hong, S. J. Park, Mater. Lett. 35 (1998) 78-84.

[7] M. H. Lin, J. F. Chou, H. Y. Lu, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 517-526.

[8] R. M. German, Sintering Theory and Practice Wiley, New York, 1996, p. 550.

[9] I. W. Chen, X. H. Wang, Nature 404 (2000) 168-171.

[10] H. T. Kim, Y. H. Han, Ceram. Int. 30 (2004) 1719-1723.

[11] G. Arlt, D. Hennings, G. d. With, J. Appl. Phys. 58 (1985) 1619-1625.

[12] K. Kinoshita, A. Yamaji, J. Appl. Phys. 47 (1976) 371-373.

[13] J. S. Choi, H. G. Kim, J. Mater. Sci. 27 (1992) 1285-1290.

[14] W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta, D. P. Cann, Mater. Lett. 59 (2005) 3732-3737.

8. ภาคผนวก

8.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ 13 เรื่อง ได้แก่

(1) **W. Chaisan**, R. Yimnirun, S. Ananta, "Two-Stage Sintering of Barium Titanate and Resulting Characteristics" *Ferroelectrics*, **346**, 84-92 (2007). (Impact factor 0.517)

(2) **W. Chaisan**, R. Yimnirun and S. Ananta, "Changes in Ferroelectric Properties of Barium Titanate Ceramic with Compressive Stress", *Physica Scripta*, **T129**, 205-208 (2007).

(3) **W. Chaisan**, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta, "A Two-stage Solid-state Reaction to Lead Zirconate Titanate Powder" *Ferroelectrics*, **356**, 242-246 (2007). (impact factor 0.517)

(4) R. Wongmaneerung, **W. Chaisan**, O. Khamman, R. Yimnirun and S. Ananta, "Potential of Vibro-milling Technique for Preparation of Electroceramic Nanopowders", *Ceramics International*, **34 (4)**, 813-817 (2008). (impact factor 1.040)

(5) O. Khamman, R. Wongmaneerung, **W. Chaisan**, R. Yimnirun and S. Ananta, "Preparation of Perovskite Nanopowders by Vibro-milling Technique", *Journal of Alloys and Compounds*, **456**, 492-497 (2008).

(6) N. Vittayakorn, N. Chaiyo, R. Muanghlua, A. Ruangphanit and **W.C. Vittayakorn**, "Effect of Annealing on the Structure and Dielectric Properties in PZT-PCoN Ceramics", *Advanced Materials Research*, **55-57**, 49-52 (2008).

(7) **W. C. Vittayakorn**, "Microstuctural Study and Properties of 0.8PZT-0.2BT Ceramics using a Two-stage Sintering Procedure", *Advanced Materials Research*, **55-57**, 93-96 (2008).

(8) W. Banlue, R. Muanghlua, **W.C. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, "Synthesis, Crystal Structures, Phase Transition Characterization and Thermal Properties of the (*1–x*)$PbZrO_3$-*x*$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solution System", *Advanced Materials Research*, **55-57**, 121-124 (2008).

(9) R. Muanghlua, S. Niemchareon, **W.C. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, "Effects of Zr/Ti Ratio on the Structure and Ferroelectric Properties in PZT-PZN-PMN Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary", *Advanced Materials Research*, **55-57**, 125-128 (2008).

(10) N. Chaiyo, R. Muanghlua, A. Ruangphanit, **W.C. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, "Synthesis, Phase Formation and Characterization of $Co_4Nb_2O_9$ Powders

Synthesized by Solid-State Reaction", *Advanced Materials Research*, **55-57**, 873-876 (2008).

(11)**W. Chaisan**, R. Yimnirun, and S. Ananta, "Preparation and Characterization of Ceramic Nanocomposites in the PZT-BT System", *Ceramics International*, **35**, 121-124 (2009). (impact factor 1.040)

(12)**W. Chaisan**, R. Yimnirun, and S. Ananta, "Effect of Vibro-milling Time on Phase Formation and Particle Size of Barium Titanate Nanopowders", *Ceramics International*, **35**, 173-176 (2009). (impact factor 1.040)

(13)**W.C. Vittayakorn**, R. Yimnirun and S. Ananta, "Composition, Structure and Properties of PZT-BT Ceramics Prepared by Two-stage Sintering", *Key Engineering Materials* (2009), in press.

8.2 การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- **เชิงพาณิชย์**

โครงการวิจัยนี้ได้สร้างองค์ความรู้ใหม่เรื่องกระบวนการเตรียมเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกให้มีความหนาแน่นสูง มีเกรนขนาดเล็กและให้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบง่ายๆ เสียค่าใช้จ่ายน้อยทั้งยังช่วยลดอุณหภูมิซินเตอร์ลงจากเดิมได้อีกด้วย นอกจากนี้ยังเป็นเทคโนโลยีในการเตรียมเซรามิกในระบบ BT และ PZT ให้มีความบริสุทธ์สูง มีความหนาแน่นดี และให้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดี โดยที่มีค่าใช้จ่ายในการะบวนการเตรียมสารต่ำ ซึ่งเหมาะสำหรับนำไปเป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อลดต้นทุนการผลิตและลดการนำเข้าจากต่างประเทศ

- **เชิงนโยบาย**

ผลงานที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ได้ ใช้เป็นตัวกำหนดทิศทางงานวิจัยที่จะทำต่อยอดในอนาคต และใช้เป็นส่วนช่วยในการกำหนดหัวข้อวิจัยในมุมมองอื่นๆสำหรับนักศึกษา และผู้ร่วมวิจัยในสาขาอื่นๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ในการเชื่อมโยงองค์ความรู้ให้เกิดหลากหลายมากขึ้น

- **เชิงสาธารณะ**

โครงการวิจัยนี้ได้เกิดเครือข่ายงานวิจัยกับหลากหลายภาคส่วนด้วยกันทั้งในองค์กรภายในมหาวิทยาลัยและองค์กรนอกมหาวิทยาลัย อาทิเช่น ศก. ดร.ทวี ตันฆศิริ รศ.ดร. สุพล อนันตา และ ผศ.ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ จากภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ คุณรังสรรค์ เมืองเหลือ จากศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร จากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง นอกจากนี้ผู้วิจัยได้มีความร่วมกับนักวิจัยต่างประเทศหลายท่าน อาทิเช่น Prof.

Dr. David P. Cann ณ มหาวิทยาลัยโอเรกอน ประเทศสหรัฐอเมริกา และ Prof. Dr. Xiaoli Tan ณ มหาวิทยาลัยไอโอวา ประเทศสหรัฐอเมริกา

- **เชิงวิชาการ**

ผลงานวิจัยที่เกิดขึ้นบางส่วนนำไปประยุกต์ใช้สอนในกระบวนวิชาสมบัติของวัสดุ 2 (Property of Materials II) ซึ่งเป็นกระบวนวิชาระดับปริญญาตรีของนักศึกษาสาขาวิชาเอกวัสดุศาสตร์ นอกจากนี้ ประสบการณ์ที่ได้จากงานวิจัยยังสามารถนำไปประยุกต์อบรมนักศึกษาปริญญาโท-เอก เจ้าหน้าที่ และผู้ช่วยวิจัยให้มีทักษะและความชำนาญมากยิ่งขึ้น ก่อให้เกิดองค์ความรู้ในองค์กร ผลงานวิจัยส่วนใหญ่สามารถตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ รวมไปถึงการเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการที่เกี่ยวข้องทั้งในระดับชาติและนานาชาติ อีกทั้งยังเกิดนักวิจัยรุ่นใหม่ขึ้น

8.3 ผลงานอื่น ๆ

8.3.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ 5 เรื่อง ได้แก่

(1) **W. Chaisan** and N. Vittayakorn, “Two-state Sintering of PZT Ceramic”, *Journal of Electron Microscopy Society of Thailand*, **21(1)**, 261-270 (2007).

(2) **W. Chaisan** and N. Vittayakorn, “Effect of the Annealing Time on the Microstructure of $(Ti_{0.5}Sn_{0.5})O_3$ Ceramics”, *Journal of Electron Microscopy Society of Thailand*, **21(1)**, 256-260 (2007).

(3) S. Somjaroen, **W. Chaisan** and N. Vittayakorn, “Synthesis of Perovskite Ceramics PZT-PCoN Via High-temperature Solid State Reaction and Their Dielectric Properties”, *Journal of Electron Microscopy Society of Thailand*, **21(1)**, 346-350 (2007).

(4) S. Wirunchit, W. Koonalintip, **W. Chaisan** and N. Vittayakorn, “Characterisation of $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics by DTA-TG, SEM, XRD and Dielectric Permittivity Tests” *Journal of Electron Microscopy Society of Thailand*, **21(1)**, 351-355 (2007).

(5) **W. Chaisan**, “Effect of Sintering Temperature on the Hysteresis Properties of Barium Titanate Ceramic” *NU Science Journal*, **4 (2)**, 132-139 (2008).

8.3.2 ผลงานวิจัยที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการในประเทศ 7 เรื่อง ได้แก่

(1) **W. Chaisan** and N. Vittayakorn, “Two-state Sintering of PZT Ceramic”, *The 24th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand*, Bangkok, Thailand. February, 2007.

(2) **W. Chaisan** and N. Vittayakorn, “Effect of the Annealing Time on the Microstructure of $(Ti_{0.5}Sn_{0.5})O_3$ Ceramics”, *The 24th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand*, Bangkok, Thailand. February, 2007.

(3) S. Somjaroen, **W. Chaisan** and N. Vittayakorn, “Synthesis of Perovskite Ceramics PZT-PCoN Via High-temperature Solid State Reaction and Their Dielectric Properties”, *The 24th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand*, Bangkok, Thailand. February, 2007.

(4) S. Wirunchit, W. Koonalintip, **W. Chaisan** and N. Vittayakorn, “Characterisation of $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics by DTA-TG, SEM, XRD and Dielectric Permittivity Tests” *The 24th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand*, Bangkok, Thailand. February, 2007.

(5) **W. Chaisan**, “Microstructure Evolution of (1-*x*)PZT-*x*BT Ceramics”, *The 25th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand*, Pisanulok, Thailand. January, 2008.

(6) **W.C. Vittayakorn**, R. Yimnirun and S. Ananta, “Two-stage Sintering of Ferroelectric Ceramics”, *The 34th Congress on Science and Technology of Thailand*, Bangkok, Thailand. October, 2008.

(7) P. Kanta and **W.C. Vittayakorn**, “Preparation and Electrical Properties of Ferroelectric Ceramic in the Bismuth Sodium Titanate – Barium Titanate System”, *The 34th Congress on Science and Technology of Thailand*, Bangkok, Thailand. October, 2008.

8.3.3 ผลงานวิจัยที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการต่างประเทศ 9 เรื่อง ได้แก่

(1) **W. Chaisan**, R. Yimnirun and S. Ananta, “Changes in Ferroelectric Properties of Barium Titanate Ceramic with Compressive Stress”, *The 2nd International Symposium on Functional Materials*, Hangzhou, China. May, 2007.

(2) **W.C. Vittayakorn**, “Microstuctural Study and Properties of 0.8PZT-0.2BT Ceramics using a Two-stage Sintering Procedure”, *Smartmat08 & IWOFM-2*, Chiang Mai, Thailand. April, 2008.

(3) N. Vittayakorn, N. Chaiyo, R. Muanghlua, A. Ruangphanit and **W.C. Vittayakorn**, “Effect of Annealing on the Structure and Dielectric Properties in PZT-PCoN Ceramics”, *The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)*, Taipei, Taiwan. August, 2008.

(4) **W. C. Vittayakorn**, “Microstuctural Study and Properties of 0.8PZT-0.2BT Ceramics Using a Two-stage Sintering Procedure”, *The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)*, Taipei, Taiwan. August, 2008.

(5) M. Sutapun, R. Muanghlua, C-C. Huang, D.P. Cann, **W.C. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, “Influence of Fabrication Processing on Perovskite Phase Formation of KNN-BZT”, *The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)*, Taipei, Taiwan. August, 2008.

(6) W. Banlue, R. Muanghlua, **W.C. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, “Synthesis, Crystal Structures, Phase Transition Characterization and Thermal Properties of the (*1–x*)$PbZrO_3$-*x*$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solution System”, *The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)*, Taipei, Taiwan. August, 2008.

(7) R. Muanghlua, S. Niemchareon, **W.C. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, “Effects of Zr/Ti Ratio on the Structure and Ferroelectric Properties in PZT-PZN-PMN Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary”, *The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)*, Taipei, Taiwan. August, 2008.

(8) N. Chaiyo, R. Muanghlua, A. Ruangphanit, **W.C. Vittayakorn** and N. Vittayakorn, “Synthesis, Phase Formation and Characterization of $Co_4Nb_2O_9$ Powders Synthesized by Solid-State Reaction”, *The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)*, Taipei, Taiwan. August, 2008.

(9) **W.C. Vittayakorn**, R. Yimnirun and S. Ananta, “Composition, Structure and Properties of PZT-BT Ceramics Prepared by Two-stage Sintering”, *The 6th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-6)*, Tsukuba, Japan. October, 2008.

Ferroelectrics, 346:84–92, 2007
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0015-0193 print / 1563-5112 online
DOI: 10.1080/00150190601180380

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Two-Stage Sintering of Barium Titanate Ceramic and Resulting Characteristics

W. CHAISAN,* R. YIMNIRUN, AND S. ANANTA

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

The potential of a two-stage sintering technique as a low-cost and simple ceramic fabrication to obtain highly dense and pure barium titanate ceramics with small grain size was demonstrated in this study. Effects of designed sintering conditions on phase formation, densification, microstructure, and electrical properties of the $BaTiO_3$ ceramics were examined via X-ray diffraction (XRD), Archimedes method, scanning electron microscopy (SEM), dielectric and hysteresis measurements, respectively. It has been found that, under suitable two-stage sintering conditions, the dense perovskite BT ceramics with fine grain can be successfully achieved with good electrical properties.

Keywords Barium titanate; sintering; microstructure; dielectric properties; ferroelectric properties

1. Introduction

Barium titanate ($BaTiO_3$ or BT), which exhibits a perovskite structure and a Curie temperature $\sim$120°C, is a classical ferroelectric material that has been extensively exploited both for academic and for technological utilizations over the past decades [1, 2]. Owing to its high dielectric constant, large mechanical-quality factor, large pyroelectric coefficient, nontoxic handling and low cost of manufacturing, compared to several lead-based perovskite ferroelectrics, ceramics based on BT have been strong candidates for several electronic applications, including ultrasonic transducers, multilayer capacitors, pyroelectric detectors, semiconductors with positive temperature coefficient of resistance (PTCR) and electro-optic devices [3–7]. Because of these important technological applications, there has been a great deal of interest in the preparation process of pure BT ceramic as well as in the electrical properties of BT-based ceramics [8, 9].

Electrical properties of $BaTiO_3$ depend strongly on microstructure as well as chemical compositions [1, 6]. It was reported earlier that the high value of dielectric constant can be revealed if polycrystalline BT of fine grain size (<1 μm) is achieved [10, 11]. Thus, a fine grain is essential to achieve optimum dielectric properties. The microstructure of BT can be controlled by two approaches. Utilizing additives to prohibit the grain growth is one approach. Some additives such as Dy, Nb and Ca have been reported to be effective grain growth inhibitors [12–14]. Another approach uses novel processing technique to modify the microstructure. Numerous studies on the sintering of barium titanate have been reported

Received May 15, 2006.
*Corresponding author. E-mail: wanwilai_chaisan@yahoo.com

in the literature [11, 15, 16]. Recently, a two-stage sintering method has been proposed by Chen and Wang to achieve the densification of ceramic bodies without significant grain growth [17]. Moreover, Kim and Han [11] found that intermediate dense and fine grain size BT ceramic was achieved from the two-stage sintering technique and showed much greater dielectric constant than that of the normal sintering technique. Since the two-stage sintering process is a low-cost technique and simple ceramic fabrication to obtain highly dense ceramics with pure phase, therefore, in this work a two-stage sintering method has been adopted to produce the fine grain BT ceramic. The influence of two-stage sintering on densification, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of the ceramics is investigated with comparison to the normal sintering scheme.

2. Experimental Procedure

$BaTiO_3$ powders used in this study were prepared by a simple mixed oxide synthetic route. Commercially available powders of $BaCO_3$ and TiO_2 (anatase form), (Fluka, >99% purity) were used as starting materials. The mixing process was carried out by ball-milling a mixture of raw materials for 24 h with corundum media in isopropyl alcohol (IPA). After wet-milling, the slurry was dried at 120°C for 2 h and calcined in a closed alumina crucible, with the optimum calcination condition determined by the XRD method (1300°C for 2 h with heating/cooling rates of 5°C/min) [18]. Ceramic fabrication was achieved by adding 1 wt% polyvinyl alcohol (PVA) binder, prior to pressing as pellets (15 mm in diameter and 1.0 to 1.3 mm thick) in a pseudo-uniaxial die press at 100 MPa. Each pellet was placed in an alumina crucible together with atmosphere powders of identical chemical composition. In the so-called two-stage sintering process, the first sintering temperature (T_1) was assigned for 1100°C and variation of the second sintering temperature (T_2) between 1200°C and 1400°C was carried out (Fig. 1). For comparison, normal sintering process was also carried out at the firing temperature between 1250 and 1450°C for 2 h with constant heating/cooling rates of 5°C/min. The two sintering schemes also included the binder burn out process at 500°C for 1 h.

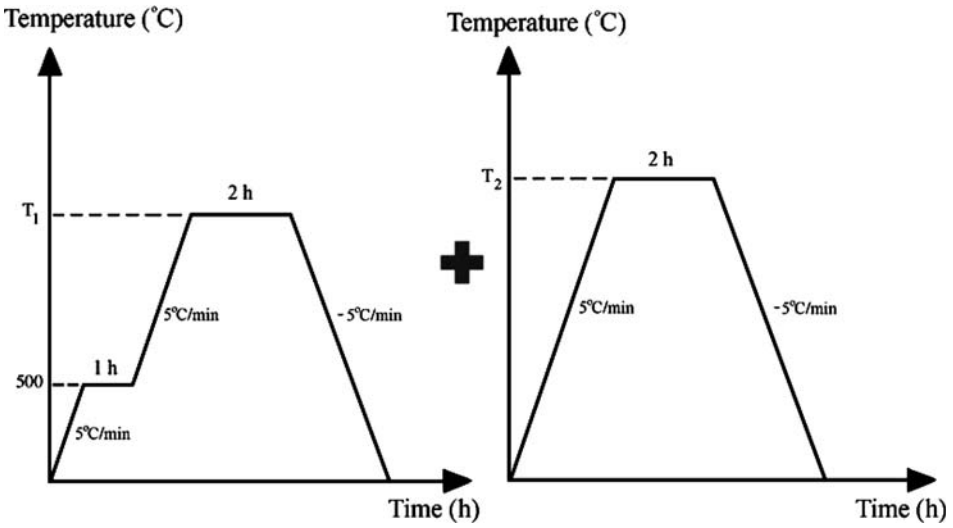


Figure 1. A two-stage method sintering profile.

Densities of the final sintered products were determined by using the Archimedes principle. Microstructural development was characterized using a JEOL JSM-840A scanning electron microscopy (SEM). Mean grain sizes of the sintered ceramics were subsequently estimated by employing the linear intercept method [19]. In order to evaluate the electrical properties, dense ceramics were polished to form flat, parallel faces (14 mm in diameter and 0.8 mm thick). Silver electrodes were then fired on both sides of the samples at 750°C for 12 min. The dielectric properties were measured at frequency of 10 kHz using a HIOKI 3532-50 LCR meter, on cooling through the transition range (200 to 25°C) with a rate of 3°C/min. For ferroelectric hysteresis characteristics, the polarization (P) was measured as a function of electric field (E), using a modified Sawyer-Tower circuit [20].

3. Results and Discussion

The XRD patterns of two stage sintered BT ceramic compared with normal sintered ceramic were illustrated in Fig. 2. The results indicated that the single phase of perovskite $BaTiO_3$ (yield of 100% within the limitations of the XRD technique) was found in both samples with no evidence of the second phase of Ba_2TiO_4, $BaTi_2O_5$ and $BaTi_3O_7$ compositions [16, 21, 22]. The strongest reflections in the majority of XRD trace indicate the formation of the perovskite phase of barium titanate ($BaTiO_3$) which could be matched with JCPDS file no. 5-0626, in agreement with other works [18, 23]. To a first approximation, this phase has a tetragonal perovskite structure in space group *P4/mm* (no. 99) with cell parameters $a =$ 399.4 pm and $c = 403.8$ pm [24]. Moreover, the XRD profiles around diffraction angles

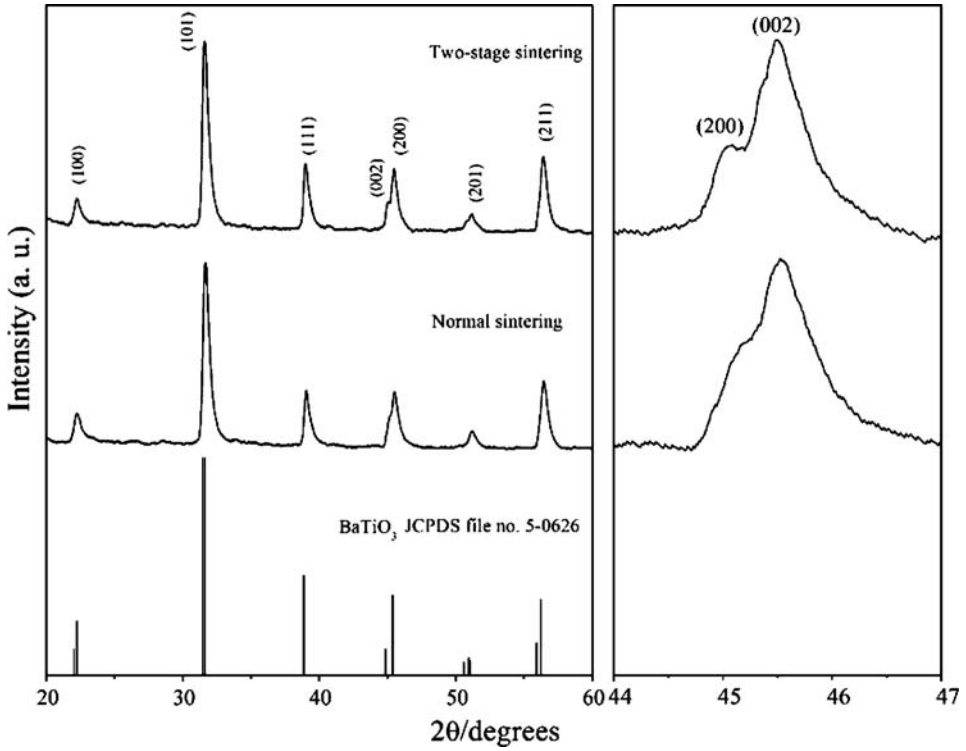
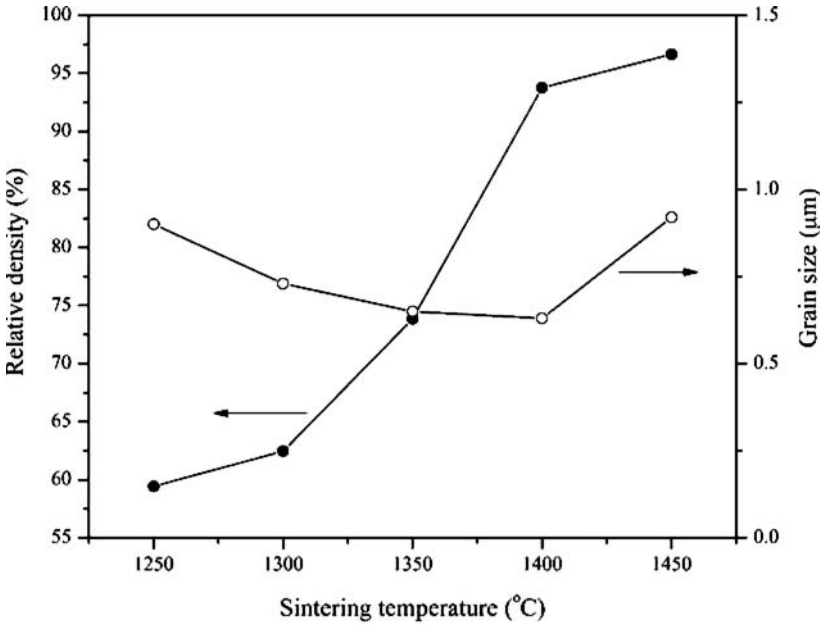
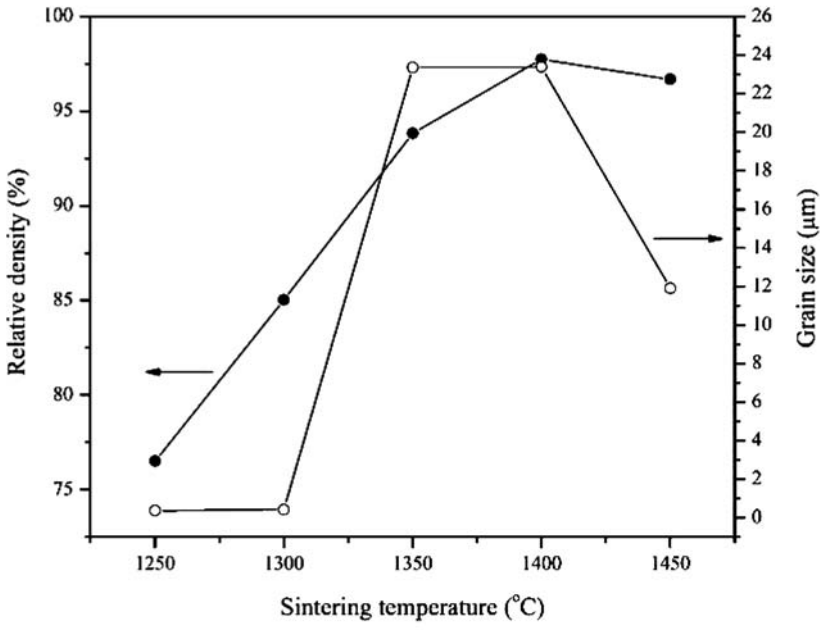


Figure 2. XRD patterns for BT ceramics.



(a)



(b)

Figure 3. The relative density of sintered BT ceramics and grain size as a function of sintering temperatures: (a) two-stage sintering, with the first sintering temperature (T_1) at 1100°C and (b) normal sintering.

$2\theta \sim 44$–47° were also shown in Fig. 2. The expected positions of tetragonal (002) and (200) peaks are also indicated. The XRD data of two-stage sintered BT ceramic show a larger splitting of the tetragonal (002)/(200) peaks, as compared to the normal sintering peaks. The lattice parameters estimated from the peak position are $a = 398.3$ pm and $c = 401.6$ pm ($c/a = 1.008$), which are close to those reported previously [24].

Figure 3 shows the sintered density and average grain size of $BaTiO_3$ samples as a function of sintering temperature. In the two-stage sintering process (Figure 3a), the first sintering temperature was fixed at 1100°C, for constant dwell time of 2 h and heating/cooling rates of 5°C/min, while the second sintering temperature was varied from 1200°C to 1400°C. It can be seen that the relative density of the two-stage sintered ceramics increased significantly from 60 to 97% with increasing sintering temperature, while grain size changed only slightly (about 0.6–0.9 μm). However, in normal sintering process, while the relative density changed from 77 to 98%, similar to that of the two-stage sintering, but the average grain size increased significantly from 1 to 23 μm as the sintering temperature increased from 1250 to 1400°C. Further increase in the sintering temperature to 1450°C, the observed fall-off in density is probably due to the dominant effect of grain coarsening mechanism at high sintering temperature as suggested by other workers [25, 26]. The observation clearly signifies the advantage of the two-stage sintering technique in producing fine-grained BT ceramics.

The microstructure of BT ceramics with the highest density was revealed by SEM. Micrographs of BT samples sintered with different schemes are shown in Fig. 4. Clearly, the microstructure of the two-stage sintered ceramics (Fig. 4a) is significantly different from that of the normal sintered BT samples (Fig. 4b) which exhibit highly dense microstructure with abnormal grains of size around $\sim$50 μm due to the recrystallization during firing and variation of stoichiometric compositions [27, 28]. The two-stage sintered ceramic contains small grain size consisted with many pores. The average grain size is about 0.92 μm. Moreover, with careful observation, it can be found that BT grains in two-stage sintered ceramics also exhibit whisker-like shape. With sizes of $\sim$300–500 nm in length and $\sim$10 nm in width, these whiskers are seen to distribute and coat on the grain. Even though exact mechanism of the microstructure observed here is not well established, but it should be noted that the various features of microstructure in BT ceramics are dependent on the grain growth rate in the different planes [29]. However, the sintering process and growth environment also play an important role in the formation [30]. More importantly, it can be assumed that the two-stage sintering process could suppress the grain growth mechanism efficiently whereas the highest density of both normal- and two-stage sintered ceramics is similar in value. This can be explained that the feasibility of densification without grain growth, which is believed to occur in two-stage sintered ceramic, relies on the suppression of grain boundary migration while keeping grain boundary diffusion active. The kinetic and the driving force for grain growth behavior in the second-step sintering were previously discussed by Chen and Wang [17]. Their work suggested that the suppression of the final stage grain growth was achieved by exploiting the difference in kinetics between grain-boundary diffusion and grain-boundary migration.

The dielectric properties of sintered $BaTiO_3$, in fact, exhibit a strong dependence on grain size [10, 11, 31]. For the grain size <1 μm, anomalously high room-temperature permittivity values were obtained along with a general broadening and flattening of the permittivity peak at Curie temperature [15]. Therefore, grain size control of the sintered bodies is very important. Figure 5 shows a comparison of the dielectric properties of maximum density BT ceramics sintered by the two different schemes. It is very interesting to observe that though the average grain size of the two-stage sintered ceramic is lower than 1 μm, the Curie temperatures and the dielectric constants of the two ceramics are about the same.

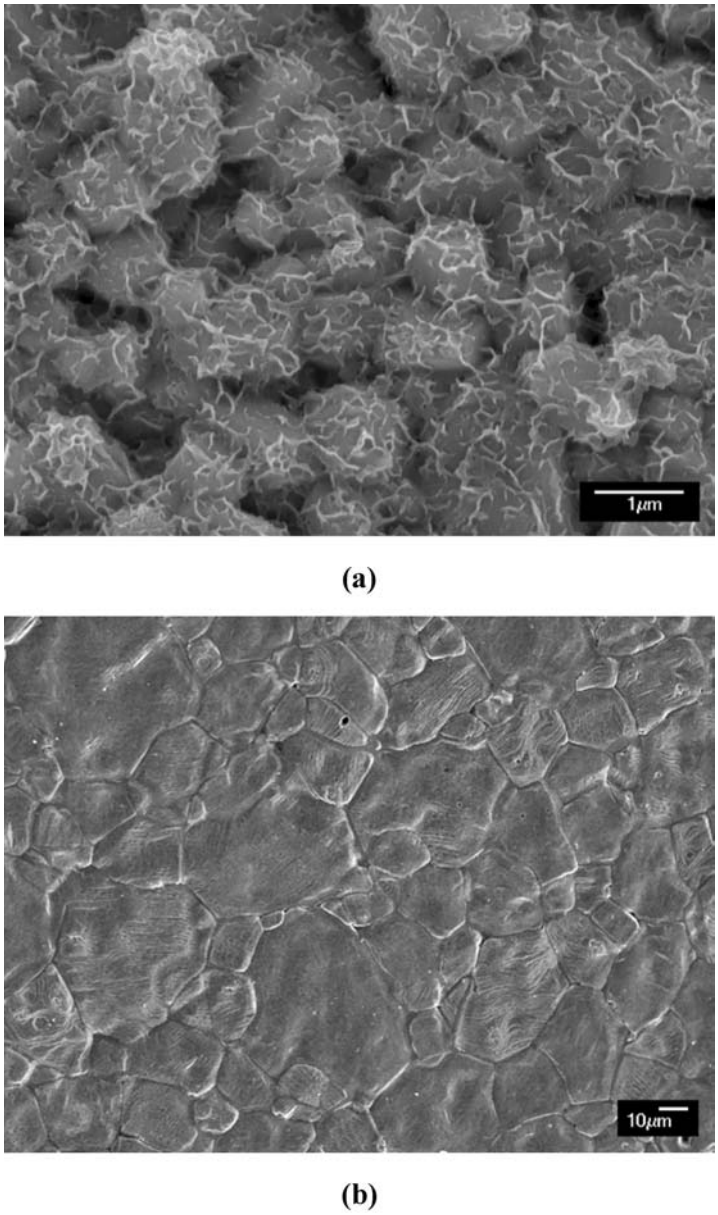


Figure 4. SEM micrographs of BT ceramics (a) two-stage sintered at 1100/1400°C, and (b) normal sintered at 1400°C.

Since the densities of the two ceramics are very similar in value (97–98%), this indicated that density could not be the controlling factor. It can be assumed that the employed sintering temperature in the two-stage sintering process is not enough for driving densification mechanism to achieve dense BT ceramics, as evidenced in Fig. 4(a). The highly porous microstructure was induced which could be the main reasons for low dielectric constant in fine grain case. However, the scope for improving two-stage sintering by raising the temperature is limited by the capability of the furnace. Nevertheless, the room temperature

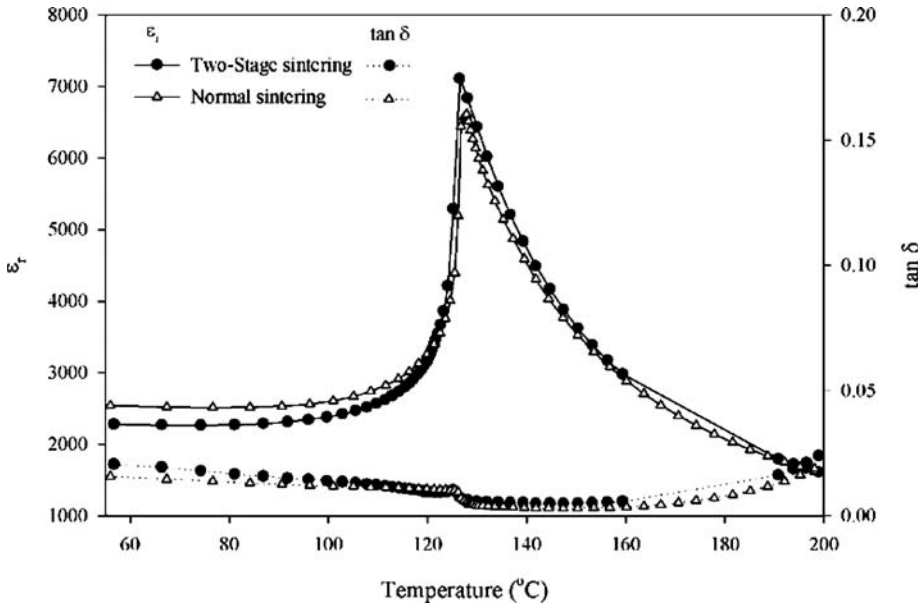


Figure 5. Variation with temperature of relative permittivity (ε_r) and dissipation factor ($\tan\delta$) at 10 kHz for two-stage sintered BT ceramics.

dielectric values in the order of 2000 for both ceramics are higher than those reported earlier [11, 23]. In the same way with the dielectric properties, the ferroelectric properties of the two-stage sintered BT ceramic were similar to those of the normal sintered ceramic, as shown in Fig. 6.

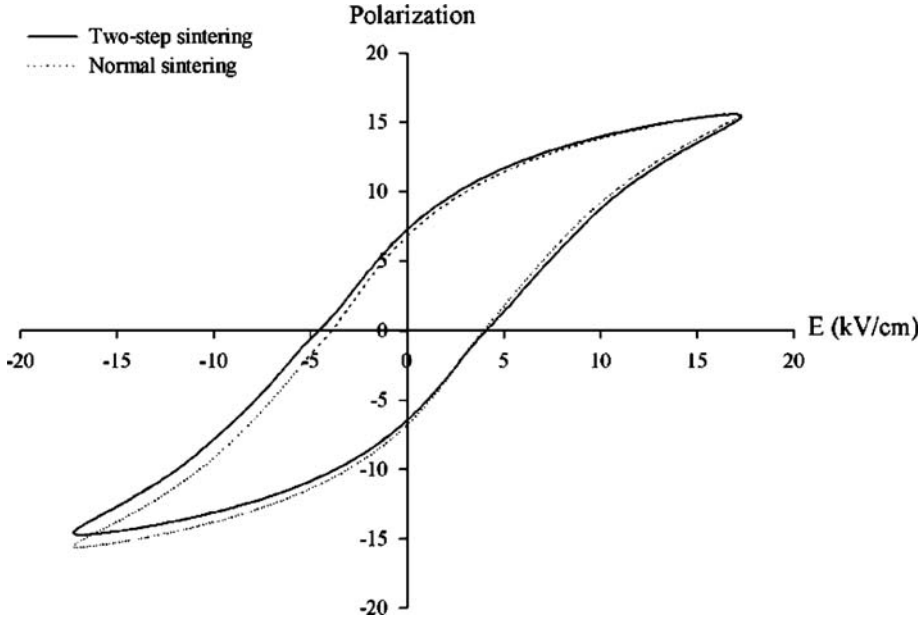


Figure 6. Hysteresis graphs of normal and two-stage sintered BT ceramics.

4. Conclusion

Even though the simple mixed-oxide method employing a conventional ball-milling was used, this work demonstrated that it was possible to obtain smaller grain size BT ceramics with high densification by the two-stage sintering technique. It has been shown that, under suitable condition, two-stage sintering can effectively suppress the grain growth in BT, leading to fine-grained microstructure ($\sim$1 μm). Moreover, whisker morphology is also found in all two-stage sintered ceramics. More importantly, the dielectric properties of BT ceramics in this work are interestingly independent of the grain size, as it is evident that dielectric constant of the small grained ceramic prepared by the two-stage sintering is of the same value with large grained ceramic prepared by the normal sintering.

Acknowledgment

We thank the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) the Faculty of Science, Chiang Mai University for all support.

References

1. A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties, Applications (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003), pp. 500.
2. G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc*. **82**, 797–818 (1999).
3. K. Uchino, Piezoelectrics Actuators and Ultrasonic Motors (Kluwer, Boston, 1997), pp. 349.
4. S. L. Swartz, *IEEE Trans. Electr*. Insul. **25**, 935–987 (1990).
5. T. R. Shrout and J. P. Dougherty, *Ceramic Transactions*. **8**, 3–19 (1990).
6. Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications (Elsevier Science Publishers B. V., 1991), pp. 391.
7. K. Uchino, Ferroelectric Devices (Marcel Dekker, New York, 2000), pp. 308.
8. N. Halder, D. Chattopadhyay, A. D. Sharma, D. Saha, A. Sen, and H. S. Maiti, *Mat. Res. Bull*. **36**, 905–913 (2001).
9. B. D. Stojanovic, C. R. Foschini, M. A. Zaghete, F. O. S. Veira, K. A. Peron, M. Cilense, and J. A. Varela, *J. Mater. Process. Technol*. **113–114**, 802–806 (2003).
10. K. Kinoshita and A. Yamaji, *J. Appl. Phys*. **47**, 371–373 (1976).
11. H. T. Kim and Y. H. Han, *Ceram. Int*. **30**, 1719–1723 (2004).
12. A. Yamaji, Y. Enomoto, K. Kinoshita, and T. Murakami, *J. Am. Ceram. Soc*. **60**, 97–101 (1977).
13. M. Kahn, *J. Am. Ceram. Soc*. **54**, 452–454 (1971).
14. V. S. Tiwari, N. Singh, and D. Pandey, *J. Am. Ceram. Soc*. **77**, 1813–1818 (1994).
15. J. S. Choi and H. G. Kim, *J. Mater. Sci*. **27**, 1285–1290 (1992).
16. J. K. Lee, K. S. Hong, and J. W. Jang, *J. Am. Ceram. Soc*. **84**, 2001–2006 (2001).
17. I. W. Chen and X. H. Wang, *Nature*. **404**, 168–171 (2000).
18. W. Chaisan, S. Ananta, and T. Tunkasiri, *Cur. Appl. Phys*. **4**, 182–185 (2004).
19. R. L. Fullman, *Trans. AIME*. **197**, 447–452 (1953).
20. R. Yimnirun, S. Ananta, A. Ngamjarurojana, and S. Wongsaenmai, *Appl. Phys. A: Mat. Sci. Proc*. **81**, 1227–1231 (2005).
21. W. Maison, R. Kleeberg, R. Heimann, and S. Phanichphant, *J. Eur. Ceram. Soc*. **23**, 127–132 (2003).
22. V. Berbenni, A. Marini, and G. Bruni, *Thermochimica Acta*. **374**, 151–158 (2001).
23. W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta, and D. P. Cann, *Mater. Lett*. **59**, 3732–3737 (2005).
24. JCPDS-ICDD card no. 5-0626. International Centre for Diffraction Data, Newtown, PA, 2002.
25. F. Valdivieso, M. Pijolat, C. Magnier, and M. Soustelle, *Solid State Ionics*. **83**, 283–292 (1996).
26. G. S. Rohrer, *Annu. Rev. Mater. Res*. **35**, 99–126 (2005).

27. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics (Academic Press, London, 1971), pp. 317.
28. S. H. Hur, J. K. Lee, K. W. Park, K. S. Hong, and S. J. Park, *Mater. Lett*. **35**, 78–84 (1998).
29. M. H. Lin, J. F. Chou, and H. Y. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc*. **20**, 517–526 (2000).
30. R. M. German, Sintering Theory and Practice (Wiley, New York, 1996), pp. 550.
31. G. Arlt, D. Hennings, and G. d. With, *J. Appl. Phys*. **58**, 1619–1625 (1985).

Phys. Scr. **T129** (2007) 205–208 doi:10.1088/0031-8949/2007/T129/046

Changes in ferroelectric properties of barium titanate ceramic with compressive stress

Wanwilai Chaisan, Rattikorn Yimnirun and Supon Ananta

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

E-mail: wanwilai_chaisan@yahoo.com

Received 26 February 2007
Accepted for publication 17 August 2007
Published 28 November 2007
Online at stacks.iop.org/PhysScr/T129/205

Abstract

In this work, barium titanate (BT) ceramic was prepared using a conventional mixed oxide method. The effect of uniaxial compressive stress on the ferroelectric properties of BT ceramics were investigated. The changes in ferroelectric properties were observed at stress up to 60 MPa using a compressometer in conjunction with a modified Sawyer–Tower circuit. The results showed that applied stress had a significant influence on the ferroelectric properties of BT ceramics. Ferroelectric characteristics, i.e. the area of the ferroelectric hysteresis (P–E) loop, the saturation polarization (P_{sat}), the remanent polarization (P_r) and the loop squareness (R_{sq}), decreased with increasing compressive stress, while the coercive field (E_c) remained constant. Stress-induced domain wall motion suppression and non-180° ferroelectric domain switching processes are responsible for the changes observed.

PACS numbers: 77.80.−e, 77.84.−s, 77.84.Dy

1. Introduction

Barium titanate ($BaTiO_3$; BT), which exhibits a perovskite structure and a Curie temperature ∼120 °C, is a classical ferroelectric material which has been extensively exploited both for fundamental research and for technological utilization over the past decades [1, 2]. Owing to its high dielectric constant, large mechanical-quality factor, large pyroelectric coefficient, non-toxic handling, low cost of manufacturing and being a lead-free ferroelectric ceramic, BT is an environmentally friendly material, thus making it a strong candidate for various electronic applications in this global climatic situation. These include commercial capacitors, positive temperature coefficient resistors, high-density optical data storage, ultrasonic transducers, piezoelectric devices and semiconductors [3–6]. In many of these applications, BT ceramics are often subjected to mechanical loading, either deliberately in the design of the device itself or the device is used under environmental stresses. Despite this fact, material constants used in any design calculations are often obtained from a stress-free measuring condition, which in turn may lead to incorrect or inappropriate actuator and transducer designs [7]. It is therefore important to determine the electrical properties of BT ceramics as a function of applied stress. Previous investigations on stress-dependence of electrical properties of many ferroelectric ceramics, such as lead zirconate titanate (PZT), lead magnesium niobate (PMN) and PMN–lead titanate (PT) [7, 8], have clearly emphasized the importance of this subject. These works reported that the electrical properties of these ceramics changed significantly on the application of stress. Yimnirun *et al* [7] and Zhou *et al* [9] investigated the effect of external stress on the ferroelectric properties of soft PZT ceramics. Their results showed that the ferroelectric characteristics, i.e. the area of the ferroelectric hysteresis (P–E) loops, the saturation polarization (P_{sat}), the remanent polarization (P_r) and the loop squareness (R_{sq}), decrease with increasing compressive stress. For BT, the stress dependence on its electrical properties has been widely studied for many decades. Konkol and Piotrowska [10] have studied the effect of one-dimensional stress on the permittivity (ε) of BT ceramics. Their work showed that the ε value increased with pressure below 100 kg cm^{-2} and increased more slowly after pressure above 100 kg cm^{-2} as domain movement is restricted. After removal of stress, the ε slowly decreased to the original value. Moreover, Kim *et al* [11] observed the change in domain configuration under external stress and explained it in terms of elastic strain energy minimization. However, there are few works studying the ferroelectric

 © 2007 The Royal Swedish Academy of Sciences Printed in the UK

properties of BT under stress. Desu [12] studied the influence of stress on the ferroelectric properties of BT thin film and reported that the coercive fields of BT thin film increased while remanent polarization decreased with increasing compressive stress. Sinyakov and Flerova [13] studied the hysteresis loop behavior of BT single crystal with tensile stress. Nevertheless, as well known, the experimental results of thin films and single crystals are always totally different from bulk ceramics because of their different microstructures [14].

Thus far, there have been no systematic studies on the ferroelectric properties of BT bulk ceramics and even though, as mentioned above, there have been many works on electrical properties of BT ceramics since 1940s [1, 2], there are no previous reports on the P–E hysteresis loop results under various environmental stresses of BT bulk ceramics. Therefore, this work will be the first to investigate the dependence of hysteresis loop with stress for BT ceramic. The major purpose of this work is to report the results of P–E hysteresis loops of BT ceramic under various compressive stresses and to discuss these new experimental results. Moreover, the ferroelectric data, i.e. the saturation polarization (P_s), the remanent polarization (P_r), the coercive field (E_c) and the loop squareness (R_{sq}), of BT ceramic under compressive stress will also be reported.

2. Experimental procedure

Investigations were performed on BT ceramics produced by the conventional mixed oxide method. The x-ray diffraction test at room temperature showed that BT ceramics have a pure perovskite phase with tetragonal symmetry, matched with JCPDS file no 5-0626 with unit cell parameters $a = 3.994$ Å and $c = 4.038$ Å, space group *P4 mm* (no 99) [15]. Disk samples with a diameter of 12.5 mm and a thickness of 0.8 mm were chosen for the electrical measurements and the samples were electroded by silver painting.

The ferroelectric hysteresis (*P–E*) loops were characterized by using a computer controlled modified Sawyer–Tower circuit. The electric field was applied to a sample by a high voltage ac amplifier (Trek, model 610D) with the input sinusoidal signal with a frequency of 100 Hz from a signal generator (Goodwill, model GAG-809). To study the effect of the compressive stress on the ferroelectric properties, the uniaxial compressometer was constructed. The detailed descriptions of this system are explained elsewhere [7, 16]. During the measurements, the specimen was immersed in silicone oil to prevent high-voltage arcing during electric loading. Measurements were performed as a function of mechanical stress applied discretely between 0 and 60 MPa. During the measurements, a desired stress was first applied to the sample and then the electric field was applied. The ferroelectric hysteresis (*P–E*) loop was recorded at room temperature (25 °C). The parameters obtained from the loops were the saturation polarization (P_s), the remanent polarization (P_r) and the coercive field (E_c), which are defined as the points where the loops reach the maximum polarization, cross the zero field and the zero polarization, respectively.

3. Results and discussion

The polarization versus electric field (*P–E*) hysteresis loops of the BT ceramics under different compressive stress are shown in figure 1. It should first be noted that the area of these *P–E* hysteresis loops slightly decreases with increasing stress. The *P–E* loop area represents the unit-volume polarization dissipation energy of a ferroelectric material subject to one full cycle of electric field loading [17]. The change in polarization dissipation energy is plotted in figure 2 as a function of compressive stress, in which the dissipation energy is found to decrease linearly with the stress increment. The polarization dissipation energy is also termed energy loss consumed for self-heating of the specimen and related directly to the number of domains participating in the switching process during an electric loading cycle [9]. From figure 2, it is clear that the number of domains contributing to polarization reversal gradually decreases with increasing compressive stress. In the stress-free state (0 MPa), the dissipation energy is 1.10×10^5 J m^{-3}, whereas at maximum stress (60 MPa), the dissipation energy decreases to 0.9×10^5 J m^{-3} (~20% of the stress-free state), which implies that a lower number of domains participate in polarization reversal under high compressive stress.

The changes in the saturation polarization (P_s), remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) with the compressive

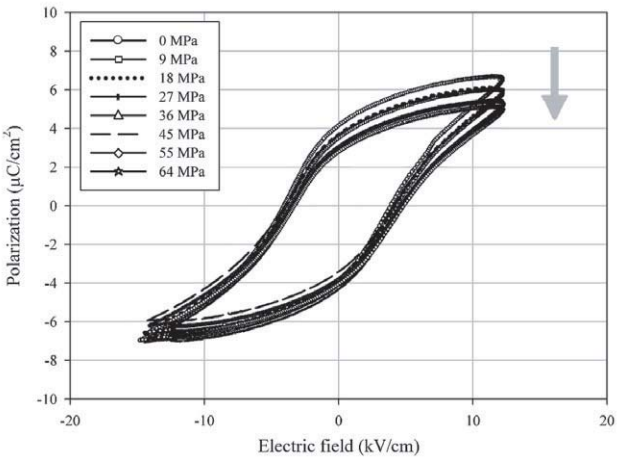


Figure 1. Polarization versus electric field (*P–E*) hysteresis loops as a function of compressive stress for BT ceramic.

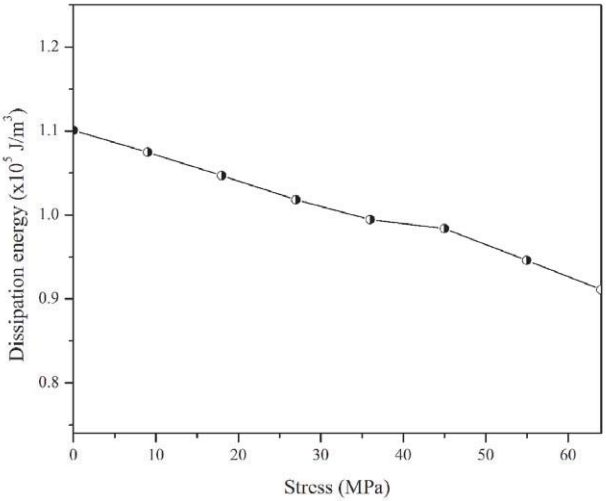


Figure 2. Changes in dissipation energy (hysteresis loop area) with compressive stress for BT ceramic.

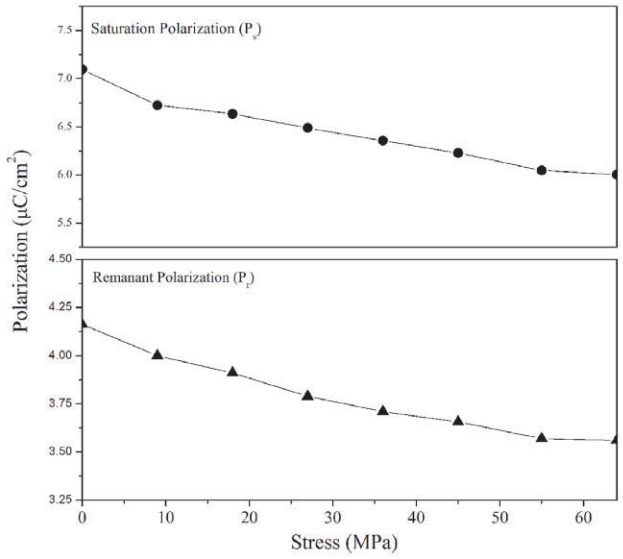


Figure 3. Changes in saturated polarization (P_s) and remanent polarization (P_r) with compressive stress for BT ceramic.

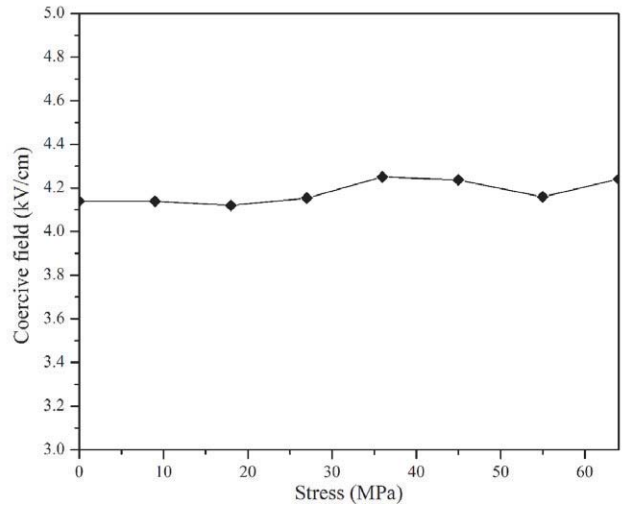


Figure 4. Changes in coercive field (E_c) with compressive stress for BT ceramic.

stress are plotted in figures 3 and 4, respectively. Similarly to the trend observed in the dissipation energy, figure 3 clearly shows that both the P_s and P_r decrease as the compressive stress increases. This suggests a significant stress induced decrease in the switchable part of the spontaneous polarization of the BT ceramic resulting in the observed decrease in the polarization value under high stress [18]. In contrast, the applied stress shows little or no influence on the coercive field (E_c), as plotted in figure 4. These results clearly indicate that BT ceramics are not suitable for high compressive stress applications. It should be noted here that previous works on other ceramics systems, such as PZT, PLZT and PMN–PT, showed a similar tendency [9, 19, 20].

The ferroelectric characteristics of the BT ceramic can also be assessed with the hysteresis loop squareness (R_{sq}), which can be calculated from the empirical expression [21, 22]:

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r}, \quad (1)$$

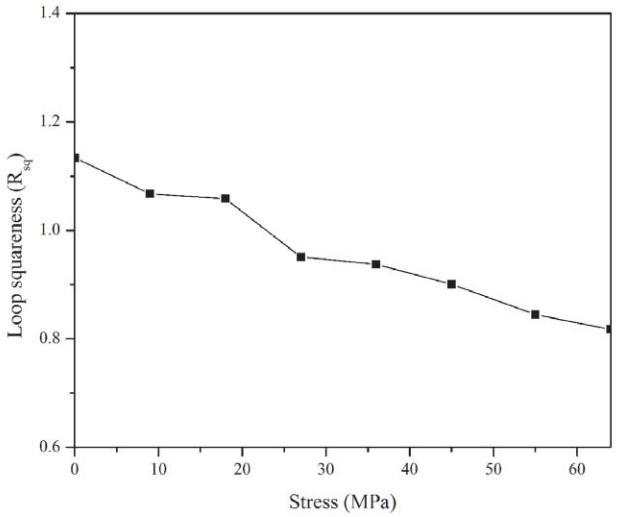


Figure 5. Changes in loop squareness (R_{sq}) with compressive stress for BT ceramic.

where P_r is the remanent polarization, P_s is the saturated polarization obtained at some finite field strength below the dielectric breakdown and $P_{1.1E_c}$ is the absolute value of the polarization at the field equal to $1.1E_c$. For the ideal square loop, R_{sq} is equal to 2. As shown in figure 5, the R_{sq} values gradually decrease with increasing compressive stress. This observation is clearly a result of the decrease in polarization under the compressive stress. From these results, it can be said that the ferroelectric characteristics of BT ceramic decrease considerably under application of compressive stress.

To understand these experimental results on the BT ceramic, one can interpret the changes in terms of domain-reorientation processes. When the compressive stress is applied in the direction parallel to the poling direction, the applied stress tends to keep the ferroelectric domains aligned with their polar axes away from the stress direction through the non-180° domain switching processes. Therefore, it takes a larger than usual applied electric field to reorient the domain along the stress direction, resulting in a lower value of the saturated polarization (figure 3). When the electric field is reduced to zero the domain tends to rotate back away from the stress direction, resulting in a lower than usual remanent polarization (figure 3). Moreover, the decrease in the dissipation energy with increasing compressive stress indicates that more and more ferroelectric domains are constrained by the stress and cannot be reoriented by the electric field so as to participate in the polarization reversal. Consequently, both the saturated and remanent polarizations become lower with increasing compressive stress. The results of the changes in the ferroelectric characteristics of the BT ceramic with increasing compressive stress are in agreement with previous investigations of many ferroelectric ceramics [7, 9, 23].

4. Conclusions

In this study, the effects of compressive stress on the ferroelectric properties of BT ceramic are investigated. Ferroelectric properties under compressive stress are observed up to 60 MPa using a compressometer in conjunction with

a modified Saywer–Tower circuit. The results show that the area of the hysteresis loops, which corresponds to the dissipation energy, the saturation polarization (P_s), the remanent polarization (P_r) and the loop squareness (R_{sq}) decrease with increasing compressive stress, whereas the coercive field (E_c) appears unaffected by stress. The non-180° ferroelectric domain switching and stress-induced domain wall suppression processes are responsible for the changes observed. These values (P_s, P_r, R_{sq} and E_c) confirmed that the ferroelectric characteristics of BT ceramic decrease considerably under the application of compressive stress.

Acknowledgments

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

References

[1] Moulson A J and Herbert J M 2003 *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (Chichester, UK: Wiley)
[2] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797–818
[3] Uchino K 1998 *Piezoelectrics and Ultrasonic Applications* (Dordrecht: Kluwer)
[4] Uchino K 2000 *Ferroelectric Devices* (New York: Dekker)
[5] Hennings D 1987 *J. High Technol. Ceram.* **3** 91–111
[6] Sreekantan S, Noora A, Ahmad Z, Othman R and West A 2007 *J. Mater. Process. Technol.* at press
[7] Yimnirun R, Laosiritaworn Y and Wongsaenmai S 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 759–64
[8] Steiner O, Tagantsev A K, Colla E L and Setter N 1999 *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** 1243–6
[9] Zhou D, Kamlah M and Munz D 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 425–32
[10] Konkol R and Piotrowska A 1976 *Mater. Sci.* **2** 127–8
[11] Kim S B, Chung T J and Kim D Y 1993 *J. Eur. Ceram. Soc.* **12** 147–51
[12] Desu S B 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 2981–7
[13] Sinyakov E V and Flerova S A 1970 *Phys. Solid State* **12** 2728–30
[14] Chiang Y-M, Birnie D P and Kingery W D 1997 *Physical Ceramics* (New York: Wisley)
[15] JCPDS-ICDD card no. 5-0626. International Centre for Diffraction Data, Newtown, PA, 2002
[16] Park S E and Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804–11
[17] Lines M E and Glass A M 1997 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon)
[18] Yang G, Ren W, Liu S F, Masys A J and Mukherjee B K 2000 *Proc. 2000 IEEE Ultrason. Symp. (San Juan, Puerto Rico)* p 1005–8
[19] Lynch C S 1996 *Acta Mater.* **44** 4137–48
[20] Zhao J and Zhang Q M 1996 *Ferroelectrics* **2** 971–4
[21] Chaisan W, Yimnirun R, Ananta S and Cann D P 2007 *Mat. Chem. Phys.* **104** 103–8
[22] Haertling G H and Zimmer W J 1966 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45** 1084–9
[23] Yimnirun R, Ananta S, Ngamjarurojana A and Wongsaenmai S 2005 *Appl. Phys. A: Mat. Sci. Proc.* **81** 1227–31

This article was downloaded by:[2007 Chiang Mai University]
On: 30 November 2007
Access Details: [subscription number 780894008]
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK

Ferroelectrics
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887

A Two-Stage Solid-State Reaction to Lead Zirconate Titanate Powders

Wanwilai Chaisan [a]; Orawan Khamman [a]; Rattikorn Yimnirun [a]; Supon Ananta [a]
[a] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

First Published on: 01 January 2007
To cite this Article: Chaisan, Wanwilai, Khamman, Orawan, Yimnirun, Rattikorn and Ananta, Supon (2007) 'A Two-Stage Solid-State Reaction to Lead Zirconate Titanate Powders', Ferroelectrics, 356:1, 242 - 246
To link to this article: DOI: 10.1080/00150190701512763
URL: http://dx.doi.org/10.1080/00150190701512763

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf

This article maybe used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Downloaded By: [2007 Chiang Mai University] At: 09:30 30 November 2007

Ferroelectrics, 356:242–246, 2007
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0015-0193 print / 1563-5112 online
DOI: 10.1080/00150190701512763

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

A Two-Stage Solid-State Reaction to Lead Zirconate Titanate Powders

WANWILAI CHAISAN, ORAWAN KHAMMAN,*
RATTIKORN YIMNIRUN, AND SUPON ANANTA

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

An approach to synthesize lead zirconate titanate (PZT) powders with a modified two-stage mixed oxide synthetic route has been developed. To ensure a single-phase perovskite formation, an intermediate phase of lead zirconate ($PbZrO_3$) was employed as starting precursor. The formation of perovskite phase in the calcined powders has been investigated as a function of calcination temperature. It has been found that the perovskite $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$ phases tend to form together with PZT, with the latter appearing in both tetragonal and rhombohedral phases, depending on calcination temperatures. It is seen that optimization of calcination can lead to 100% yield of PZT phase.

Keywords Lead zirconate titanate; PZT powders; solid-state reaction

1. Introduction

There has been a great deal of interest in the preparation of single-phase lead zirconate titanate, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ or PZT, powders as well as in the sintering and piezoelectric properties of PZT-based ceramics [1]. The reaction sequence through which PZT is formed by solid-state reaction has been investigated by many workers but with varying approaches [2–4]. Mori et al. [2] were the first to study the mechanisms of a two-step reaction, initiated by the constituent oxides reacting to form a solid solution of lead titanate ($PbTiO_3$) and zirconium oxide (ZrO_2), which later homogenized to form the PZT phase. On the other hand, zirconium titanate-based compositions were also proposed as alternative key precursor for a two-step reaction sequence by other workers [3, 4]. The essentially pyrochlore-free PZT powders obtained could be attributed to their high reactivity with PbO. However, high firing temperatures ($>1200^\circ$C) are required for the formation of mixed-oxide derived zirconium titanate-based powders [4, 5]. Moreover, the preparation of PZT using $PbZrO_3$ precursor, to date, has not been as extensive as that of PZT using $PbTiO_3$ or zirconium titanate-based precursors. Thus, the purpose of this study was to synthesize and investigate the PZT powders prepared by a two-stage solid-state reaction with lead zirconate ($PbZrO_3$) as a key precursor.

Received September 3, 2006; accepted September 21, 2006.
*Corresponding author. E-mail: RattikornYimnirun@yahoo.com

Downloaded By: [2007 Chiang Mai University] At: 09:30 30 November 2007

2. Experimental Procedure

The modified mixed oxide method was developed for preparation of $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ powders, analogous to the synthesis of other perovskite powders [5]. Starting precursors were PbO, ZrO_2 and TiO_2(Fluka, > 99% purity). These three oxide powders exhibited an average particle size in the range of 5.0 to 10.0 μm. First, an intermediate phase of lead zirconate, $PbZrO_3$, was separately prepared by the solid-state reaction method previously reported [6]. In the second stage, TiO_2 and excess PbO were reacted with $PbZrO_3$ to give the final product of PZT:

$$PbO(s) + ZrO_2(s) => PbZrO_3(s) \quad (1)$$

$$0.5PbZrO_3(s) + 0.5PbO(s) + 0.5TiO_2(s) => Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3(s) \quad (2)$$

Instead of employing a ball-milling procedure [2], a McCrone vibro-milling was used. In order to improve the reactivity of the constituents, the milling process was carried out for 1 h (instead of 30 min[4]) with corundum media in isopropanal. After drying at 120 °C, various firing temperatures (inside a closed alumina crucible) were applied in order to investigate the formation of PZT phase in each calcined powders. The reactions of the uncalcined powders taking place during heat treatment were investigated by a combination of thermogravimetric and differential thermal analysis techniques (TG-DTA, Shimadzu) using a heating rate of 10°C/min in air. Calcined powders were subsequently examined by room temperature X-ray diffraction (XRD; Siemens-D500 diffractometer) using CuK_α radiation to identify the phases formed and optimum calcination temperature for the manufacture

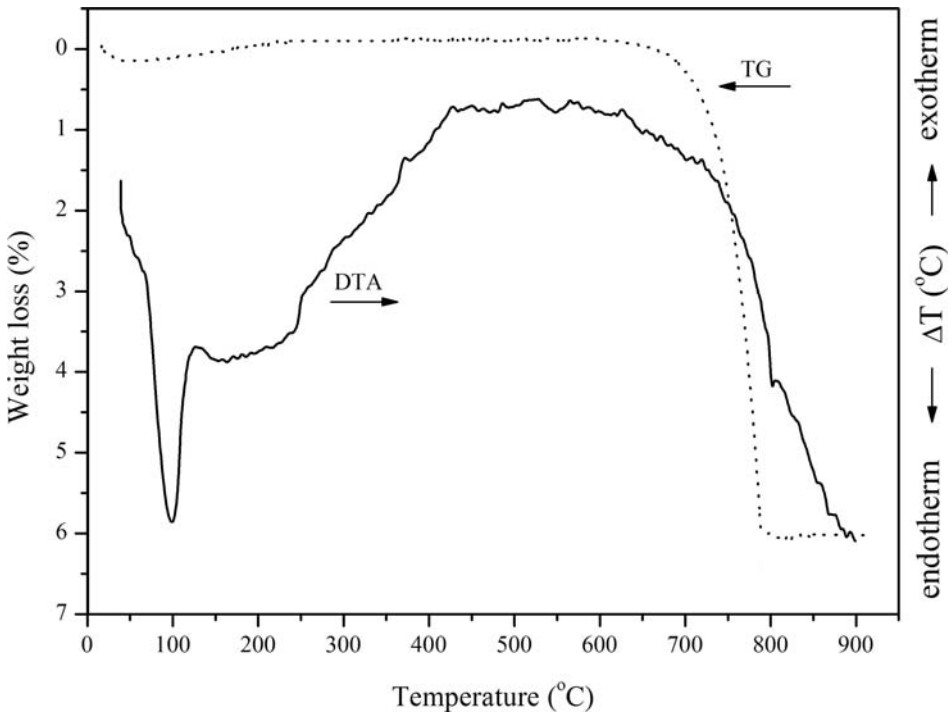


Figure 1. TG-DTA curves for the mixture of $PbZrO_3$-PbO-TiO_2 powders.

Downloaded By: [2007 Chiang Mai University] At: 09:30 30 November 2007

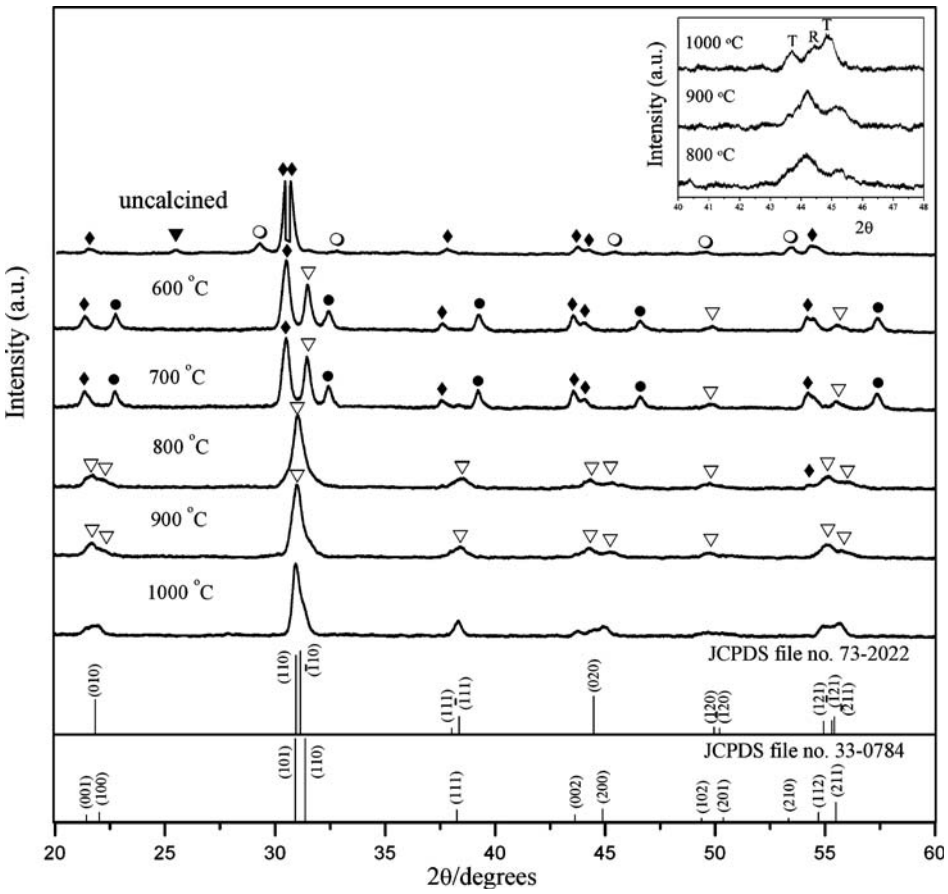


Figure 2. XRD patterns of PZT powders calcined at various conditions for 1 h (inset: enlarged XRD peaks for the tetragonal (T) and rhombohedral (R) phases as a function of calcination temperatures).

of PZT powders. Powder morphologies were directly imaged using scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-840A).

3. Results and Discussion

As shown in Fig. 1, in the temperature range from room temperature to $\sim 150^{\circ}$C, the sample shows both exothermic and endothermic peaks in the DTA curve, consistent with a drop in weight loss over the same temperature range. This observation can be attributed to the decomposition of the organic species from the milling process [4], in agreement with other works[5,6]. Increasing the temperature up to $\sim 900^{\circ}$C, the solid-state reaction occurred between $PbZrO_3$ and TiO_2. The broad exotherm from 300 to 750°C in the DTA curve represents that reaction, which is not associated with a weight loss. This may correspond to a phase transformation or to reaction between solids in this temperature range not involved with any weight change [7]. Finally, a significant drop in weight loss is also observed above 650°C associated with the DTA peaks at the same temperature range. This may be attributed to full crystallization of PZT phase together with the PbO volatilization commonly found

Downloaded By: [2007 Chiang Mai University] At: 09:30 30 November 2007

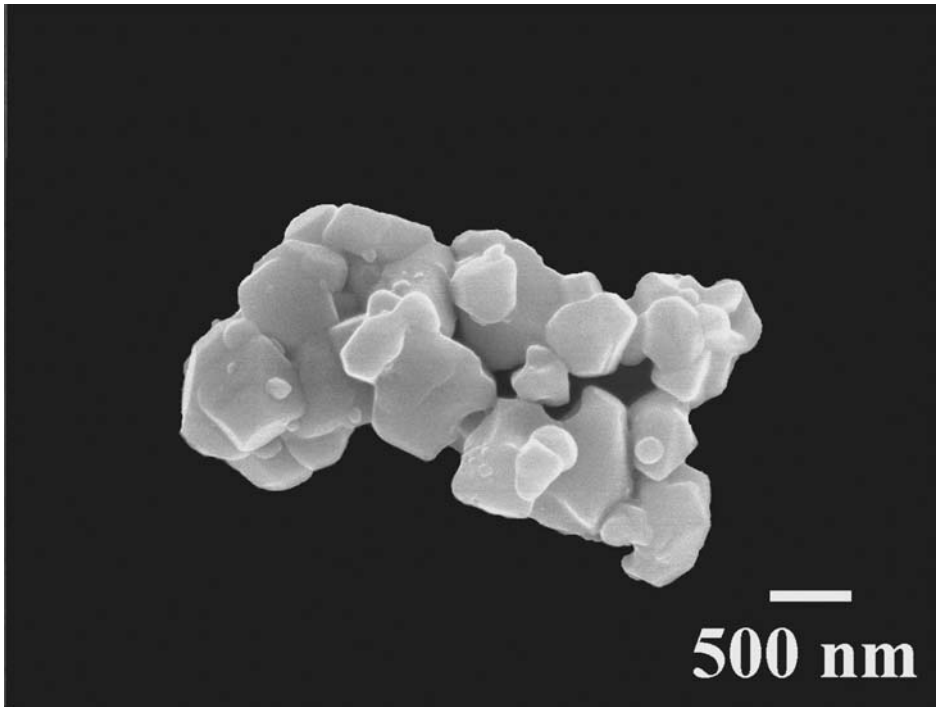


Figure 3. SEM micrograph of the PZT powders calcined at 900°C for 1 h with heating/cooling rates of 30°C/min.

in the lead-based perovskites [5, 6]. These data and literature [4] were used to assign the range of calcination temperatures for XRD investigation.

To further study the phase development with increasing calcination temperature, the powders were calcined for 1 h with heating/cooling rates of 10°C/min at various temperatures followed by phase analysis using XRD. As shown in Fig. 2, for the uncalcined powder, only X-ray peaks of precursors $PbZrO_3$ (♦), PbO (○) and TiO_2 (▼), which could be matched with JCPDS file numbers 77-1971, 35-0739 and 21-1272, respectively, are present, indicating that no reaction had yet been triggered during the milling process. It is seen that PZT crystallites (∇) were already found in the powders at a calcination temperature as low as 600°C, accompanying with $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$ as separated phases. This observation agrees well with those derived from the TG-DTA results. The occurrence of $PbTiO_3$ in this work can be attributed to the result of formation between PbO and TiO_2 precursors during firing process as proposed by Matsua and Sasaki [8].

As the temperature increased to 800°C, the intensity of the PZT peaks was further enhanced and became the predominant phase. The optimum calcination temperature for the formation of a high purity PZT phase was found to be about 900°C, i.e. slightly higher than the exothermic temperature in Fig. 1. In general, the strongest reflections apparent in the majority of the XRD patterns indicate the formation of two PZT phases. These can be matched with JCPDS file number 73-2022 and 33-0748 for the rhombohedral $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$ and tetragonal $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (Fig. 2), respectively. As is well known, the variation in composition may lead to a diffuse morphotropic phase boundary (MPB) between the tetragonal and rhombohedral PZT phases [1]. The most obvious difference between the patterns for

Downloaded By: [2007 Chiang Mai University] At: 09:30 30 November 2007

tetragonal and rhombohedral PZT phases concerns the presence of a splitting of (002)/(200) peak at 2θ about 43°–46° for the former phase (inset shown in Fig. 2). It is seen that the rhombohedral PZT phase is always present in the product. This study also shows that minor amount of the intermediate phases of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$ tends to coexist along with the PZT phase, agreed with earlier work [9]. Upon calcination at 900°C with heating/cooling rates of 10 or 30°C/min, the phases of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$ have been found to completely disappear, and crystalline PZT of both tetragonal and rhombohedral is the only detectable phase in the powder. The finding condition is close to that of Fernandes et al. [10] (900°C for 1 h with heating/cooling rates of 5°C/min) but with significantly faster heating/cooling rates. By increasing temperature up to 1000°C, the yield of the tetragonal PZT phase seems to increase.

The experimental work carried out here suggests that the optimal calcination condition for single-phase PZT (with impurities undetected by XRD technique) is 900°C for 1 h, with heating/cooling rates of 30°C/min. The morphology of these PZT powders was also examined as illustrated in Fig. 3. In general, the particles are basically irregular in shape with substantial agglomerations. This observation is also similar to that of PZT powders synthesized by previous researchers [4, 10] but with smaller particle sizes of about 74-725 nm (estimated from SEM micrographs).

4. Conclusions

Perovskite phase of PZT powders may be produced by employing a two-stage solid stage reaction process using $PbZrO_3$ as precursor. Evidence has been obtained for a pure PZT phase after calcined at 900°C for 1 h with heating/cooling rates of 30°C/min.

Acknowledgments

This work was supported by the nanoscience and nanotechnology center, Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), Thailand Toray Science Foundation, the Faculty of Science and the Graduate School, Chiang Mai University.

References

1. A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics (Wiley, Chichester, 2003).
2. S. Mori, H. Mitsuda, K. Date, H. Hioki, and T. Miyazawa, *Natl. Tech. Rept.* **10**, 32 (1964).
3. O. Babuhskin, T. Lindback, J. C. Lue, and J. Y. M. Leblais, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16**, 1293 (1996).
4. R. Tipakontitikul and S. Ananta, *Mater. Lett.* **58**, 449 (2004).
5. S. Ananta and N. W. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 155 (1999).
6. W. Chaisan, O. Khamman, R. Yimnirun and S. Ananta, *J. Mater. Sci.* (2006) in press.
7. R. N. Das, A. Pathak, S. K. Saha, S. Sannigrahi, and P. Pramanik, *Mat. Res. Bull.* **36**, 1539 (2001).
8. Y. Matsuo and H. Sasaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 289 (1965).
9. N. Chakrabarti and H. S. Maiti, *Mater. Lett.* **30**, 169 (1997).
10. J. C. Fernandes, D. A. Hall, M. R. Cockburn and G. N. Greaves, *Nucl. Instrum. Meth.* B **97**, 137 (1995).

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Ceramics International 34 (2008) 813–817
CERAMICS INTERNATIONAL
www.elsevier.com/locate/ceramint

Potential of vibro-milling technique for preparation of electroceramic nanopowders

R. Wongmaneerung, W. Chaisan, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta *

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

Available online 3 October 2007

Abstract

The potential of the vibro-milling technique as a simple method to obtain usable quantities of single-phase electroceramic powders with nanosized particles was examined. A detailed study considering the role of both milling time and firing condition on phase formation and particle size of the final product was performed. The calcination temperature for the formation of the desired phase was lower when longer milling times have been applied. More importantly, by employing an appropriate choice of the milling time and calcination condition, high purity electroceramic nanopowders have been successfully prepared with a simple solid-state reaction method.
© 2007 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Powders: solid-state reaction; A. Milling; D. Perovskite

1. Introduction

Recently, it has been reported that many nanoparticles can be successfully synthesized by using several mechanical milling method [1–3]. From the point of view of energy efficiency, the vibro-mill (or vibratory mill or vibro-energy mill, which is a machine for vibrating vessel filled with grinding media at amplitudes up to a approximately 5 cm) seems to be more attractive than the ball mill [1]. Relative to ball-milling, vibro-milling produces finer particles and a narrower size distribution at a faster rate [1–3]. This implies that mills, especially, fine grinders such as the vibro-mill are recognized as a tool for producing nanopowders, and the milling time is a key operation for such materials processing, as well as for the nanopowder preparation. Moreover, the advantage of using a solid-state reaction method via mechanical milling for preparation of nanopowders lies in its ability to produce mass quantities of powder in the solid state, using simple equipment and low cost starting precursors. Although some research has been done into the preparation of electroceramic powders via a vibro-milling technique [1–3], to our knowledge a detailed study considering the role of both milling times and firing conditions on the preparation of electroceramic nanopowders has not yet been widely reported. In the present study, we have demonstrated the potential of a rapid vibro-milling technique in the production of several important electroceramic nanopowders such as $PbZrO_3$ or PZ, $PbTiO_3$ or PT and $BaTiO_3$ or BT.

2. Experimental procedure

The raw materials used were commercially available lead oxide, zirconium oxide, titanium oxide and barium carbonate (Fluka, >99% purity). These oxide powders exhibited an average particle size in the range of 3.0–5.0 μm. $PbZrO_3$, $PbTiO_3$ and $BaTiO_3$ powders were synthesized by the solid-state reaction of these raw materials. A vibratory laboratory mill (McCrone Micronizing Mill) powered by a 1/30 HP motor was employed for preparing the stoichiometric powders [2]. The grinding vessel consists of a 125 ml capacity polypropylene jar fitted with a screw-capped, gasketless, polythene closure. The jar is packed with an ordered array of identical, cylindrical, grinding media of polycrystalline corundum. A total of 48 milling media cylindrical with a powder weight of 20 g was kept constant in each batch. The milling operation was carried out in isopropanol, inert to the polypropylene jar. Various milling times ranging from 0.5 to 35 h were selected in order to investigate the phase formation characteristics of all desired powders and to obtain the smallest particle size. After drying at

* Corresponding author. Tel.: +66 53 943367; fax: +66 53 943445.
E-mail address: suponananta@yahoo.com (S. Ananta).

0272-8842/$34.00 © 2007 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ceramint.2007.09.090

120 °C for 2 h, various calcination conditions, i.e. temperatures ranging from 500 to 1200 °C, dwell times ranging from 1 to 6 h and heating/cooling rates ranging from 10 to 30 °C/min, were applied (the powders were calcined inside a closed alumina crucible) in order to investigate the formation of the desired phases.

All powders were examined by room temperature X-ray diffraction (XRD; Siemens-D500 diffractometer) using Ni-filtered CuK_α radiation, to identify the phases formed and the firing conditions for the production of single-phase powders. The average crystallite size is also estimated from XRD patterns [4]. The particle size distributions of the powders were determined by a laser diffraction technique (DIAS 1640 laser diffraction spectrometer) with the particle sizes and morphologies of the powders observed by scanning electron microscopy (JEOL JSM-840A SEM).

3. Results and discussion

XRD patterns of the calcined $PbZrO_3$ powders after different combination of milling time and calcination condition are given in Fig. 1. For the uncalcined powder subjected to 15 h of vibro-milling, only X-ray peaks of the precursors PbO (●) and ZrO_2 (○) are present, indicating that no reaction was yet triggered during the vibro-milling process. However, after calcination at 800 °C, for 1 h, it is seen that the perovskite $PbZrO_3$ becomes the predominant phase indicating that the reaction has occurred to a considerable extent. It should be noted that when the dwell time of the calcination at 800 °C was extended up to 2 h, then a single phase of perovskite PZ (yield of 100% within the limitations of the XRD technique) was obtained. This was apparently a consequence of the enhancement in crystallinity of the perovskite phase with increasing degree of mixing and dwell time, in good agreement with other works [2–3]. In general, the strongest reflections apparent in the majority of these XRD patterns indicate the formation of the lead zirconate, $PbZrO_3$ (JCPDS file number 35-0739) [5], consistent with other works [6,7]. For 15 h of milling, the optimum calcination condition for the formation of a high purity $PbZrO_3$ phase was found to be about 800 °C for 2 h with heating/cooling rates of 30 °C/min.

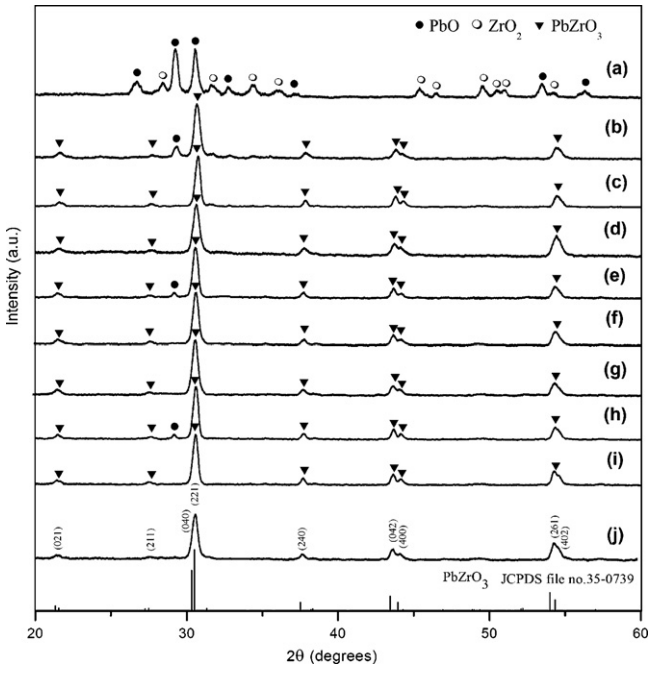


Fig. 1. XRD patterns of PZ powders milled for 15 h (a) uncalcined, and calcined at 800 °C for (b) 1 h and (c) 2 h with heating/cooling rates of 10 °C/min and (d) 30 °C/min; milled for 25 h and calcined at (e) 750 °C for 5 h (f) 800 °C for 1 h with heating/cooling rates of 10 °C/min and (g) 30 °C/min; and milled for 35 h and calcined at 750 °C for (h) 3 h and (i) 4 h with heating/cooling rates of 10 °C/min and (j) 30 °C/min.

To further study the phase development with increasing milling times, an attempt was also made to calcine mixed powders milled at 25 and 35 h under various conditions as shown in Fig. 1(e–j). In this connection, it is seen that by varying the calcination condition, the minimum firing temperature for the single-phase formation of each milling batch is gradually decreased with increasing milling time. The main reason for this behavior is that a complete solid-state reaction probably takes place more easily when the particle size is milled down by accelerating an atomic diffusion mechanism to meet the suitable level of homogeneity. It is thought that reducing the particle size significantly reduces the heat diffusion limitations. It is therefore believed that the solid-state reaction to form perovskite PZ phase occurs at lower temperatures on decreasing the particle size of the oxide powders.

In the work reported here, evidence for the presence of the minor phase of PbO which coexists with the parent phase of $PbZrO_3$ is found after calcination at temperature 750–800 °C, in agreement with literature [8]. This second phase has an orthorhombic structure with cell parameters $a = 589.3$ pm, $b = 549.0$ pm and $c = 475.2$ pm (JCPDS file number 77-1971) [9]. This observation could be attributed mainly to the poor reactivity of the lead and zirconium species [8] and also the limited mixing capability of the mechanical method [2,3]. A noticeable difference is noted when employing milling times longer than 15 h (Fig. 1(e–j)), since an essentially monophasic $PbZrO_3$ of the perovskite structure was obtained at 800 °C for 1 h (or 750 °C for 4 h) for the milling time of 25 h (or 35 h). This was apparently a consequence of enhancement in the crystallinity of the perovskite phase with increasing degree of mixing and dwell time, in good agreement with other work [2,3].

After establishing the optimum combination between vibro-milling time and calcination condition, a similar investigation was also undertaken on the preparation of $PbTiO_3$ and $BaTiO_3$ powders as shown in Figs. 3 and 4, respectively. It should be noted that no evidences for the introduction of impurities due to wear debris from the selected milling process was observed in all calcined powders, indicating the effectiveness of the vibro-milling technique for the production of high purity nanopowders. As expected, there is evidence that, even for a wide range of calcination conditions, the single phase of all the selected electroceramic powders cannot easily be produced, in agreement with literature [1–3]. This could be attributed mainly to

Table 1
Effect of milling time on the variation of particle size of perovskite powders calcined at their optimum conditions with heating/cooling rates of 30 °C/min and measured by different techniques

Powders	Milling time (h)	Calcination condition (°C/h)	XRD	SEM		Laser scattering	
			A (nm)	*D* (nm)	*P* (nm)	*D* (nm)	*P* (nm)
PZ	15	800/2	60.41	280	53–692	700	35–2000
	25	800/1	35.11	223	31–400	170	35–750
	35	750/4	27.50	121	31–228	1570	10–6000
PT	5	600/1	22.50	101	67–135	690	290–1140
	15	600/1	22.00	78	43–114	4640	1640–7790
	25	600/1	21.50	63	17–109	180	70–310
BT	0.5	1300/2	38.32	610	250–1400	1000	400–1500
	25	1200/2	31.60	390	250–700	400	60–700
	30	1200/2	31.56	250	100–400	600	120–1000

A: crystallite size; *D*: average particle size; *P*: particle size distribution or range.

the poor reactivity of starting species [2,3] and also to the limited mixing capability of the mechanical method [1–3].

The variation of calculated crystallite size of all the single-phase perovskite powders milled for different times and calcined at their optimum conditions is given in Table 1. In general, it is seen that the crystallite size of all powders decreases with increasing milling times. These observations indicate that the particle size affects the evolution of crystallinity of the phase formed by prolonged milling treatment. Moreover, it has been observed that with increasing milling time, all diffraction lines broaden, as shown in Figs. 2(a), 3(a) and 4(a), which is an indication of a continuous decrease in particle size and of the introduction of lattice strain [4].

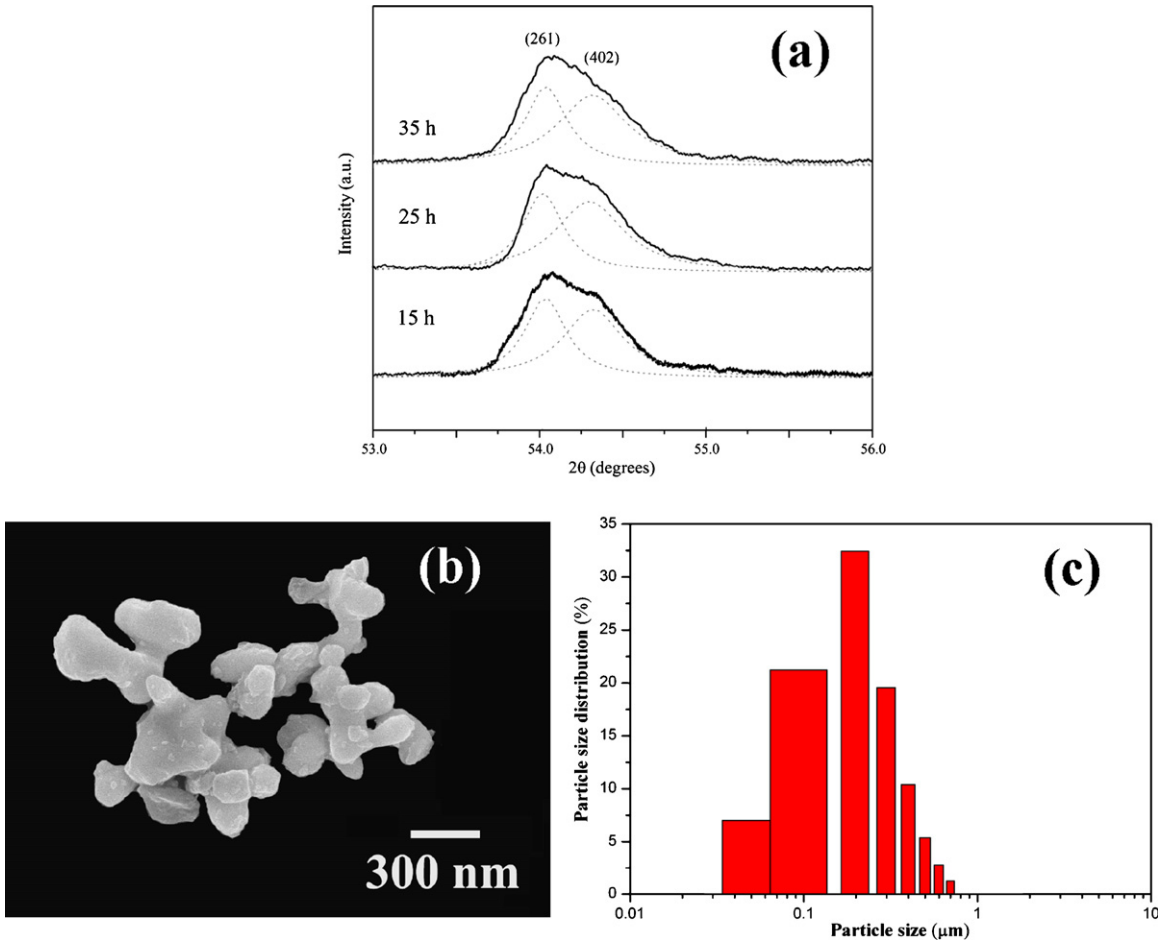


Fig. 2. (a) Enlarged zone of XRD patterns showing peaks broadening as a function of milling times of PZ powders, (b) SEM micrograph and (c) particle size distribution of PZ powders milled for 25 h and calcined at 800 °C for 1 h with heating/cooling rates of 30 °C/min.

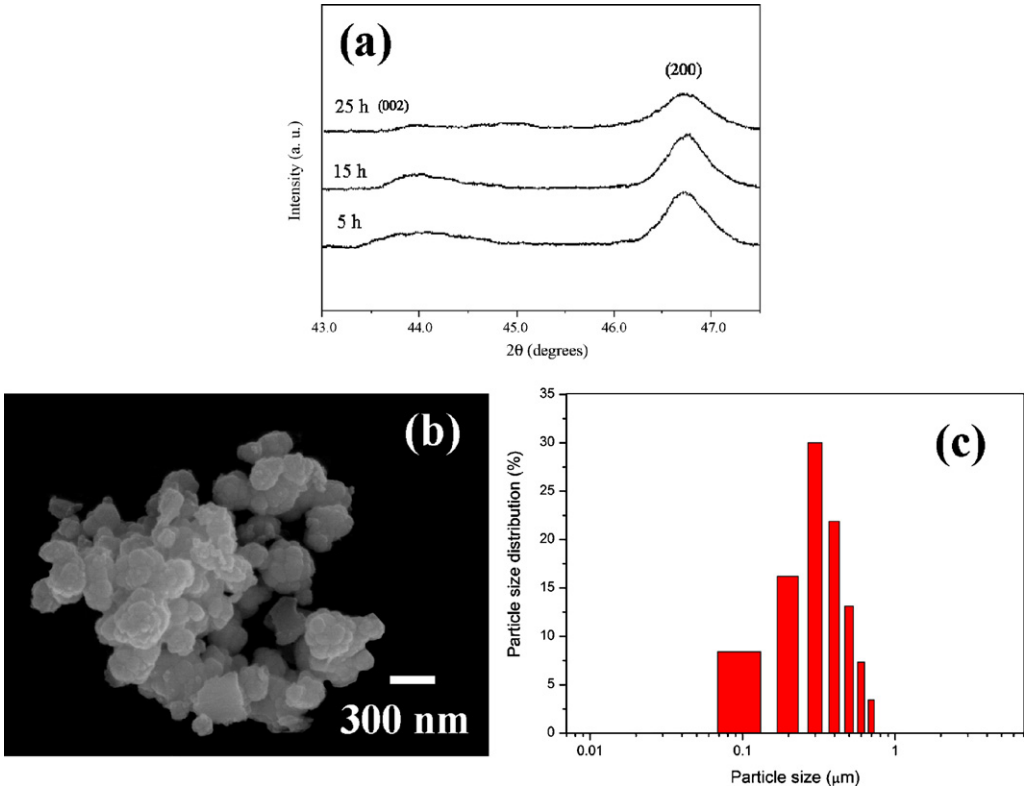


Fig. 3. (a) Enlarged zone of XRD patterns showing peaks broadening as a function of milling times of PT powders, (b) SEM micrograph and (c) particle size distribution of PT powders milled for 25 h and calcined at 600 °C for 1 h with heating/cooling rates of 30 °C/min.

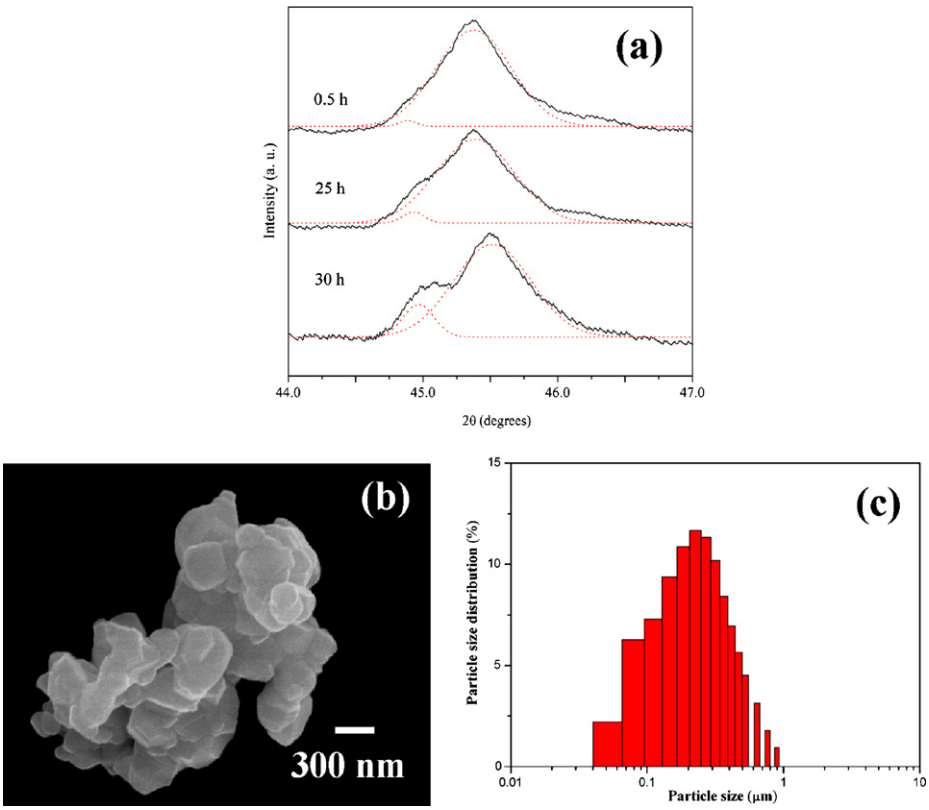


Fig. 4. (a) Enlarged zone of XRD patterns showing peaks broadening as a function of milling times of BT powders, (b) SEM micrograph and (c) particle size distribution of BT powders milled for 25 h and calcined at 1200 °C for 2 h with heating/cooling rates of 30 °C/min.

A combination of SEM and laser diffraction techniques was also employed for the morphology and particle size distribution measurement, as some examples shown in Figs. 2(b and c), 3(b and c) and 4(b and c). In general, all powders are agglomerated and basically irregular in shape, with a substantial variation in particle size, particularly in powders subjected to high firing temperatures (Fig. 4(b)). The powders consist of primary particles in the nanometers size range. It is also of interest to point out that degree of agglomeration tends to increase with milling time and calcination temperatures (Fig. 4(b and c)), in good agreement with other works [1–3]. This observation may be attributed to the occurrence of hard agglomeration with strong inter-particle bond within each aggregates resulting from firing process. The experimental work carried out here suggests that mass production of single-phase PZ, PT and BT nanopowders with the smallest particle size ∼31 nm, 17 nm and 100 nm, respectively (estimated from SEM micrographs), can be achieved by employing a combination of suitable vibro-milling time and calcination condition. Moreover, the employed heating/cooling rates for all selected powders observed in this work are faster than for those reported earlier [10–12].

4. Conclusions

Using commercially available oxide powders as the starting materials, it has been demonstrated that a rapid vibro-milling technique has considerable potential for the low cost, large-scale production of several high purity electroceramic nanopowders.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), the Thailand Toray Science Foundation (TTSF), the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA and the Faculty of Science, Chiang Mai University.

References

[1] R. Wongmaneerung, T. Sarakonsri, R. Yimnirun, S. Ananta, Effects of milling method and calcination condition on phase and morphology characteristics of $Mg_4Nb_2O_9$ powders, Mater. Sci. Eng. B 130 (2006) 246–253.
[2] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun, S. Ananta, Effect of vibro-milling time on phase formation and particle size of lead titanate nanopowders, Mater. Lett. 60 (2006) 1447–1452.
[3] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun, S. Ananta, Effect of milling time and calcination condition on phase formation and particle size of lead titanate nanopowders prepared by vibro-milling, Mater. Lett. 60 (2006) 2666–2671.
[4] H. Klug, L. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, second ed., Wiley, New York, 1974.
[5] JCPDS-ICDD Card no. 35-0739, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2000.
[6] S.D. Pradhan, S.D. Sathaye, K.R. Patil, A. Mitra, Low temperature synthesis of stoichiometric lead zirconate by coprecipitation in non-aqueous medium, Mater. Lett. 48 (2001) 351–355.
[7] E.E. Oren, E. Taspinar, A.C. Tas, Preparation of lead zirconate by homogeneous precipitation and calcination, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 2714.
[8] W. Chaisan, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta, Effects of calcination condition on phase and morphology evolution of lead zirconate powders synthesized by solid-state reaction, J. Mater. Sci. 42 (2007) 4624–4629.
[9] JCPDS-ICDD Card no. 77-1971, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2000.
[10] A. Revesz, T. Ungar, A. Borbely, J. Lendvai, Dislocations and grain size in ball-milled iron powder, Nanostruct. Mater. 7 (1996) 779–788.
[11] A. Udomporn, S. Ananta, Effect of calcination condition on phase formation and particle size of lead titanate powders synthesized by the solid-state reaction, Mater. Lett. 58 (2004) 1154–1159.
[12] W. Chaisan, S. Ananta, T. Tunkasiri, Synthesis of barium titanate–lead zirconate titanate solid solutions by a modified mixed oxide synthetic route, Curr. Appl. Phys. 4 (2004) 182–185.

ELSEVIER

Journal of Alloys and Compounds 456 (2008) 492–497

Journal of ALLOYS AND COMPOUNDS

www.elsevier.com/locate/jallcom

Preparation of perovskite nanopowders by vibro-milling technique

Orawan Khamman, Rewadee Wongmaneerung, Wanwilai Chaisan, Rattikorn Yimnirun, Supon Ananta *

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

Received 24 December 2006; received in revised form 27 January 2007; accepted 20 February 2007
Available online 23 February 2007

Abstract

The potential of the vibro-milling technique as a simple method to obtain usable quantities of single-phase perovskite powders with nanosized particles was examined. A detailed study considering the role of both milling time and firing condition on phase formation and particle size of the final product was performed. Powder samples were mainly characterized using XRD, SEM and laser diffraction techniques. The calcination temperature for the formation of the desired phase was lower when longer milling times applied. More importantly, by employing an appropriate choice of the milling time and calcination condition, high purity perovskite nanopowders have been successfully prepared with a simple solid-state reaction method.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Powders; Solid-state reaction; Milling; Perovskite

1. Introduction

Electroceramic materials with perovskite structure, such as $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, etc. have attracted interest for several decades, with tremendous applications including multilayer ceramic capacitors, transducers, sensors and actuators [1–3]. The major challenge in manufacturing these materials is in the processing of the materials with reliable and reproducible properties [3,4].

Recently, the studies of nanoparticles are also very attractive field [5,6]. The evolution of a method to produce nanopowders of precise stoichiometry and desired properties is complex, depending on a number of variables, such as starting materials, processing history, temperature, etc. It is known that electroceramic nanopowders with very good mixing on an atomic scale have normally been synthesized by a number of processing techniques, such as sol–gel [7], co-precipitation [8] and hydrothermal [9]. All of these techniques are aimed at reducing temperature of preparation of the compound even though they are more involved and complicated than the mixed oxide route. Generally, the mixed oxide method involves the heating of a mixture of oxide constituents at high temperature for long times and has been employed intensively in the last decade [10–12]. The optimization of calcination conditions used in the mixed oxide process, however, has not received much detailed attention, and the effects of applied dwell time and heating/cooling rates have not been studied extensively.

More recently, it has been reported that many nanoparticles can be successfully synthesized by using several mechanical milling method [6,12–14]. From the point of view of energy efficiency, the vibro-mill (or vibratory mill or vibro-energy mill which is a machine for vibrating vessel filled with grinding media at amplitudes up to a approximately 5 cm) seems to be more attractive than the ball mill [12]. Relative to ball-milling, vibro-milling produces finer particles and a narrower size distribution at a faster rate [12–14]. This implies that mills, especially, fine grinders like a vibro-mill are recognized as a tool for producing nanopowders, and the milling time is a key operation for such materials processing as well as the nanopowder preparation. Moreover, the advantage of using a solid-state reaction method via mechanical milling for preparation of nanopowders lies in its ability to produce mass quantities of powder in the solid-state using simple equipment and low cost starting precursors. Although some research has been done in the

* Corresponding author.
E-mail address: suponananta@yahoo.com (S. Ananta).

0925-8388/$ – see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jallcom.2007.02.109