



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาและปรับปรุงวัสดุผสมที่มีซีเมนต์เป็นฐานกับเซรามิก
เพียโซอิเล็กทริกโดยมีการเติมพอลิเมอร์เพียโซอิเล็กทริกเพื่อการนำไปประยุกต์ใช้
ในการตรวจสอบโครงสร้าง

(Development and Improvement of Cement based- Piezoelectric Ceramic
Composite with Piezoelectric Polymer Addition for Use in Structural
Health Monitoring Applications)

โดย อ.ดร.นิตยา ใจทนาง และคณะ

มิถุนายน 2557

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาและปรับปรุงวัสดุผสมที่มีซีเมนต์เป็นฐานกับเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกโดยการเติมพอลิเมอร์เพียโซอิเล็กทริกเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจสอบโครงสร้าง

(Development and Improvement of Cement based- Piezoelectric Ceramic Composite with Piezoelectric Polymer Addition for Use in Structural Health Monitoring Applications)

ผู้วิจัย

อ.ดร.นิตยา ใจทอง

สังกัด

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และมหาวิทยาลัยแม่โจ้

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา(สกอ.)ร่วมกับสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย(สกว.) และมหาวิทยาลัยแม่โจ้ (สัญญาเลขที่ MRG5580050)

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อานนท์ ชัยพานิช ที่ได้ให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่มีประโยชน์ต่างๆทำให้งานวิจัยในครั้งนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณ Prof. Qingrui Yin และ Prof. Huarong Zeng จาก State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences at Shanghai, ประเทศจีน ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้กล้องจุลทรรศน์สัญญาณเพียโซอิเล็กทริก

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ที่ได้เอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมือทดสอบตลอดการดำเนินงานวิจัย

ผู้วิจัย

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวัสดุผสมฉลาดแบบใหม่สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวตรวจจับ (sensor) และ ตัวขับเคลื่อน (actuator) ในงานด้านวิศวกรรมโยธา ในขั้นตอนแรกได้ทำการผลิตเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ คือ เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) โดยมีนิเกิลออกไซด์(NiO) เป็นตัวเติม (PZT-xNiO เมื่อ $x = 0.02-0.10$) และเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบตไทเทเนต (PMNT, 0.67PMN-0.33PT) จากการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกพบว่า มีค่า 298 pC/N และ 527 pC/N ตามลำดับ ขั้นตอนที่สองได้ทำการผสมเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบตไทเทเนต (PMNT) และ ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ (PC) ในระบบเชื่อมโยงแบบ 0-3 ที่อัตราส่วนร้อยละ 50 โดยปริมาตรของ PMNT โดยมีพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) เป็นตัวเติมในอัตราส่วนร้อยละ 1-10 โดยปริมาตรของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ และทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสม PC-PMNT-PVDF ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบใช้สัญญาณเพียโซอิเล็กทริก (PFM) และตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุผสม

ผลการทดลองการเติมเฟสที่สามลงไปวัสดุผสม PC-PMNT พบว่า PVDF ช่วยเพิ่มค่าโพลาไรเซชันคงค้าง (P_r) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกให้สูงขึ้นที่อัตราส่วน ร้อยละ 2 โดยปริมาตรของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ ในขณะที่ค่าการสูญเสียเชิงไดอิเล็กทริกจะลดลงตามปริมาณของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ที่เพิ่มขึ้น จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคพบว่าพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ยังช่วยแก้ปัญหาการร้าวของวัสดุผสมระบบนี้ โดยจะช่วยให้การเชื่อมต่อภายในเนื้อวัสดุผสมด้วยการหลอมและเข้าไปแทรกในรอยต่อระหว่างเฟสของซีเมนต์และเฟสเซรามิก ดังนั้น จากผลการทดลองในส่วนนี้การใช้พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์เป็นเฟสที่สามซึ่งเป็นฉนวนนั้นจะช่วยลดการสูญเสียพลังงานและลดการร้าวในรอยต่อระหว่างเฟส อีกทั้งยังช่วยให้สมบัติไฟฟ้าของวัสดุผสมผสมดีขึ้นนั่นคือวัสดุผสมใหม่ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้เหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาและประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับ (sensor) ได้

คำหลัก: เลดแมกนีเซียมไนโอเบตไทเทเนต, ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์, พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์, วัสดุผสม

Abstract

This research project aims to study new smart composites for the sensing and actuation applications in civil engineering. Firstly, piezoelectric ceramic materials include Pb-based compounds, lead zirconate titanate with nickel oxide addition (PZT-xNiO when $x = 0.02-0.10$) and lead magnesium niobate titanate (PMNT, 0.67PMN-0.33PT) were fabricated. The results of piezoelectric coefficient value is 298 pC/N and 527 pC/N respectively. Secondly, lead magnesium niobate titanate (PMNT) and Portland cement (PC) composites of 0-3 were produced for 50%PMNT by volume content with polyvinylidene fluoride(PVDF) addition for 1-10%by volume. Microstructure of PC-PMNT-PVDF composites were investigated by using scanning electron microscope (SEM) and piezoresponse force microscope (PFM). The ferroelectric and dielectric properties were also investigated. The dielectric constant and instantaneous remnant polarization (P_{ir}) of PC-PMNT composite with the third phase (PVDF) addition was found maximum values at the composition of 2 volume % of PVDF while the dielectric loss was found to decrease due to the increase in insulative PVDF addition. Also, the PVDF addition in the composite can solve the problem relating to the porosity and show good connectivity by filling the pores at the interface region between the piezoelectric ceramic phase and the cement phase. Thus, the use of PVDF as a third phase and as an insulator can be seen to evidently reduce the loss and noticeably improve the electrical properties of the composites. Therefore, this novel composite is deemed suitable for sensor application.

Keywords: lead magnesium niobate titanate, Portland cement, polyvinylidene fluoride, composites

หน้าสรุปโครงการ
(Executive Summary)

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

วัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์เป็นวัสดุผสมที่กำลังได้รับความสนใจ ซึ่งวัสดุผสมแนวใหม่นี้มีความสำคัญอย่างมากในการพัฒนาความก้าวหน้าของโครงสร้างทางวิศวกรรมโยธาในการที่จะพัฒนาไปเป็นโครงสร้างฉลาด วัสดุผสมเชิงโครงสร้างแบบฉลาด คือ วัสดุเชิงโครงสร้างที่สามารถทำหน้าที่ได้หลากหลายในเวลาเดียวกัน อาทิเช่น การตรวจวัดความเครียด การลดการสั่นสะเทือนที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง และมีความสำคัญในแง่ของความสามารถในการลดและการควบคุมการสั่นสะเทือนในโครงสร้างได้ ซึ่งการพัฒนาอุปกรณ์ตรวจจับ (sensor) ในปัจจุบันได้ให้ความสนใจเกี่ยวกับการพัฒนาเทคนิคที่ใช้ตรวจวัดความเสียหายของโครงสร้าง และในงานวิจัยนี้ ได้มีความสนใจที่จะศึกษาการเตรียม และตรวจสอบ วัสดุผสมฉลาดแบบใหม่สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวตรวจจับ (sensor) ในงานด้านวิศวกรรมโยธา โดยจะเป็นการศึกษาถึงเทคนิคการเตรียมและสมบัติของวัสดุผสมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

แต่อย่างไรก็ตาม การจะเตรียมวัสดุผสมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่มีการเชื่อมต่อ แบบ 0-3 ให้มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีนั้นทำได้ยากเนื่องจากการทำให้เกิดข้อ (Poling) ของเซรามิกกลุ่มนี้นั้นทำได้ยาก ซึ่งเป็นผลมาจากการมีรูพรุนจำนวนมากในเนื้อของวัสดุผสม ดังนั้นจึงมีการนำเทคนิคใหม่ๆ มาช่วยเพื่อเพิ่มความสามารถในการทำข้อของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกนั้นก็คือการเติมเฟสของฉนวนหรือ สารกึ่งตัวนำลงไปเล็กน้อยในวัสดุผสมเพื่อให้เกิดเป็นเฟสที่สามขึ้นมา ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือก พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) มาเป็นเฟสที่สามร่วมกับ เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์เพื่อให้เกิดเป็นวัสดุผสมใหม่ขึ้นมาซึ่งจะเป็นการรวมกันของเฟส เซรามิก-ซีเมนต์-พอลิเมอร์

โครงการวิจัยนี้มีเป้าหมายที่จะทำการเตรียมเตรียมวัสดุผสมชนิดใหม่ระหว่างเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์โดยมีพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์เป็นตัวเติมและศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้า โดยได้ให้ความสนใจกับเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตกัวเป็นองค์ประกอบใน 2 ระบบ คือ เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) โดยมีนิกเกิลออกไซด์(NiO) เป็นตัวเติม (PZT-xNiO เมื่อ $x = 0.02-0.10$) และเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบตไทเทเนต (PMNT, 0.67PMN-0.33PT)

ในขั้นตอนแรกจะเริ่มจากการเตรียมเซรามิกระบบ PZT-xNiO (เมื่อ $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ ร้อยละโดยโมล) ผลการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-Ni แสดงให้เห็นว่าการเติม Ni ในปริมาณ $x \leq 0.02$ ร้อยละโดยโมลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกลดลงแต่จะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อ $x = 0.04$ ร้อยละโดยโมลที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส ซึ่งที่ $x = 0.04$ ยังให้ค่าความหนาแน่นและขนาดของโดเมนใหญ่ที่สุดด้วย เซรามิกอีกระบบหนึ่งคือ เลดแมกนีเซียมไนโอเบตไทเทเนตซึ่งเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เกิดจากการรวมกันระหว่างเลดแมกนีเซียมไนโอเบต(PMN) และเลดไทเทเนต (PT) ซึ่งได้ทำการเตรียมเซรามิก PMNT ด้วยวิธีโคลัมไบต์ (columbite) ในส่วนผสมที่ตำแหน่ง MPB (0.67PMN-0.33PT) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกซึ่งนิยมนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านทรานสดิวเซอร์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric transducers) ซึ่งผลการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกพบว่า มีค่าสูงถึง 527 pC/N ซึ่งสูงกว่าเซรามิกระบบ PZT-Ni ($x = 0.04$) ซึ่งมีค่า 298 pC/N

ขั้นตอนต่อไปจึงได้เลือกเซรามิคระบบ PMNT (67:33) มาผสมกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ในระบบการเชื่อมโยงแบบ 0-3 ที่อัตราส่วนร้อยละ 30, 50 และ 70 โดยปริมาตรของ PMNT ซึ่งผลการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติเพอร์โวลติค (ค่าโพลาริเซชันคงค้างและสนามไฟฟ้าลบล้าง) พบว่าจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PMNT ที่เพิ่มขึ้นและจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์สัญญาณเพียโซอิเล็กทริกพบว่ามีการเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมากโดยเฉพาะบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสซึ่งอาจเป็นสาเหตุทำให้ได้ค่าทางไฟฟ้าที่แย่งเนื่องจากเกิดการพังทลายของกระแสไฟฟ้า (breakdown) อีกทั้งเกิดการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อน (dissipation loss) อย่างไรก็ตามได้ทำการแก้ไขโดยเพิ่มเฟสที่สามซึ่งเป็นฉนวนลงไปคือ พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) ในอัตราส่วนร้อยละ 0, 1, 2, 5 และ 10 โดยปริมาตรของ PVDF ในวัสดุผสม PC-PMNT ในอัตราส่วนร้อยละ 50 โดยปริมาตรของ PMNT ผลการตรวจสอบการเติมเฟสที่สามลงไปวัสดุผสม PC-PMNT พบว่า PVDF ช่วยเพิ่มค่าโพลาริเซชันคงค้าง สนามไฟฟ้าลบล้างและค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ให้สูงขึ้นที่อัตราส่วน ร้อยละ 2 โดยปริมาตรของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ในขณะที่ค่าการสูญเสียเชิงไดอิเล็กทริกจะลดลงตามปริมาณของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ที่เพิ่มขึ้นจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคพบว่าพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ยังช่วยแก้ปัญหาการรุกรานของวัสดุผสมระบบนี้ โดยจะช่วยเพิ่มการเชื่อมต่อภายในเนื้อวัสดุผสมด้วยการหลอมและเข้าไปแทรกในรอยต่อระหว่างเฟสของซีเมนต์และเฟสเซรามิค ดังนั้น จากผลการทดลองในส่วนนี้การใช้พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์เป็นเฟสที่สามซึ่งเป็นฉนวนนั้นจะช่วยลดการสูญเสียพลังงานและลดการรุกรานในรอยต่อระหว่างเฟส อีกทั้งยังช่วยให้สมบัติไฟฟ้าของวัสดุผสมผสมดีขึ้นนั่นคือวัสดุผสมใหม่ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้เหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาและประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับ (sensor) ได้

เนื้อหางานวิจัย

1.1 บทนำ (Introduction)

วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric material) เป็นเซรามิกประเภทหนึ่งที่มีสมบัติพิเศษ กล่าวคือ เมื่อได้รับแรงกล (mechanical force) จะให้แรงดันไฟฟ้า (voltage) ที่เรียกว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก” (piezoelectric effect) ในทางกลับกันเมื่อวัสดุได้รับแรงดันไฟฟ้าจะทำให้มีการเปลี่ยนรูปร่าง (deformation) เกิดแรงกลซึ่งเรียกว่า “ปรากฏการณ์คอนเวอร์สเพียโซอิเล็กทริก” (converse piezoelectric effect) การเปลี่ยนไปมา ระหว่างพลังงานกล และพลังงานไฟฟ้า สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ สมบัติเพียโซอิเล็กทริก จะเกิดขึ้นในวัสดุที่มีสภาพขั้วทางไฟฟ้าเท่านั้น วัสดุเพียโซอิเล็กทริก มีทั้งที่พบในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ โดยวัสดุที่พบในธรรมชาติ ได้แก่ แร่ควอตซ์ , แร่ทัวร์มาลีน ส่วนวัสดุสังเคราะห์ได้แก่ เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead zirconia titanate) ซึ่งนิยมเรียกว่า “PZT” และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนต (Lead magnesium niobate-Lead titanate) ซึ่งนิยมเรียกว่า “PMN-PT” อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ที่ใช้ประโยชน์จากวัสดุเพียโซอิเล็กทริก มีหลายอย่างด้วยกันซึ่งจะขึ้นอยู่กับปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งในกรณีที่มีการป้อนแรงดันให้วัสดุทำให้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือเกิดแรงกลสามารถนำมาใช้เป็นทรานสดิวเซอร์ในอุปกรณ์ อัลตราโซนิก (Ultrasonic) ทางการแพทย์ เป็นต้น ในกรณีที่ให้แรงแก่วัสดุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าสามารถใช้เป็น อุปกรณ์จุดแก๊ส (gas ignitor) ใช้เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้า (generator) ใช้เป็นตัวตรวจจับความดัน (pressure sensor) เป็นต้น

วัสดุเพียโซอิเล็กทริก ประกอบไปด้วย เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก, พอลิเมอร์เพียโซอิเล็กทริก และวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งพอลิเมอร์เพียโซอิเล็กทริกที่มีความน่าสนใจมากชนิดหนึ่ง คือ พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF หรือ PVF₂) ซึ่งมีอยู่ด้วยกันหลายเฟส ได้แก่ แอลฟา บีตา และแกมมาซึ่งมีความแตกต่างกันลักษณะการเชื่อมต่อของสายโซ่ พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ สามารถแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและเพียโรอิเล็กทริกได้เมื่อผ่านการทำขั้วไฟฟ้า จากคุณสมบัตินี้ทำให้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ตรวจจับ (sensor) ได้

วัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์เป็นวัสดุผสมแนวใหม่ที่กำลังได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง ซึ่งวัสดุผสมแนวใหม่นี้มีความสำคัญอย่างยิ่งในการพัฒนาความก้าวหน้าของโครงสร้างทางวิศวกรรมโยธาใน การที่จะพัฒนาไปเป็นวัสดุผสมเชิงโครงสร้างแบบฉลาด กล่าวคือ วัสดุเชิงโครงสร้างที่สามารถทำหน้าที่ได้หลากหลายในเวลาเดียวกัน อาทิเช่น การตรวจวัดความเครียด การลดการสั่นสะเทือนที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง และ มีความสำคัญในแง่ของความสามารถในการลดและการควบคุมการสั่นสะเทือนในโครงสร้างได้ ซึ่ง สมบัติเพียโซอิเล็กทริกเป็นสมบัติเฉพาะของสาร นั่นคือ สารสามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าที่ได้รับไปเป็น พลังงานกล ในทางกลับกัน ยังสามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อีกด้วย

อย่างไรก็ตามวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์ยังคงมีปัญหาในเรื่องของการทำให้เกิดขั้วทางไฟฟ้าเนื่องจากตัวปูนซีเมนต์ถือเป็นวัสดุที่มีความพรุนเมื่อนำมาผสมกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะส่งผลทำให้มีรูพรุนจำนวนมากในเนื้อของวัสดุผสม ซึ่งเป็นสาเหตุใหญ่ ที่ทำให้การเกิดขั้วของวัสดุผสมเกิดขึ้นได้ยากและยังส่งผลให้ได้สมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ต่ำอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการนำเทคนิคใหม่ๆ มาช่วยเพื่อเพิ่มความสามารถในการทำขั้วของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกและลดรูพรุนบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของวัสดุผสม นั่นก็คือการเติมเฟสของฉนวนซึ่งก็คือพอลิเมอร์หรือสารกึ่งตัวนำลงไปเล็กน้อยในวัสดุผสมเพื่อให้เกิดเป็นเฟสที่สามขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ (Objectives)

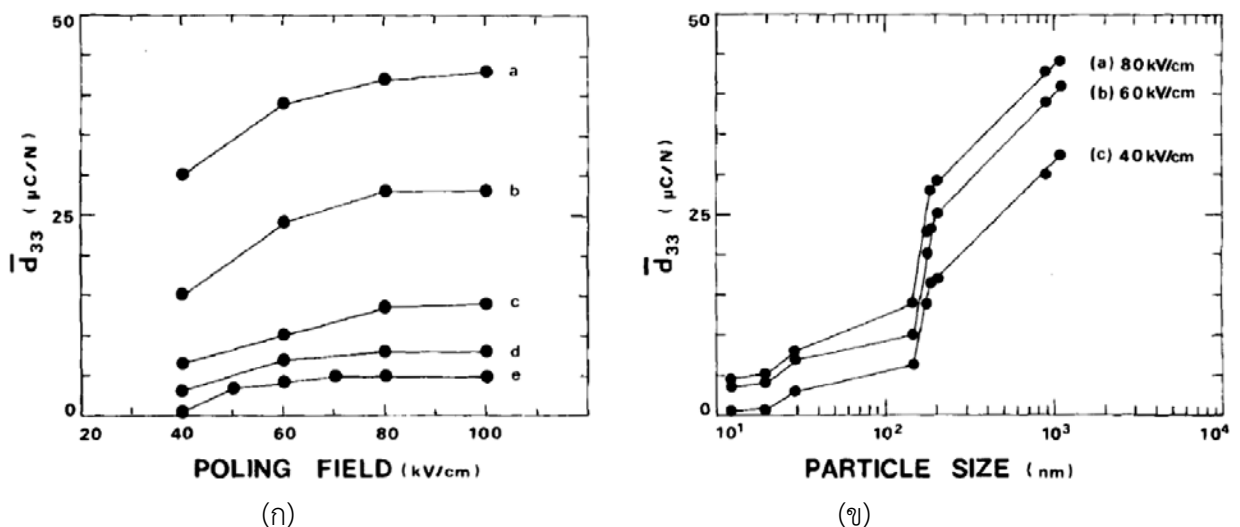
เพื่อเตรียมวัสดุผสมชนิดใหม่ระหว่างเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์โดยมีพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์เป็นตัวเติม

เพื่อตรวจสอบผลกระทบของการเติมพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมระหว่างเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

เพื่อเผยแพร่ผลงานวิจัยที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติและตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1.3 สรุปสาระสำคัญจากเอกสารที่ได้มีการวิจัยมาก่อนหน้านี้ (Summary of literature review)

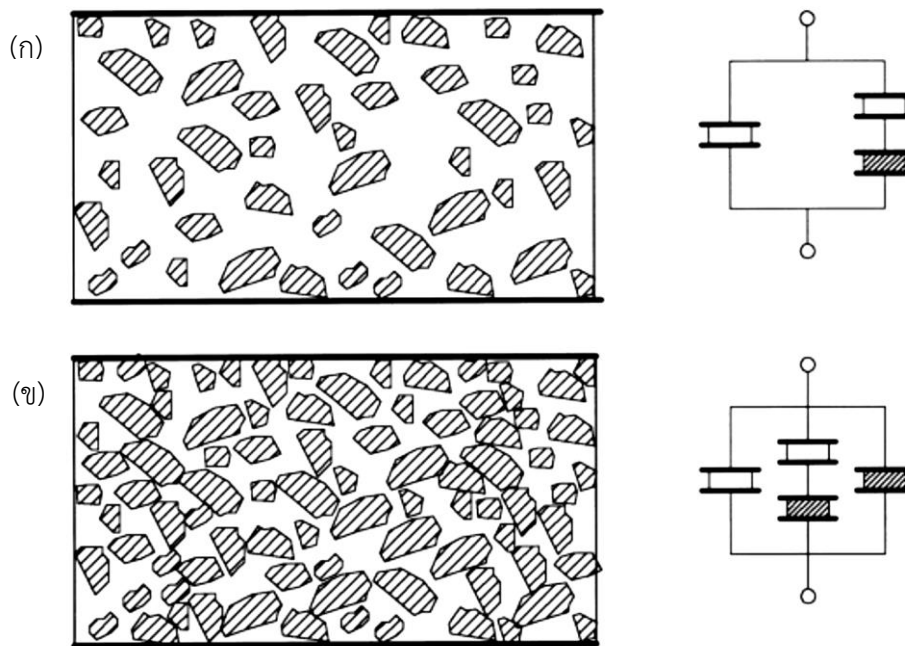
ปีค.ศ.1989 Moon-Ho Lee และคณะ [1] ได้ศึกษาถึงผลของสนามไฟฟ้า และขนาดอนุภาคที่มีต่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในวัสดุผสมเลดไทเทเนต-อีพอกซี แบบ 0-3 พบว่าวัสดุผสมที่มีเซรามิกขนาดอนุภาคเล็กกว่า 200 nm จะต้องใช้เวลาเพื่อให้เกิดการอิ่มตัวของการโพล (saturation poling) มากกว่าอนุภาคขนาดใหญ่เนื่องจากการหมุน (rotation) ของผลึกที่เป็น โดเมนเดี่ยว (single domain) ในระหว่างการโพลและนอกจากนี้ยังพบว่าค่า สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น ดังรูป 1.1



รูป 1.1 ผลของสนามไฟฟ้า (ก) และขนาดอนุภาค(ข) ที่มีต่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในวัสดุผสมเลดไทเทเนต-อีพอกซี [1]

ปีค.ศ. 2001 [2] Beatrix Ploss และคณะ ได้ศึกษาสถานการณ์โพลของวัสดุผสมแบบ 0-3 ระหว่าง PZT/PVDF-TrFE พบว่าการโพลในแต่ละขั้นตอนแบบ antiparallel (แสดงดังรูป1.2) จะทำให้ได้วัสดุผสมที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็น piezoelectric sensor นอกจากนี้ยังได้ศึกษาขั้นตอนการโพลของวัสดุระหว่าง PZT/PVDF-TrFE พบว่าการโพลในแต่ละขั้นตอนจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก การเพิ่มอุณหภูมิหรือสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการโพลจะทำให้ได้ค่าสัมประ

สิทธิเพียโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณของ PZT เพิ่มขึ้นสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกก็จะดีขึ้น



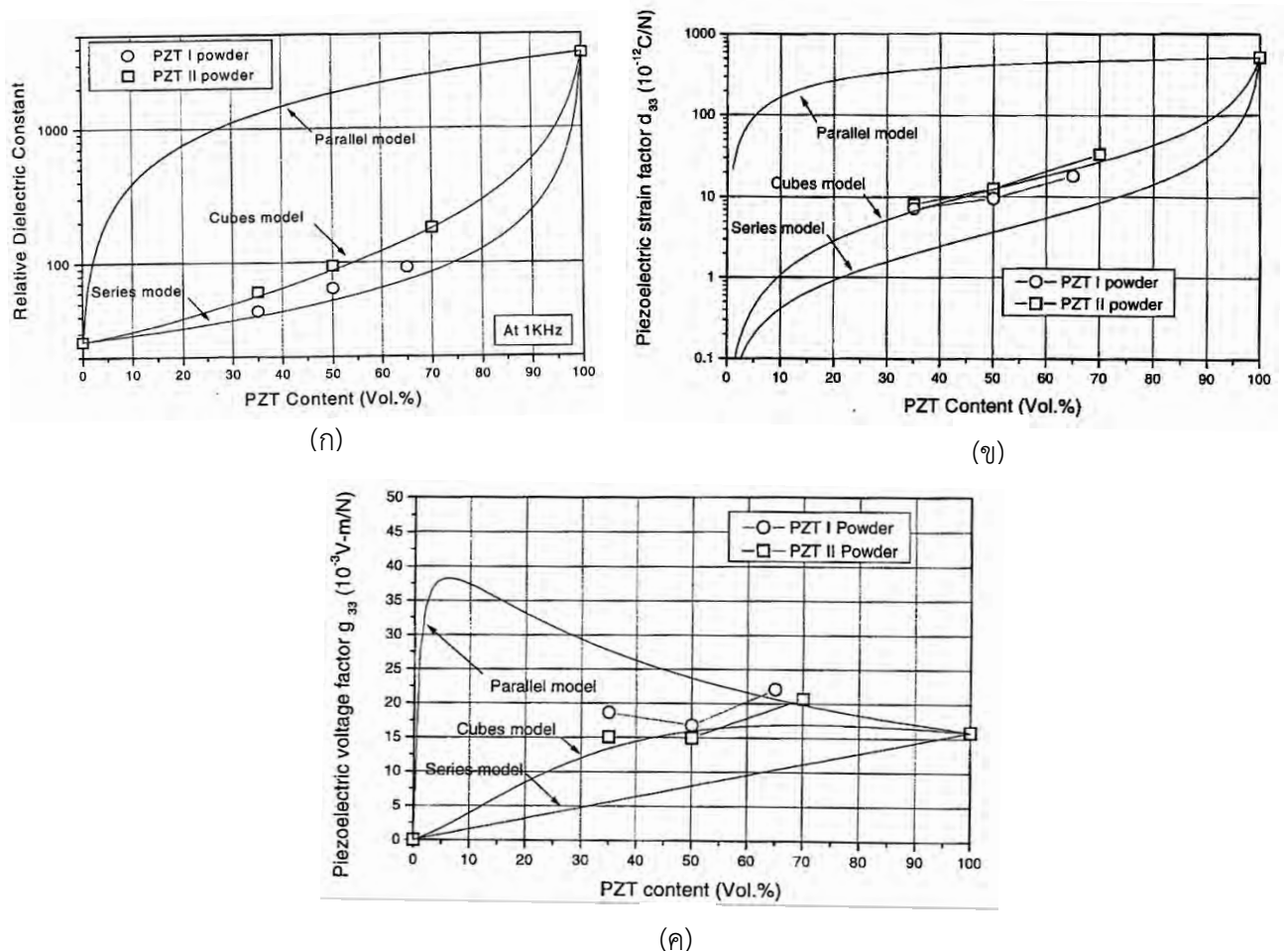
รูป 1.2 ลักษณะการจัดเรียงตัวของอนุภาคเซรามิกร้อยละ 20 โดยปริมาตร (ก) ร้อยละ 60 โดยปริมาตร (ข) ของวัสดุผสมที่เชื่อมต่อกับขั้วไฟฟ้า[2]

ปี ค.ศ 2002 Zongjin Li, Dong Zhang และ Keru Wu [3] ได้ทำการศึกษาวัสดุผสมแบบ 0-3 เพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์ โดยศึกษาถึงขนาดของผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตที่มีต่อค่าความต้านทานเสียงเชิงซ้อน ค่าสัมประสิทธิ์คูลอมบ์ไฟฟ้าเชิงกล และค่าสัมประสิทธิ์ความเครียด เพียโซอิเล็กทริก ผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง 1.1 และยังได้มีการแสดงค่าในเชิงทฤษฎีดังกราฟรูป 1.3 (ก ข และ ค) นอกจากนี้ Zongjin Li, Dong Zhang และ Keru Wu ได้พบปัญหาในขั้นตอนของการผสม คือ เมื่อเพิ่มปริมาณเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตมากขึ้นถึง 70 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จะเกิดการไม่เข้ากันของวัสดุผสมเกิดขึ้น

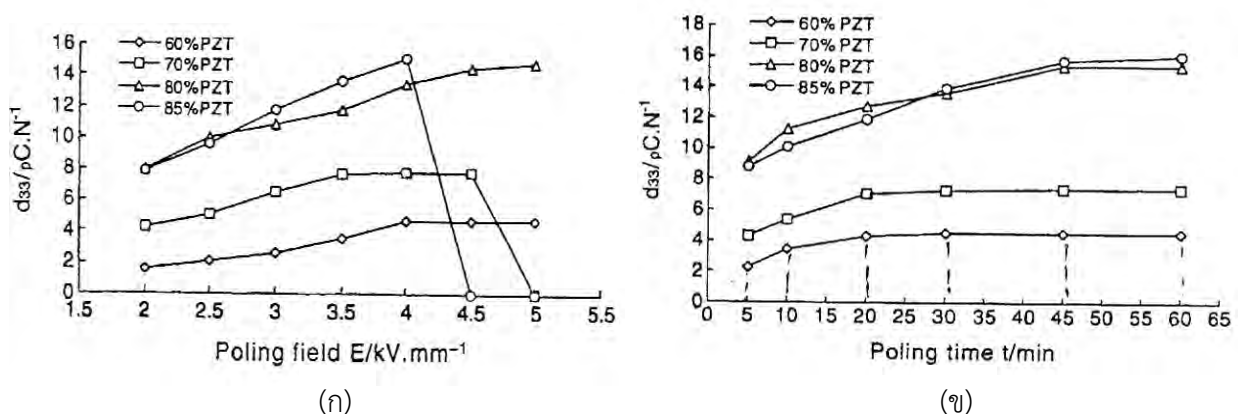
ซึ่งกลุ่มนักวิจัยดังกล่าวได้แก้ปัญหาโดยการเติมสารที่ช่วยในการยึดเหนี่ยวเข้าไป คือ ซูเปอร์พลาสติไซเซอร์ (superplasticizer) นอกจากนี้ยังมีปัญหาที่เป็นอุปสรรคอย่างมากในเรื่องของการทำขั้ว (poling) ที่ค่อนข้างยากของวัสดุผสม ซึ่งถ้าให้สนามไฟฟ้ามากเกินไปจะทำให้เกิดการ breakdown ของวัสดุผสมได้

ตาราง 1.1 สมบัติของวัสดุผสม [3]

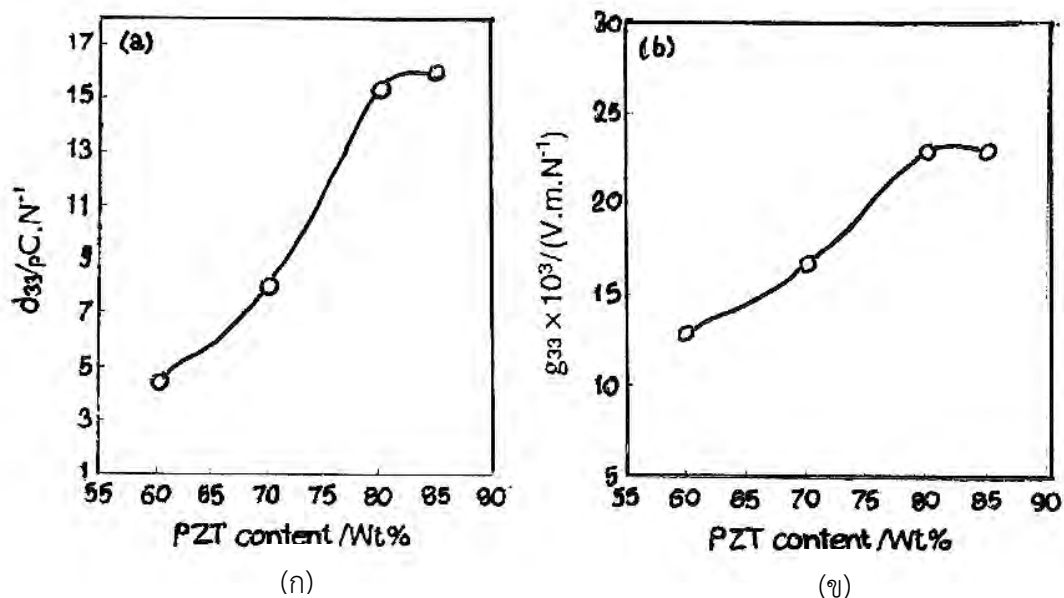
Specimen code	PZT Particle type	PZT particle content (vol%)	Piezoelectric Strain factor, d_{33} (10^{-12} C/N)	Piezoelectric Voltage factor, g_{33} (10^{-3} Vm/N)	Electromechanical Coupling coefficient, Kt	Dielectric constant ϵ_r
a	PZT I	35	7.2	18.6	11.6	43.5
b	PZT I	50	9.5	16.8	12.9	63.9
c	PZT I	65	18.0	22.1	18.6	92.1
d	PZT II	35	8.1	15.1	12.9	60.7
e	PZT II	50	12.5	15.0	13.2	94.2
f	PZT II	70	33.4	20.7	20.7	182.2
Matrix		0	0	0	0	26.2

รูป 1.3 กราฟค่าในเชิงทฤษฎีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ก) ค่า d_{33} (ข) และ ค่า g_{33} (ค) ต่อ ปริมาณ PZT [3]

ปีค.ศ. 2003-2004 Shifeng Huang และคณะ[4] ได้ให้ความสนใจในการศึกษาวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์ซัลเฟอร์อัลูมินา (sulfoaluminate cement) ซึ่งปูนซีเมนต์ซัลเฟอร์อัลูมินาจะมีสมบัติเด่นทางด้านมีความแข็งแรงสูงและสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าปูนซีเมนต์ธรรมดา นอกจากนี้กลุ่มนักวิจัยดังกล่าวยังให้ความสนใจในเรื่องผลของสนามไฟฟ้าและเวลาในการโพล ซึ่งผลการทดลองที่ได้พบว่าเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าให้แก่วัสดุผสม จะทำให้ค่า d_{33} สูงขึ้น จนถึง 4 kV ต่อ mm ค่า d_{33} จะเริ่มคงที่และลดลง และเวลาในการโพล พบว่าที่ 45 นาที ค่า d_{33} จะเริ่มคงที่ เกิดจากการอิ่มตัวของไดโพลโมเมนต์ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูป 1.4 (ก และ ข) นอกจากนี้ Shifeng Huang และคณะ ยังพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ PZT ในวัสดุผสม จะทำให้ค่า d_{33} และ g_{33} สูงขึ้นดังรูป 1.5 (ก และ ข) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Zongjin Li, Dong Zhang และ Keru Wu ในปี ค.ศ 2002

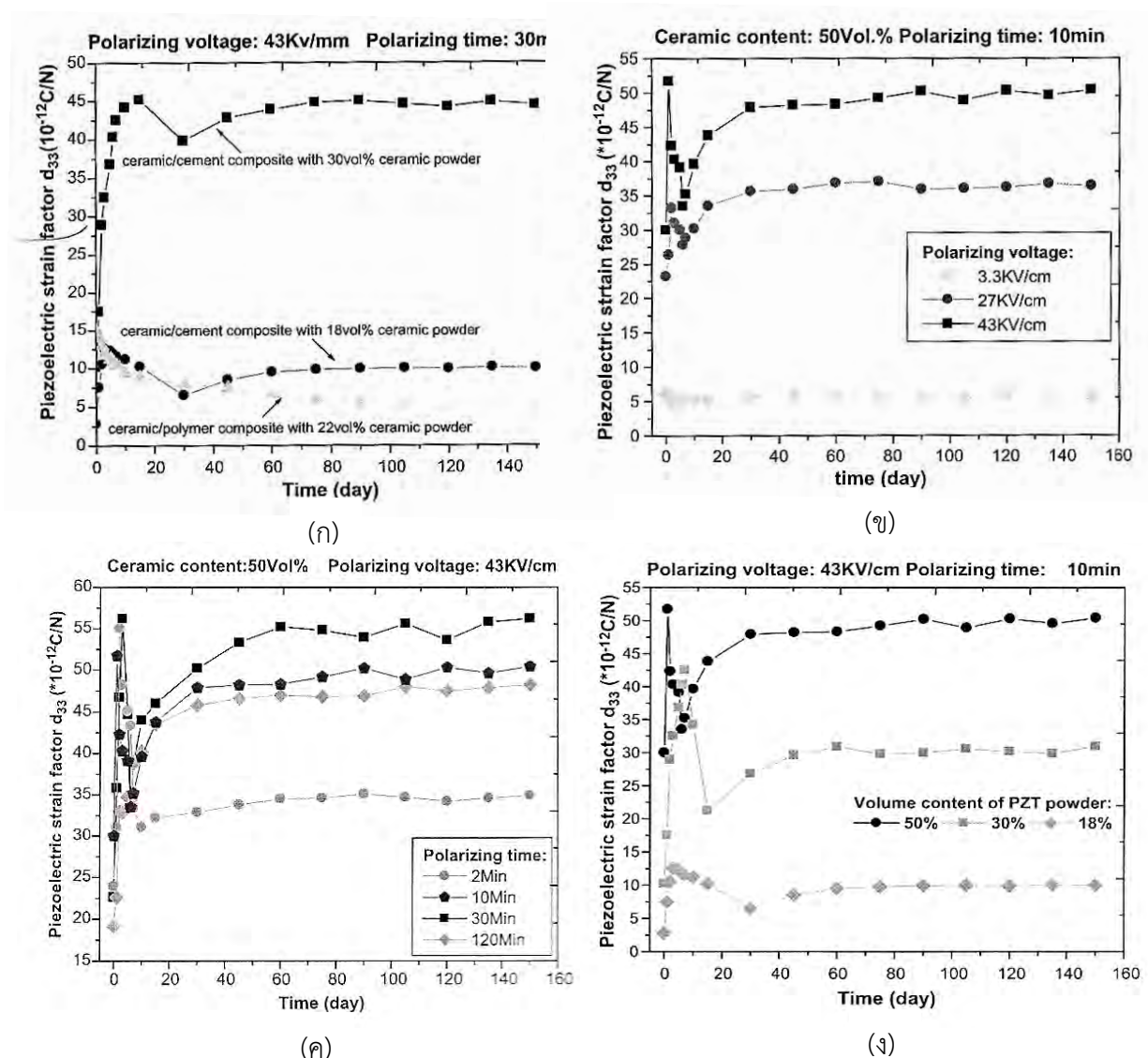


รูป 1.4 ผลของค่า d_{33} ต่อ สนามไฟฟ้าที่ใช้ในการโพล (ก) และผลของค่า d_{33} ต่อ เวลาที่ใช้ในการโพล (ข) [4]



รูป 1.5 ผลของค่า d_{33} และ g_{33} ต่อ ปริมาณ PZT ในวัสดุผสม [4]

ปีค.ศ. 2004 Zongjin Li, Biqin Dong และ Dong Zhang [5] ได้ทำการศึกษาถึงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและลักษณะเฉพาะของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งจะเน้นไปทางความสัมพันธ์ของปัจจัยในการโพล เช่น สนามไฟฟ้าที่ให้ เวลาที่ใช้ในการโพล หรือ ปริมาณเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตในระบบและได้มีการเปรียบเทียบค่าที่ได้กับ วัสดุผสม เซรามิก-พอลิเมอร์อีกด้วย ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้า และ เวลา ในการโพล เมื่อเพิ่มปริมาณเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตในระบบ จะทำให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริกที่ดีขึ้น แสดงดังกราฟรูป 1.5 (ก-ง) ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ Shifeng Huang และคณะ ในปีค.ศ. 2003-2004 เช่นกัน และยังให้ค่าที่สภาพยอมสัมพัทธ์ และค่า d_{33} ดีกว่าวัสดุผสม เซรามิก-พอลิเมอร์อีกด้วย ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตาราง 1.2

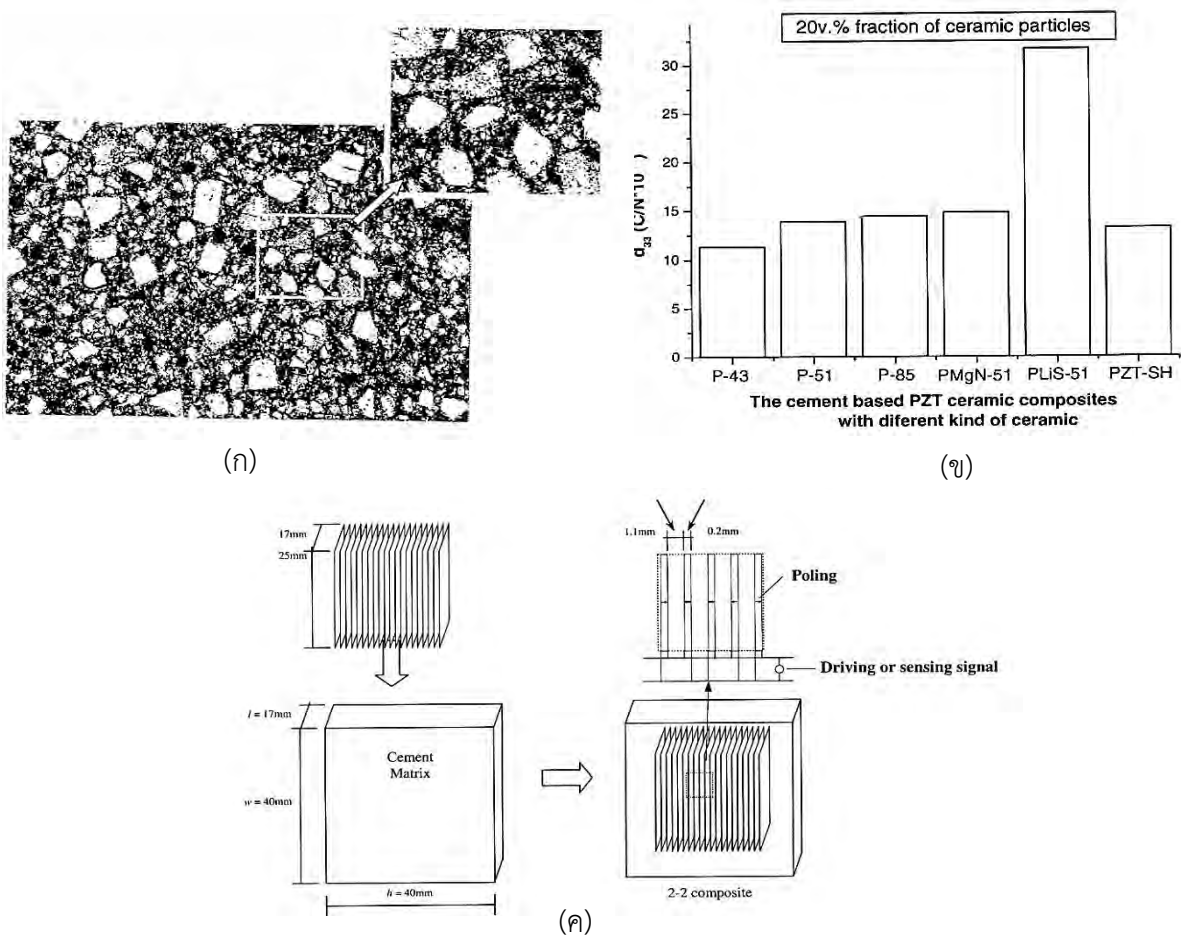


รูป 1.5 ความสัมพันธ์ของค่า d_{33} ต่อเวลาและปริมาณ PZT ในวัสดุผสมเซรามิก-ซีเมนต์ และวัสดุผสมเซรามิก-พอลิเมอร์ (ก) ค่า d_{33} ต่อเวลาและสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการโพล (ข) ค่า d_{33} ต่อเวลาและระยะเวลาในการโพล (ค) และค่า d_{33} ต่อเวลาและปริมาณ PZT ในวัสดุผสม (ง)[5]

ตาราง 1.2 การเปรียบเทียบค่า ϵ_r และ d_{33} ของวัสดุผสมเซรามิก-ซีเมนต์และวัสดุผสมเซรามิก-พอลิเมอร์ [5]

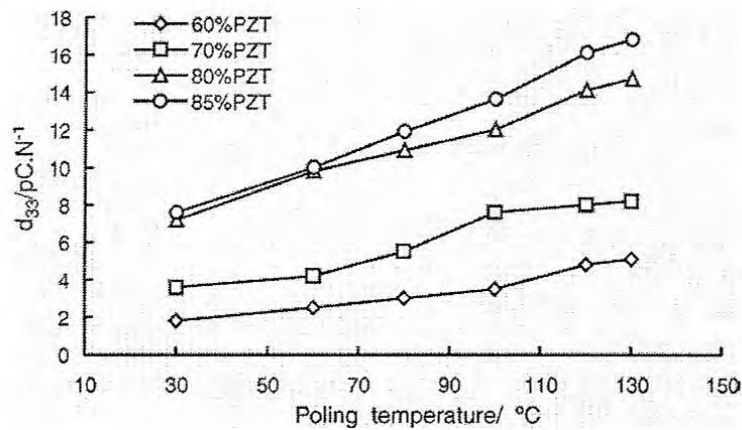
Materials	Ceramic PZT	PZT/PVDF	PZT/rubber	PZT/POM	PZT/cement
ϵ_r	3000	120	55	95	300
d_{33} (pC/N)	500	20	35	17	55

ปีค.ศ. 2005 Biqin Dong และ Zongjin Li [6] ได้ทำการศึกษาถึงการเชื่อมต่อของวัสดุผสมในแบบ 2-2 เพิ่มเข้ามาอีกด้วย และยังศึกษาถึงผลการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวขับเคลื่อน (actuator) และเซ็นเซอร์ (sensor) ซึ่งผลที่ได้เป็นที่น่าพอใจแต่ยังไม่ดีพอในการนำไปใช้งานได้จริง ซึ่ง Biqin Dong และ Zongjin Li ได้นำเสนอ โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุผสมที่ถ่ายด้วยกล้อง SEM ดังรูป 1.6 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่า d_{33} ของวัสดุผสมเซรามิก-ซีเมนต์ที่มีประเภทของเซรามิกที่ต่างกัน ดังรูป 1.6(ข) และยังแสดงแบบจำลองการวัดค่าของวัสดุผสมเซรามิก-ซีเมนต์ แบบ 2-2 ดังรูป 1.6 (ค)



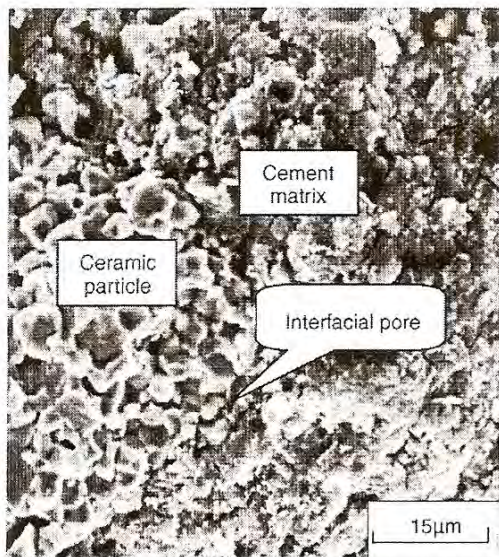
รูป 1.6 โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุผสมที่ถ่ายด้วยกล้อง SEM (ก) ความสัมพันธ์ของค่า d_{33} ของวัสดุผสมเซรามิก-ซีเมนต์ที่มีประเภทของเซรามิกที่ต่างกัน (ข) และแบบจำลองการวัดค่าของวัสดุผสมเซรามิก-ซีเมนต์แบบ 2-2 (ค) [6]

ปีค.ศ. 2005 Shifeng Huang และคณะ[7] ยังได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของอุณหภูมิในการโพล แสดงดังรูป 1.7 ก่อนที่จะทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทำ โพลที่เหมาะสมจะอยู่ประมาณ 120 องศาเซลเซียส เนื่องจากว่าที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ค่าสัมประสิทธิ์ ความเครียดเพียโซอิเล็กทริกจะมีค่าลดลง

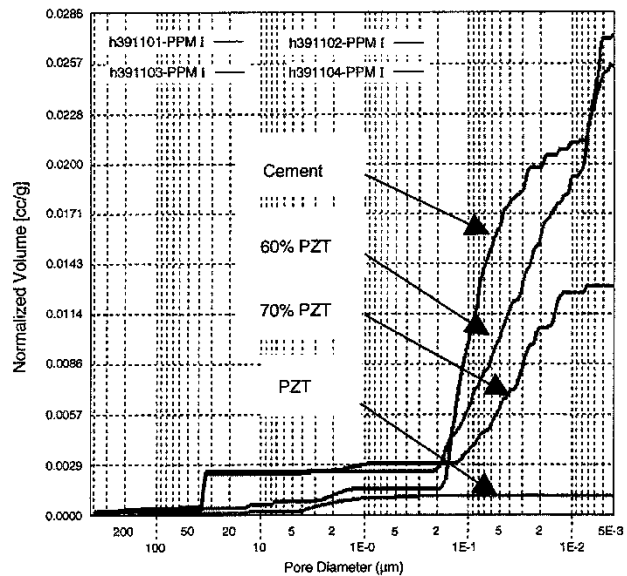


รูป 1.7 ค่า d_{33} และอุณหภูมิในการโพล [7]

นอกจากนี้ Shifeng Huang และคณะ ยังได้ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและ ปูนซีเมนต์ซัลเฟอร์อัลูมินา และโครงสร้างของรูพรุน ด้วยกล้อง SEM แสดงดังรูป 1.8 (ก และ ข) ซึ่งพบว่ารูพรุนที่มีภายในโครงสร้างของวัสดุผสมและที่อยู่บริเวณรอยต่อระหว่าง เฟสของวัสดุผสม จะส่งผลทำให้เกิด กระแสรั่ว (leakage current) ในการโพล ทำให้โพลได้ยาก



(ก)



(ข)

รูป 1.8 รูพรุนระหว่างรอยต่อของเซรามิก PZT และซีเมนต์เมทริกซ์ (ก) การวิเคราะห์โครงสร้างรูพรุนของ PZT, วัสดุผสม และ ซีเมนต์ด้วย Quanta Chrome POREMASTER-60 Automatic Pore Size Analyzers (ข) [7]

2.1 วิธีการทดลอง(Methodology)

ตอนที่ 2.1 การเตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก

เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-นิกเกิลออกไซด์ (PZT-NiO)

เริ่มจากใช้เทคนิคการเตรียมแบบ Solid state reaction หรือ อาจเรียกว่า mixed oxide เนื่องจากสามารถทำการเตรียมได้ในปริมาณมากและทำการเตรียมผง PZT ด้วยวิธีโคลัมไบต์ (columbite method) ซึ่งมีการเตรียมสองขั้นตอนโดยเริ่มจาก การเตรียมผงเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 : PZ) ซึ่งจะทำให้การเผาแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาต่อนาที เมื่อได้ผง PZ แล้ว ก็นำไปผสมกับผล PbO และ TiO_2 เป็นขั้นตอนที่สองโดยใช้อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาต่อนาที จากนั้นนำผง PZT ที่ได้มาผสมกับ NiO (PZT-xNiO) ด้วยอัตราส่วนผสมหรือ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.10 ด้วยวิธี mixed oxide และใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาต่อนาที เมื่อได้ผง PZT-Ni ที่มีปริมาณผลึกเพอรอฟสไกต์สูงสุดแล้ว จะทำการอัดขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกในแม่พิมพ์โลหะที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disc) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแล้ว (green body) ไปเผาผนึกด้วยอุณหภูมิ 1150 1200 และ 1250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาต่อนาที เมื่อได้เซรามิก PZT-Ni ก็นำไปตรวจสอบเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป

เลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนต (PMN-PT หรือ PMNT)

เลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนตเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เกิดจากการรวมกันระหว่างเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) และเลดไทเทเนต (PT) ดังนั้นจึงเริ่มจากการเตรียมเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ด้วยวิธีโคลัมไบต์ (columbite method) ก่อนซึ่งเป็นวิธีการเตรียมผงแบบสองขั้นตอน โดยเริ่มจากการเผาเตรียม (prereaction) ผงแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และผงไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ให้อยู่ในรูปของผงโคลัมไบต์ที่มีสูตรเป็น MgNb_2O_6 เมื่อได้ผงโคลัมไบต์แล้วจึงนำผงที่ได้มาเผาแคลไซน์อีกครั้งร่วมกับตะกั่ว (PbO) ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส อีกครั้งเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นผง PMN ที่มีสูตรเป็น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ส่วนเลดไทเทเนต (PT) เตรียมจากการผสมกันของ PbO และ TiO_2 ด้วยวิธี mixed oxide จากนั้นเมื่อได้ผลของ PMN และ PT ที่มีความบริสุทธิ์ตามที่ต้องการแล้วจึงนำมาผสมกันด้วยวิธี mixed oxide ในอัตราส่วนโมลาร์ 0.67PMN-0.33PT เมื่อได้ผล PMN-PT ที่ต้องการแล้วก็นำไปอัดขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกในแม่พิมพ์โลหะที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disc) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแล้ว (green body) ไปเผาผนึกด้วยอุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาต่อนาที เมื่อได้เซรามิก PMN-PT ก็นำไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป

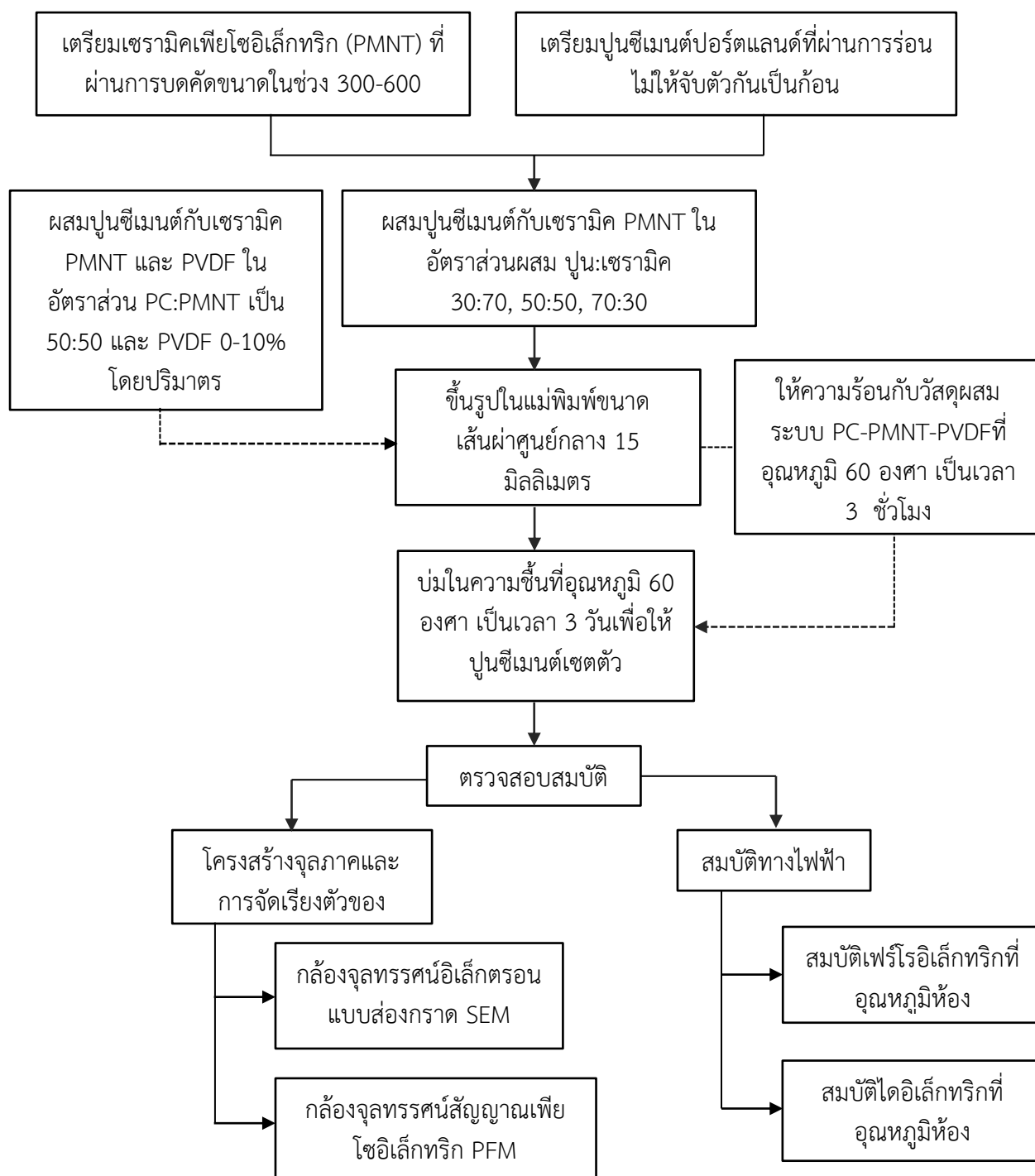
ตอนที่ 2.2 การเตรียมวัสดุผสมแบบ 0-3 โดยมีพอลิเมอร์เป็นตัวเติม

วัสดุผสมแบบ 0-3 ที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ คือ เลดแมกนีเซียมไนโอเบตไทเทเนต(PMNT)-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ (PC) การเลือกเลดแมกนีเซียมไนโอเบตไทเทเนต(PMNT)มาผสมในวัสดุผสมระบบนี้เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่า เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-นิกเกิลออกไซด์ (PZT-NiO) ซึ่งในระบบวัสดุผสมแบบ 0-3 นี้ จะให้เลดแมกนีเซียมไนโอเบตไทเทเนตเป็นดิสเพิร์สเฟส(เฟสรอง) และให้ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์เป็นเมทริกซ์เฟส(เฟสหลัก)

เริ่มจากการร่อนปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ไม่ให้จับตัวกันเป็นก้อน จากนั้นจึงนำไปผสมกับเซรามิก PMNT ที่ผ่านการบดคัดขนาดในช่วง 300-600 ไมครอน โดยวิธีการผสมแบบธรรมดา (normal mixing) ด้วยอัตราส่วน 0, 30, 50 และ 70 ร้อยละโดยปริมาตรของ PMNT และที่อัตราส่วนร้อยละ 50 โดยปริมาตรของ PMNT นี้จะทำการผสมเฟสพอลิเมอร์ซึ่งเป็นฉนวนให้ทำหน้าที่เป็นเฟสที่สามเข้าไปในระบบด้วย และในงานวิจัยนี้ได้เลือก พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ PVDF เป็นเฟสที่สามดังกล่าว จากนั้นเมื่อได้ผงผสมของวัสดุผสมในอัตราส่วนองค์ประกอบต่างๆตามต้องการแล้วก็จะนำไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ด้วยแรง 1-1.5 ตันเป็นเวลา 10 วินาที ในแม่พิมพ์โลหะที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disc) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร

สำหรับวัสดุผสมระบบ PC-PMNT-PVDF หลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วจะต้องนำไปผ่านกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 160 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้พอลิเมอร์พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ เกิดการเชื่อมต่อนของสายโซ่โมเลกุลและสามารถหลอมเหลวแทรกซึมเข้าไปในรูพรุนในวัสดุผสมได้ จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วมา จัดเรียงในเครื่องควบคุมอุณหภูมิ(temperature bath) ที่สามารถควบคุมความชื้นได้ถึง 97 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน เพื่อให้ปูนซีเมนต์ซึ่งที่เป็นเมทริกซ์เฟส เกิดการแข็งตัวและทำหน้าที่เชื่อมประสานเซรามิก PMNT ซึ่งเป็นดิสเพิร์สเฟส และพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) ซึ่งเป็นเฟสที่สาม และเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันที่สมบูรณ์ จากนั้นจึงนำไปตรวจสอบสมบัติต่างๆ

แผนผังสรุปขั้นตอนการเตรียมวัสดุผสม PC-PMNT-PVDF แสดงดังรูป 2.1



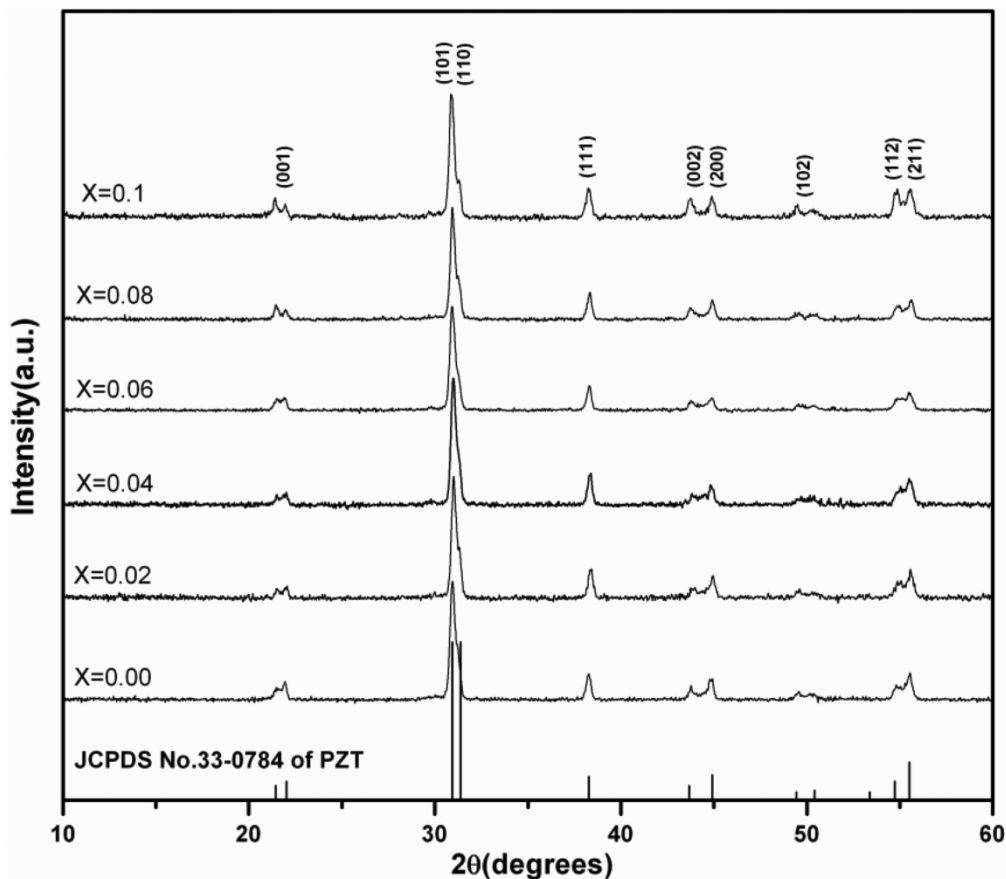
รูป 2.1 แสดงแผนผังวิธีวิจัย ขั้นตอนการเตรียมและการตรวจสอบวัสดุผสม

3.1 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล (Results and Discussion)

ตอนที่ 3.1 เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก

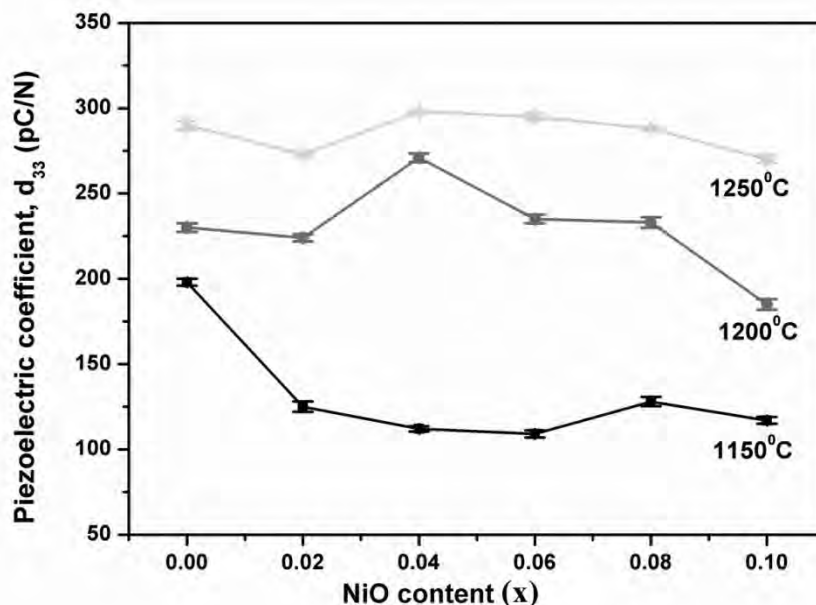
เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-นิกเกิลออกไซด์ (PZT-NiO)

พฤติกรรมการเกิดเฟสซึ่งตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิกระบบ (1-x)PXT-xNiO เมื่อ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 1.0 ตามลำดับแสดงดังรูป 3.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT-Ni ที่ผ่านการเผาผนึกด้วยอุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาต่อนาที สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PZT สูตร $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-0784 ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ในทุกอัตราส่วนผสมซึ่งจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอล ซึ่งจากรูปที่ 3.1 จะเห็นว่าไม่ปรากฏเฟสของนิกเกิล (Ni) เลย อาจเป็นไปได้ว่าเนื่องจากปริมาณที่ใส่เข้าไปมีปริมาณของ Ni น้อยมากทำให้แบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่สามารถตรวจพบได้



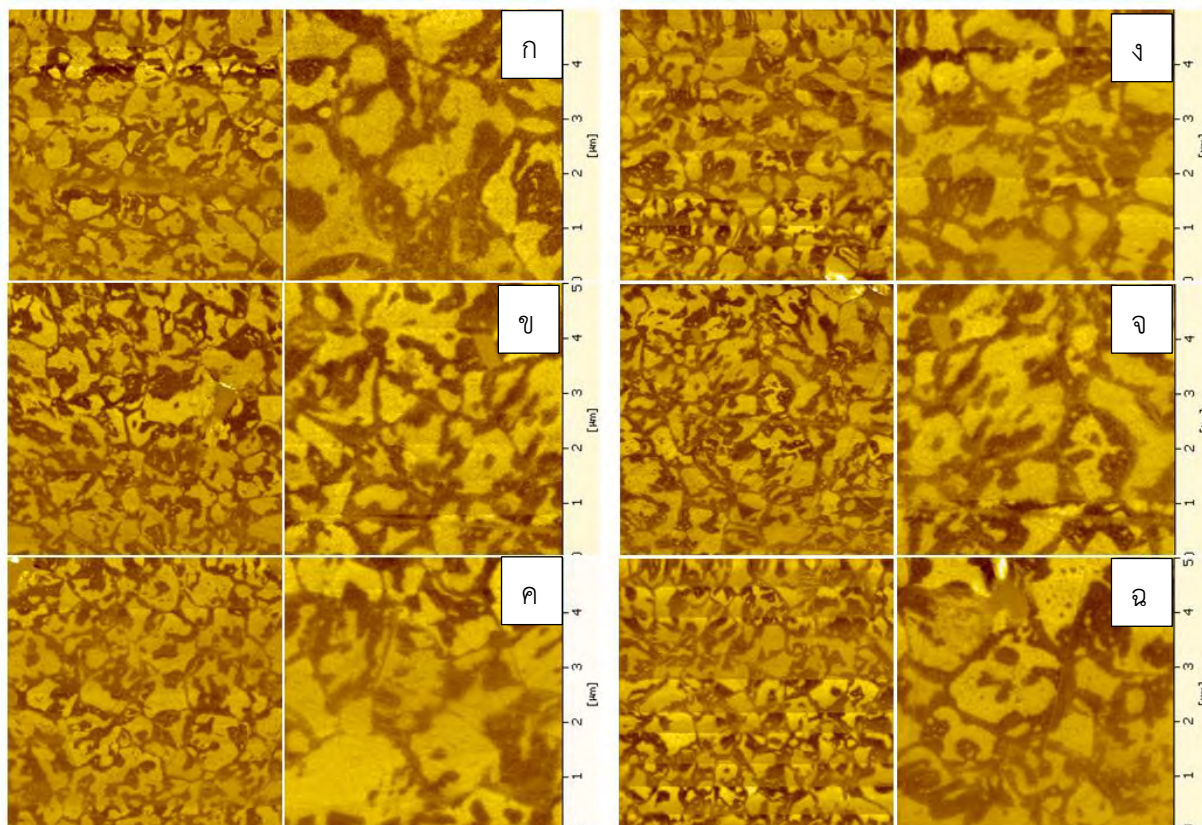
รูป 3.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT-Ni เทียบกับ JCPDS file No.33-0784 ของ PZT

ผลการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{NiO}$ เมื่อ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 1.0 ซึ่งผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150, 1200 และ 1250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาต่อนาทีแสดงดังรูป 3.2 จากรูปจะเห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิกระบบ PZT-Ni ที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส กราฟแสดงแนวโน้มที่คล้ายกันซึ่งที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1250 องศาเซลเซียสจะมีค่า d_{33} ทุกอัตราส่วนสูงที่สุดซึ่งสามารถแบ่งอธิบายได้สามช่วงกราฟ ช่วงแรกที่ $x=0.02$ ค่า d_{33} ลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณ NiO จาก 230 เป็น 224 pC/N และ 290 เป็น 273 pC/N สำหรับ PZT-Ni เซรามิกที่เผาผนึกด้วยอุณหภูมิ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ช่วงที่สองเมื่อเพิ่มปริมาณ NiO ถึง $x=0.04$ พบว่าค่า d_{33} มีค่าเพิ่มขึ้น (271 pC/N สำหรับอุณหภูมิเผา 1200 องศา และ 298 pC/N สำหรับอุณหภูมิเผา 1250 องศา) ซึ่งเป็นค่า d_{33} สูงสุดสำหรับเซรามิกระบบ PZT-Ni อาจเป็นไปได้ว่าที่อัตราส่วน $x=0.04$ เกิดการแทนที่แบบสมบูรณ์ของ NiO ในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ PZT เมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่นๆ สามารถอธิบายได้ว่าการเพิ่มขึ้นของค่า d_{33} เป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของช่องว่าง (vacancies) ใน PZT [8,9] ซึ่ง Ni^{2+} ที่มีรัศมีไอออน 0.69 อังสตรอมน่าจะเข้าไปแทนที่ตำแหน่ง Ti^{2+} ซึ่งมีรัศมีไอออน 0.68 อังสตรอม ดังนั้นเป็นไปได้ว่าเกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นรอมโบฮีดรอลส่งผลทำให้การจัดเรียงตัวของโดเมนในการโพลง่ายขึ้นและทำให้ได้ค่า d_{33} ที่สูงขึ้น [10] อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณ Ni มากกว่า 0.04 ขึ้นไปจนถึง $x=0.10$ พบว่าค่า d_{33} มีค่าลดลงซึ่งเป็นไปได้ว่าเป็นผลมาจากมี Ni ส่วนเกินในระบบมากเกินไป [11] เมื่อระยะห่างระหว่างเฟส NiO ใน PZT ลดลงเนื่องจากปริมาณ NiO ที่เพิ่มขึ้นดังนั้นจึงเกิดการสะสมของอิเล็กตรอนอิสระบริเวณระหว่างสองเฟสมากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีเพอโคเลชัน (percolation) ของวัสดุผสม [12]



รูป 3.2 แสดงผลกระทบของการเติม NiO ต่อค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเผาผนึกต่างๆของเซรามิกระบบ PZT-Ni

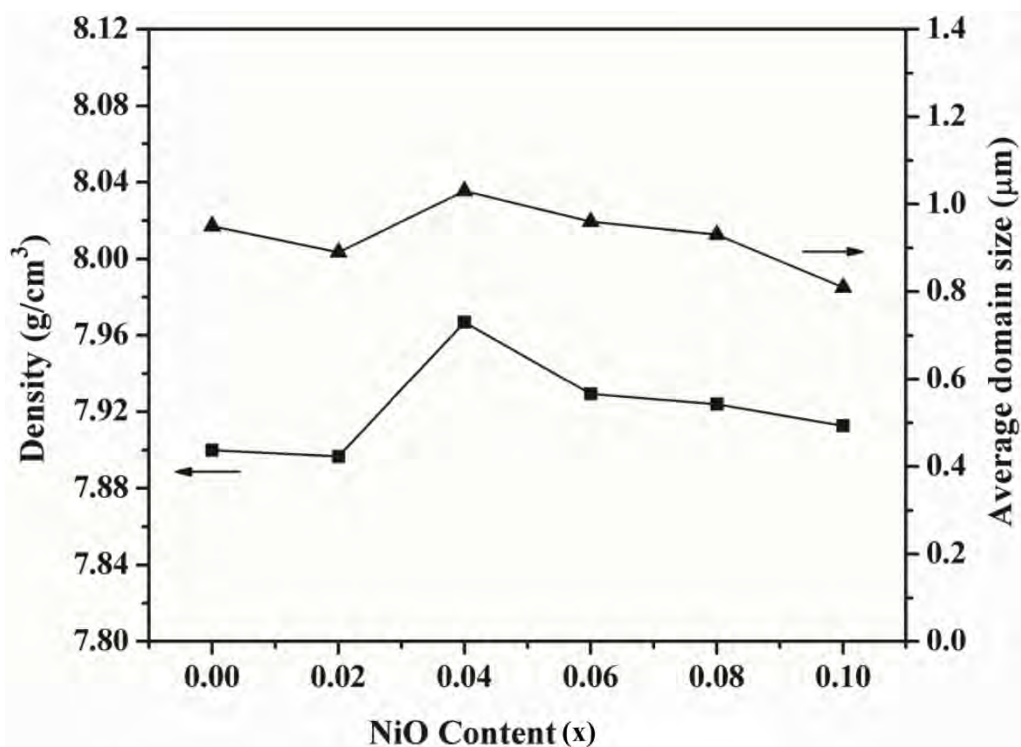
การจัดเรียงตัวของโดเมนในระบบ PZT-xNi เมื่อ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 1.0 ซึ่งผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงแสดงดังรูป 3.3 (ก-ง) ตามลำดับ



รูป 3.3 แสดงภาพการจัดเรียงตัวของโดเมนที่ได้จากสัญญาณเพียโซอิเล็กทริกที่ได้จากการสแกนพื้นที่ $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ และ $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ บริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของเซรามิกระบบ PZT-NiO ที่ $x=0.0$ (ก), $x=0.02$ (ข), $x=0.04$ (ค), $x=0.06$ (ง), $x=0.08$ (จ) และ $x=0.10$ (ฉ)

จากรูป 3.3 (ก-ฉ) แสดงภาพโดเมนจากสัญญาณเพียโซอิเล็กทริกโหมดจากการสแกนพื้นที่ $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ และ $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ บริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของเซรามิกระบบ PZT-NiO ซึ่งใช้ความต่างศักย์ในการสร้างภาพ 12 โวลต์และความถี่ 7.5 kHz พบว่าการจัดเรียงตัวของโดเมนเป็นเนื้อเดียวกันอย่างเห็นได้ชัดในทุกอัตราส่วนซึ่งลักษณะการจัดเรียงตัวของโดเมนดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ Zeng และคณะ [13] ภาพการจัดเรียงตัวของโดเมนเป็นการจับสัญญาณการเคลื่อนที่และการสั่นอันเนื่องมาจากสนามไฟฟ้าภายนอก ($V_{ac} = V_0 \sin \omega t$) ระหว่างปลายเข็ม (tip) และอิเล็กโทรด (electrode) ของชิ้นงานเนื่องจากสัญญาณคอนเวอร์สเพียโซอิเล็กทริก ดังนั้นในงานวิจัยส่วนนี้พบว่าบริเวณพื้นที่ของโดเมนที่มีลักษณะเข้มและสว่างเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวของโดเมนในทิศที่ตรงข้ามกัน เช่น การจัดเรียงตัวแบบ 180° ของโดเมน [14,15] พื้นที่ของโดเมนที่มีความสว่างมากกว่าจะมีความเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ดีกว่าโดเมนที่มีความทึบแสง

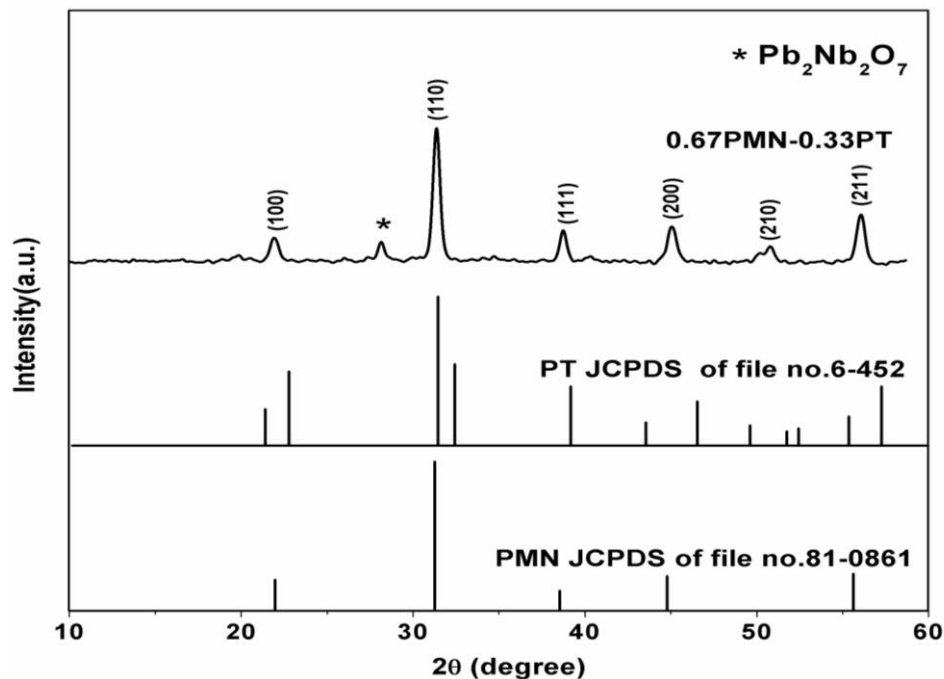
ความหนาแน่นและขนาดโดเมนเฉลี่ยของเซรามิกระบบ PZT-NiO แสดงดังรูป 3.4 จากรูปเป็นการสแกนโดยใช้สัญญาณเพียโซอิเล็กทริกในพื้นที่ $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ พบว่าขนาดโดเมนลดลง ($0.95 \mu\text{m}$ - $0.89 \mu\text{m}$) เมื่อ NiO เพิ่มขึ้นที่ $x=0.02$ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ NiO มากขึ้นพบว่าขนาดโดเมนเพิ่มขึ้น ($0.89 \mu\text{m}$ - $1.03 \mu\text{m}$) ซึ่งสอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่าที่ $x=0.04$ มีขนาดโดเมนเฉลี่ยสูงสุด คือ $1.03 \mu\text{m}$ จากนั้นเมื่อเพิ่ม NiO จนถึง $x=1.0$ ขนาดโดเมนเฉลี่ยมีค่าลดลง ($0.81 \mu\text{m}$) โดยทั่วไปค่า d_{33} จะมีความสัมพันธ์กับขนาดเกรนและขนาดโดเมน กล่าวคือ ค่า d_{33} จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดเกรนและขนาดโดเมนมีขนาดใหญ่ขึ้น [16] นอกจากนี้ที่อุณหภูมิในการเผาฟีนิก 1250 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ PZT-NiO มีค่าเพิ่มขึ้นและพบว่ามีค่ามากที่สุด คือ 7.96 g/cm^3 ที่ $x=0.04$ หลังจากนั้นจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่ม NiO ที่ $x=0.08$ เป็นต้นไป ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากมี NiO ปริมาณส่วนเกินในระบบมากเกินไป [11]



รูป 3.4 แสดงผลของการเติม NiO ต่อขนาดโดเมนเฉลี่ยและความหนาแน่นของเซรามิกระบบ PZT-xNiO ที่อุณหภูมิเผาฟีนิก 1250 องศาเซลเซียส

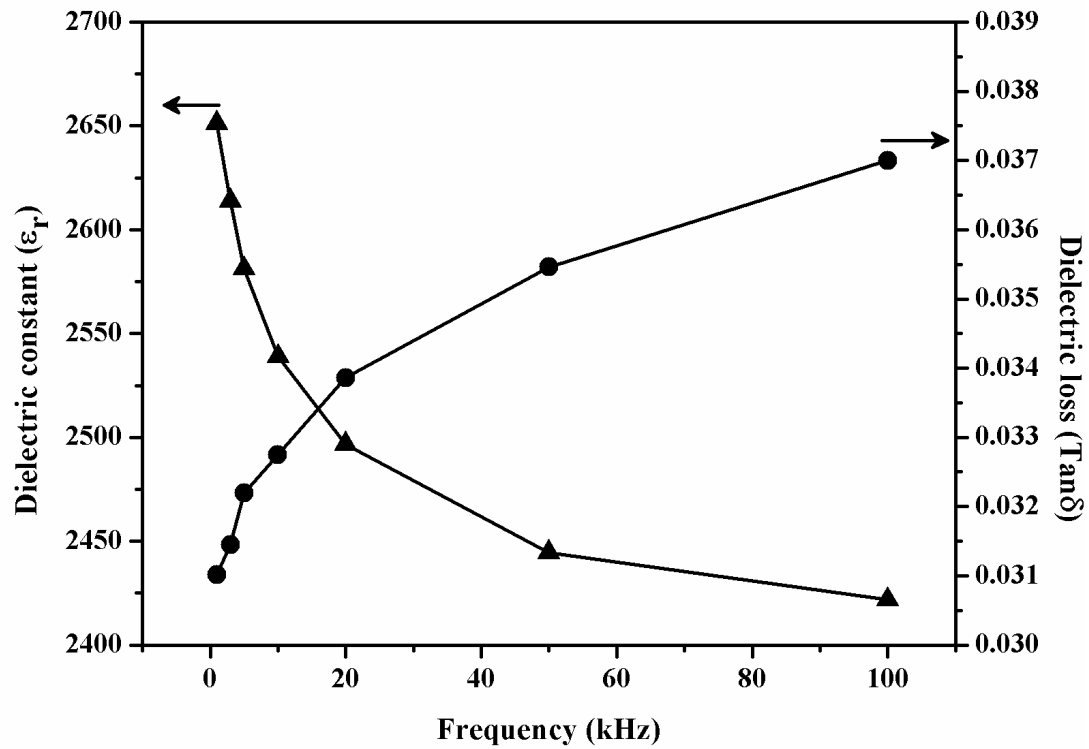
เลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนต (PMN-PT หรือ PMNT)

พฤติกรรมการเกิดเฟสซึ่งตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิกระบบ 0.67PMN-0.33PT แสดงดังรูป 3.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.67PMN-0.33PT ที่ผ่านการเผาขึ้นด้วยอุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาต่อนาที สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PMN ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-0861 และสาร PT ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 6-452 และยังปรากฏเฟสไพโรคลอร์ ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) ที่ตำแหน่ง $2\theta=28.14$ ซึ่งเป็นลักษณะที่พบโดยทั่วไปของเซรามิกระบบนี้ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนกราฟมีลักษณะพีกแหลม (sharp peaks) ซึ่งเป็นลักษณะของเซรามิกที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและความเป็นผลึกสูง[17]

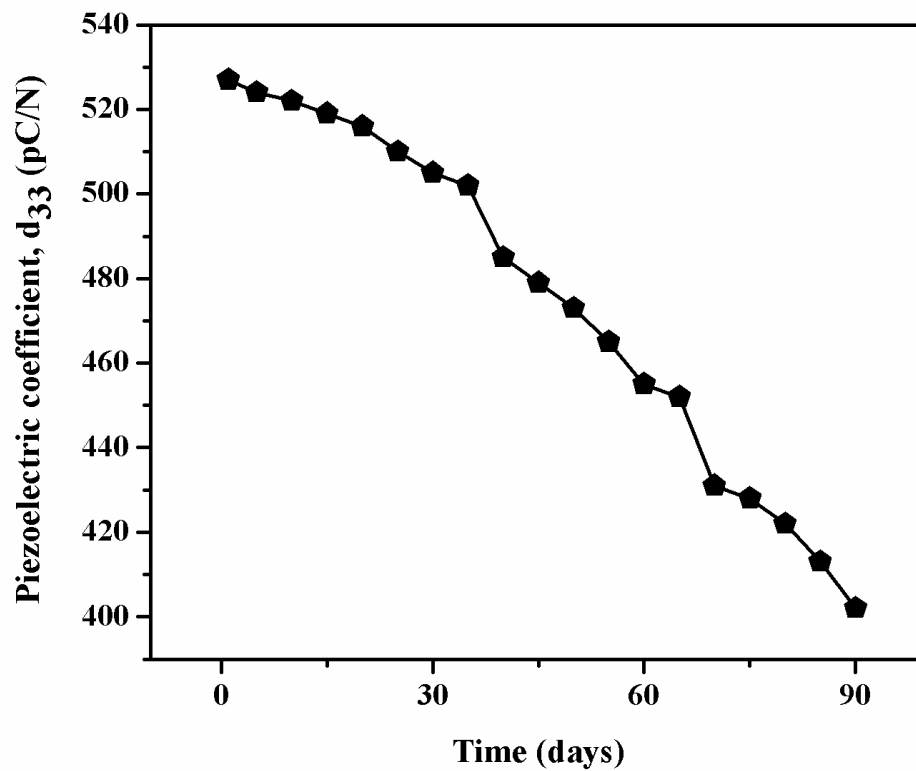


รูป 3.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PMN-PT เทียบกับ JCPDS file No.81-0861 ของ PMN และ JCPDS file No.6-452 ของ PT

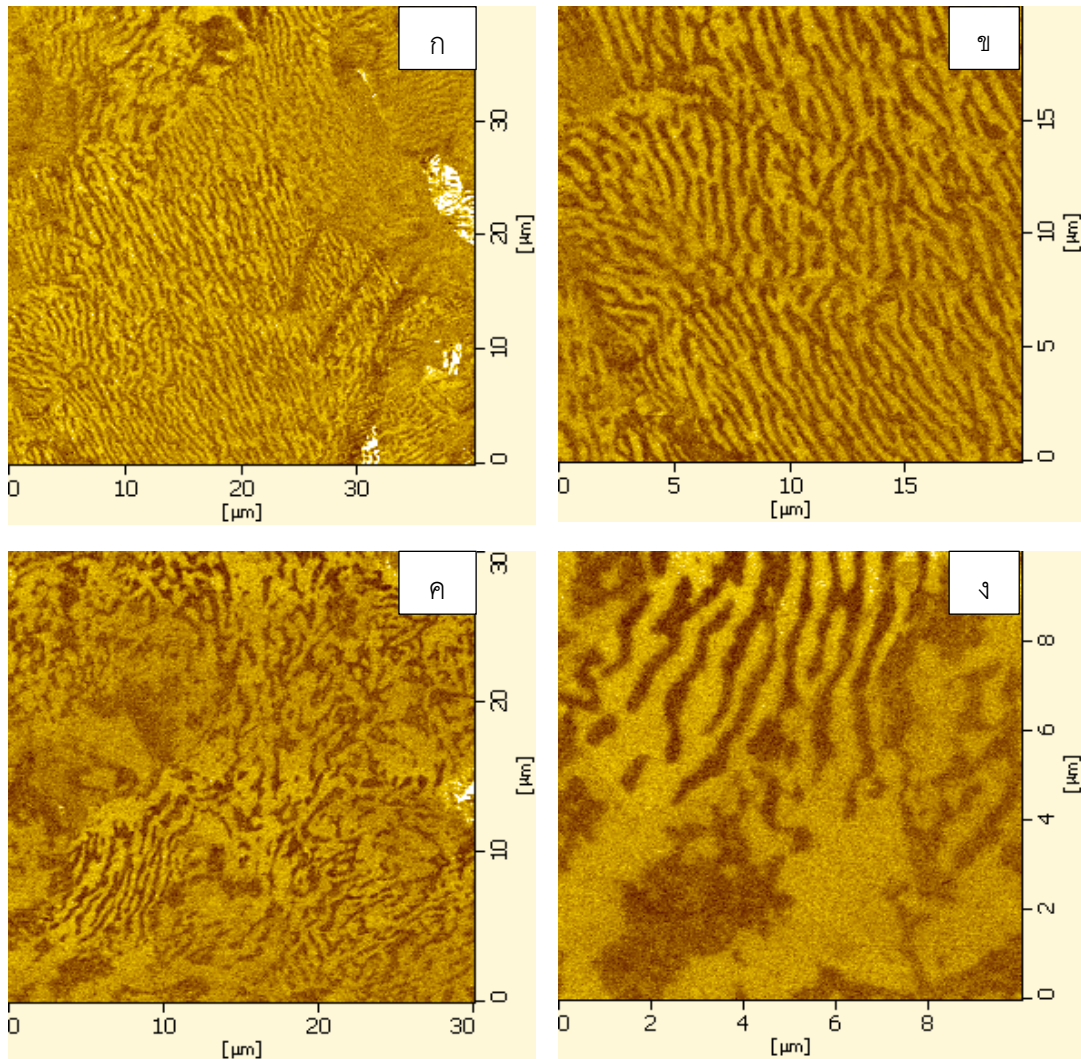
รูป 3.6 แสดงผลการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก(ϵ') และค่าการสูญเสียของไดอิเล็กทริก($\tan\delta$) ที่อุณหภูมิห้องด้วยความถี่ 1-100kHz ของเซรามิกระบบ 0.67PMN-0.33PT ที่ผ่านการเผาขึ้นด้วยอุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาต่อนาที จากกราฟพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นซึ่งจะตรงข้ามกับค่าการสูญเสียของไดอิเล็กทริกที่จะมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากเป็นลักษณะเฉพาะของเซรามิกกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กทริกที่โดเมนจะกลับทิศทางไม่ทันเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการเสียพลังงานในรูปแบบของความร้อน (loss) [11] ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) กับเวลาหลังการโพลของเซรามิกระบบ 0.67PMN-0.33PT แสดงดังรูป 3.7 จากกราฟพบว่าค่า d_{33} มีค่าลดลงเมื่อเวลาผ่านไปหลังจากเซรามิกผ่านการโพลด้วยอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ที่สนามไฟฟ้า 3kV/mm ซึ่งค่า d_{33} ที่มีค่ามากที่สุดคือหลังจากการโพลเป็นเวลา 24 ชั่วโมงมีค่าเท่ากับ 527 pC/N



รูป 3.6 แสดงผลการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก(ϵ_r) และค่าการสูญเสียของไดอิเล็กทริก($\tan\delta$) ที่อุณหภูมิห้องด้วยความถี่ 1-100kHz ของเซรามิคระบบ 0.67PMN-033PT



รูป 3.7 แสดงผลการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) กับเวลาหลังการโพลของเซรามิคระบบ 0.67PMN-033PT



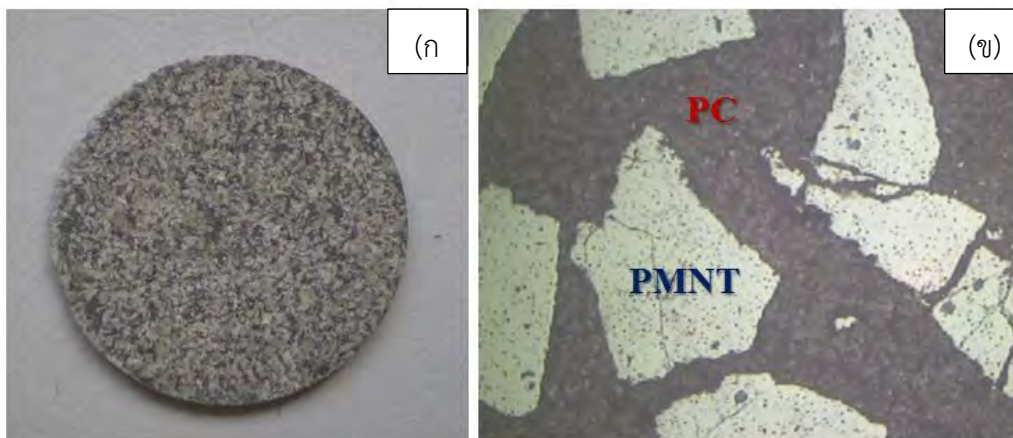
รูป 3.8 แสดงลักษณะการจัดเรียงตัวของโดเมนจากสัญญาณเพียโซอิเล็กทริกบริเวณผิวหน้าของเซรามิคระบบ 0.67PMN-033PT จากการสแกนพื้นที่ $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ (ก) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (ข) $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ (ค) และ $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (ง)

จากรูป 3.8 (ก-ง) แสดงภาพการจัดเรียงตัวและลักษณะของโดเมนจากสัญญาณเพียโซอิเล็กทริกโหมด โดยได้จากการสแกนพื้นที่ผิวของเซรามิคระบบ 0.67PMN-033PT จากรูปพบว่าการจัดเรียงตัวของโดเมนเป็นเนื้อเดียวกันอย่างเห็นได้ชัด ภาพการจัดเรียงตัวของโดเมนเป็นการจับสัญญาณการเคลื่อนที่และการสั่นอันเนื่องมาจากสนามไฟฟ้าภายนอก ($V_{ac} = V_0 \sin \omega t$) ระหว่างปลายเข็ม (tip) และอิเล็กโทรด (electrode) ของชิ้นงานเนื่องจากสัญญาณคอนเวอร์สเพียโซอิเล็กทริก จากภาพจะพบว่าบริเวณพื้นที่ของโดเมนที่มีลักษณะสีเข้มและสว่างสลับกันไปเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวของโดเมนในทิศที่ตรงข้ามกัน เช่น การจัดเรียงตัวแบบ 90° หรือ 180° ซึ่งพื้นที่ของโดเมนที่มีความสว่างมากกว่าจะมีความเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ดีกว่าโดเมนที่มีความทึบแสง นอกจากนี้รูปแบบที่พบจะมีสองลักษณะ คือ โดเมนที่มีลักษณะคล้ายลายนิ้วมือ (fingerprint pattern domain) ดังรูป 3.8 (ก และ ข) และโดเมนที่มีลักษณะคล้ายเกาะ (iceland pattern domain) ดังรูป 3.8 (ค และ ง) [13,14]

ตอนที่ 3.2 วัสดุผสมปูนซีเมนต์(PC)-เลดเซอร์โคเนตไนโอเบตไทเทเนต(PMNT) ในระบบการเชื่อมต่อแบบ 0-3 โดยมีพอลิเมอร์(PVDF) เป็นตัวเติม

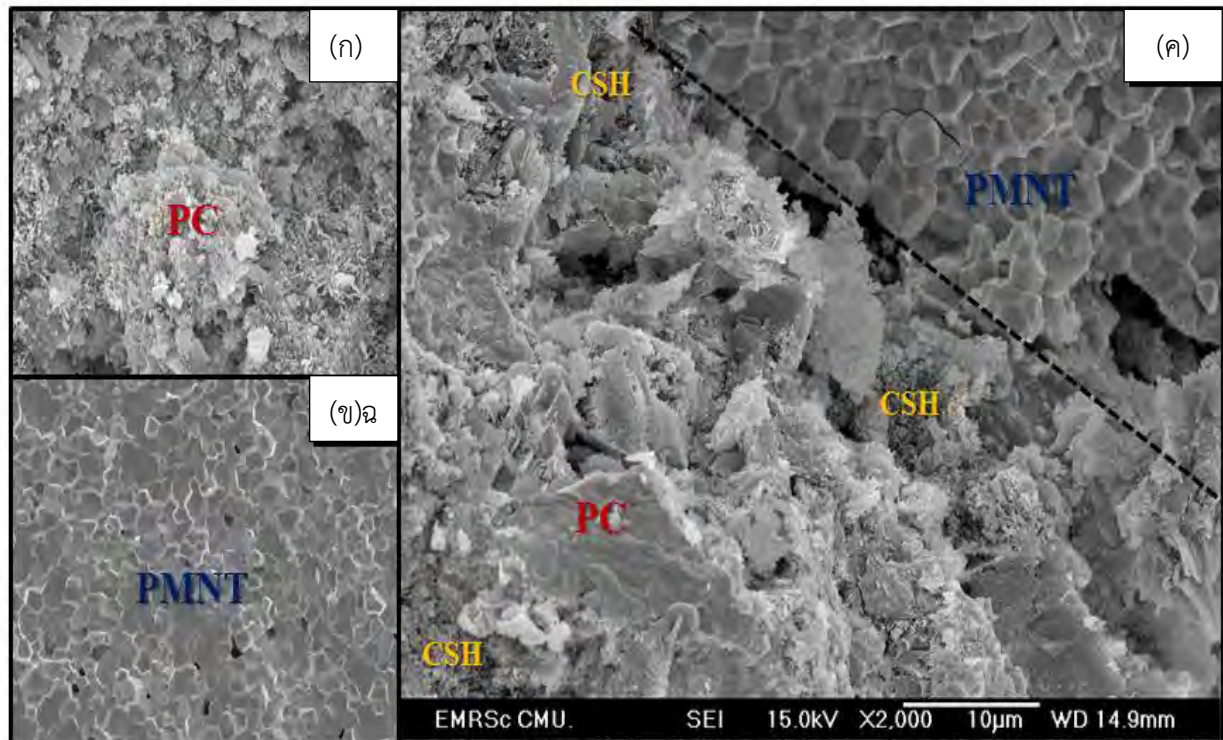
3.2.1 โครงสร้างจุลภาคและรอยต่อระหว่างเฟสของวัสดุผสม PC-PMNT

วัสดุผสม PC-PMNT คือวัสดุผสมที่มีการผสมกันระหว่างปูนซีเมนต์และเซรามิก PMNT ที่ผ่านการตัดขนาดให้อยู่ในช่วง 300-600 ไมครอน เมื่อผสมกันตามอัตราส่วนที่ต้องการแล้วจึงนำมาอัดขึ้นรูปในแม่พิมพ์โลหะ และนำไปวางในอ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath) ในบรรยากาศของความชื้นสัมพัทธ์ 97% ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน ขึ้นงานที่ได้แสดงดังรูป 3.9 (ก) และในรูป 3.9 (ข) แสดงให้เห็นรอยต่อระหว่างเฟสเซรามิก PMNT และเฟสซีเมนต์ซึ่งจะเห็นว่าเซรามิก PMNT กระจายตัวได้ดีในซีเมนต์เมทริกซ์



รูป 3.9 แสดงภาพถ่ายชิ้นงานโดยกล้องจุลทรรศน์แสงของวัสดุผสม PC-PMNT หลังขึ้นรูป (ก) และพื้นผิววัสดุผสม PC-PMNT (ข)

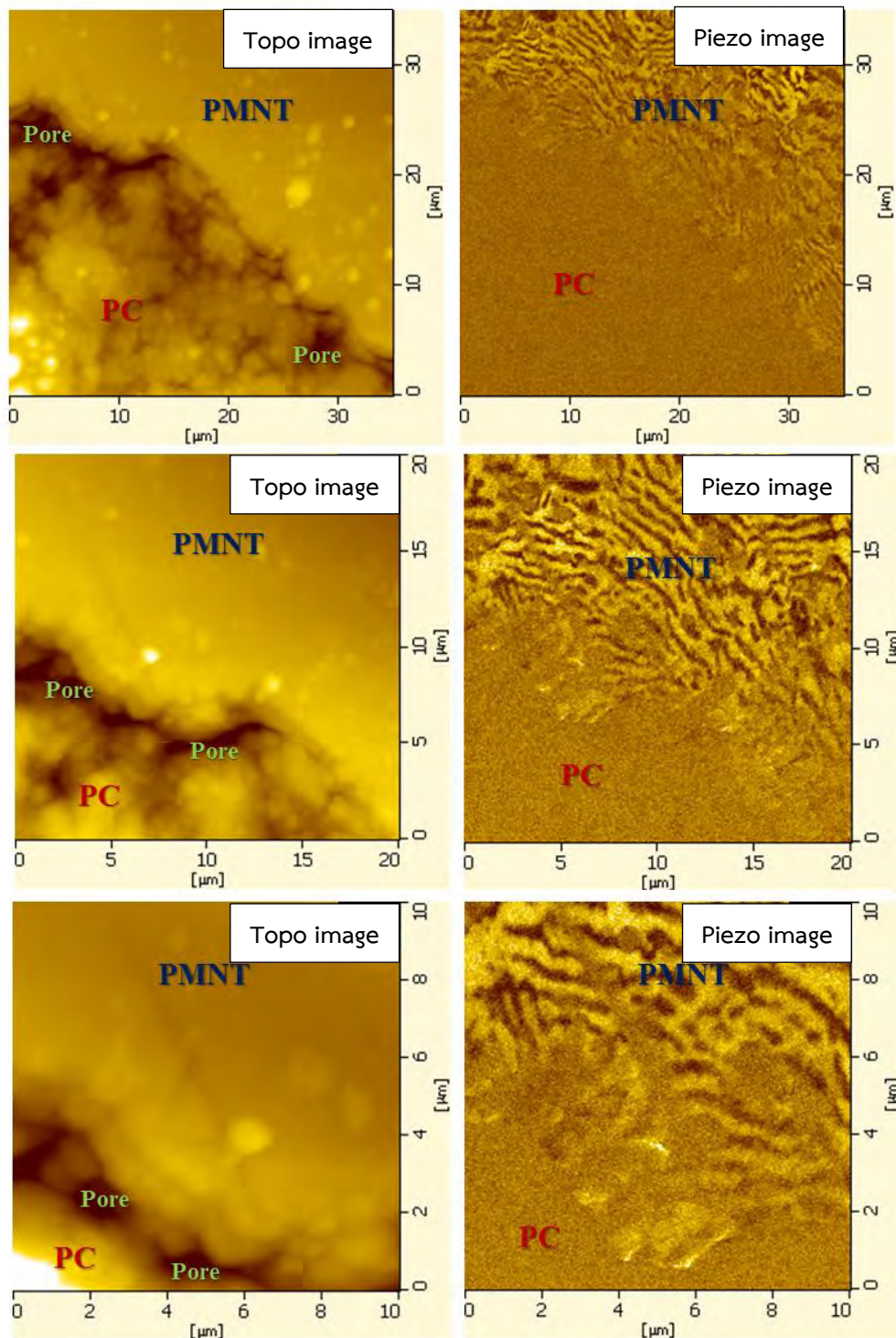
โครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาของซีเมนต์เพสต์ PC, เซรามิก PMNT และวัสดุผสม PC-PMNT หลังผ่านการขึ้นรูปแสดงดังรูป 3.10 (ก ข และ ค ตามลำดับ) จากรูป 3.10 (ก) จะเห็นว่าโครงสร้างจุลภาคของซีเมนต์เพสต์เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันระหว่างการเซตตัวค่อนข้างสมบูรณ์เนื่องจากจะเห็นแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต (CSH) และ เอทริงไกต์ (ethringite) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดหลังจากเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันกระจายตัวอยู่ในโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์แต่อย่างไรก็ตามก็ยังพบรูพรุนในโครงสร้างบางส่วนด้วย สัณฐานวิทยาของเซรามิก PMNT แสดงดังรูป 3.10 (ข) จะเห็นว่าภาพที่ได้เป็นลักษณะของรอยแตกหัก(fracture) ซึ่งเกรนจะมีลักษณะเป็นเหลี่ยมมุมแต่ยังคงมีรูพรุนค่อนข้างมากอยู่ในโครงสร้างด้วย และรูป 3.10 (ค) เป็นโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสม PC-PMNT จากรูปจะเห็นว่าเฟสของเซรามิกและเฟสของซีเมนต์เพสต์แยกกันอย่างชัดเจนซึ่งเป็นลักษณะโดยทั่วไปของวัสดุผสมที่จะไม่ทำปฏิกิริยาซึ่งกัน ถึงแม้ว่าซีเมนต์เพสต์จะยึดเกาะเชิงกลกับเซรามิก PMNT ได้ค่อนข้างดีแต่อย่างไรก็ตามยังคงมีรูพรุนมากมายในโครงสร้างโดยเฉพาะบริเวณรอยต่อระหว่างเฟส



รูป 3.10 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคหลังการขึ้นรูปของปูนซีเมนต์, PC (ก) เซรามิก PMNT (ข) และ วัสดุผสม PC-PMNT (ค)

ลักษณะการจัดเรียงตัวของโดเมนบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของวัสดุผสม PC-PMNT โดยใช้กล้องจุลทรรศน์สัญญาณโทโปกราฟฟีที่ให้ลักษณะพื้นผิวและสัญญาณเพียโซอิเล็กทริกที่จะให้ข้อมูลของการจัดเรียงตัวโดเมนโดยการสแกนบริเวณพื้นผิวนาขนาด 10×10 , 20×20 และ $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ แสดงดังรูป 3.11 จากภาพซ้ายมือซึ่งเป็นภาพที่ได้จากสัญญาณโทโปกราฟฟีที่ให้ลักษณะพื้นผิวจะเห็นความแตกต่างระหว่างพื้นผิวของเซรามิกและซีเมนต์อย่างเห็นได้ชัดซึ่งพื้นผิวของซีเมนต์จะมีความขรุขระและรูพรุนค่อนข้างมากโดยเฉพาะบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสแต่ผิวของเซรามิกจะเรียบแทบมองไม่เห็นรูพรุน

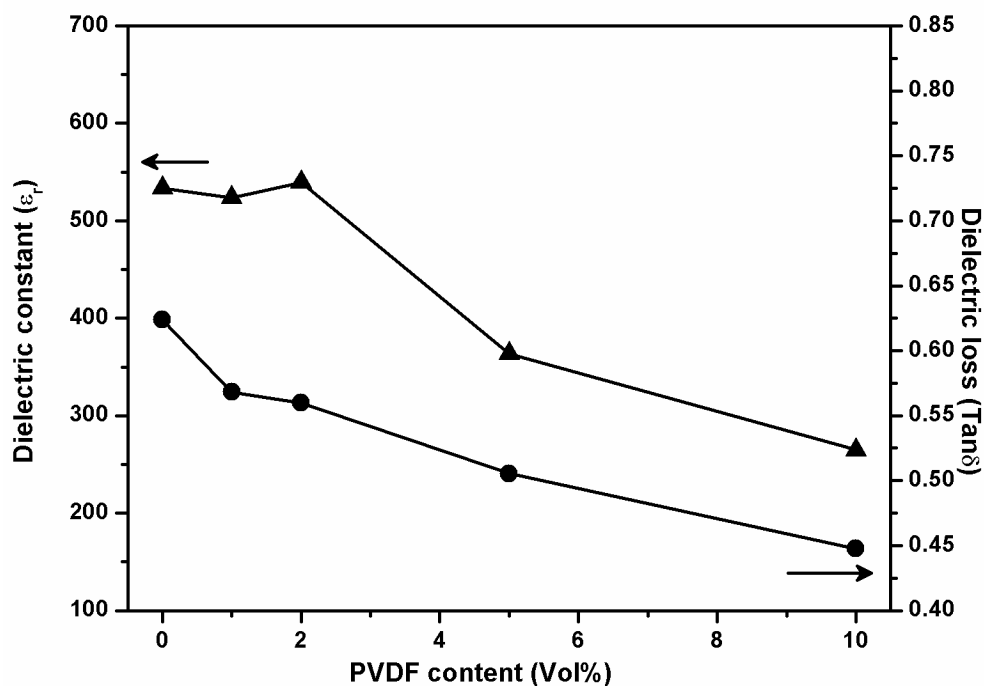
นอกจากนี้ภาพการจัดเรียงตัวของโดเมนจากสัญญาณเพียโซอิเล็กทริกจะแสดงลักษณะโดเมนคล้ายลายนิ้วมือ (figure print pattern) ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวของโดเมนในทิศที่ตรงข้ามกัน เช่น การจัดเรียงตัวแบบ 90° หรือ 180° ซึ่งการจัดเรียงตัวในรูปแบบนี้โดเมนสามารถกลับทิศได้ง่ายเมื่อได้รับแรงกระทำซึ่งเป็นไปได้ว่าโดเมนบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสมีความเข้มสูงอาจเป็นผลมาจากความเครียดภายในของปูนซีเมนต์ที่ส่งต่อมายังเซรามิกบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสได้ จึงส่งผลทำให้โดเมนบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสมีความสว่างมากขึ้นซึ่งจะเป็นผลดีต่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกด้วย [18]



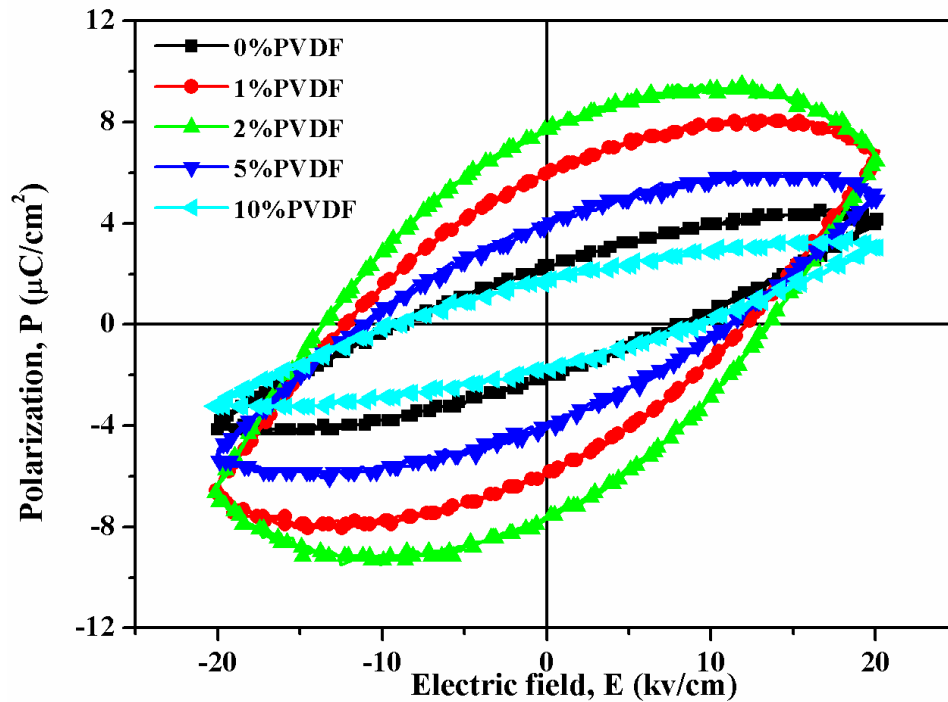
รูป 3.11 แสดงลักษณะภาพพื้นผิว (Topo image) และการจัดเรียงตัวของโดเมน (Piezo image) บริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของวัสดุผสม PC-PMNT โดยใช้กล้อง PFM สแกนบริเวณพื้นผิวนขนาด 10x10, 20x20 และ 35x35 μm^2

3.2.1 โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไฟฟ้าวัสดุผสม PC-PMNT-PVDF

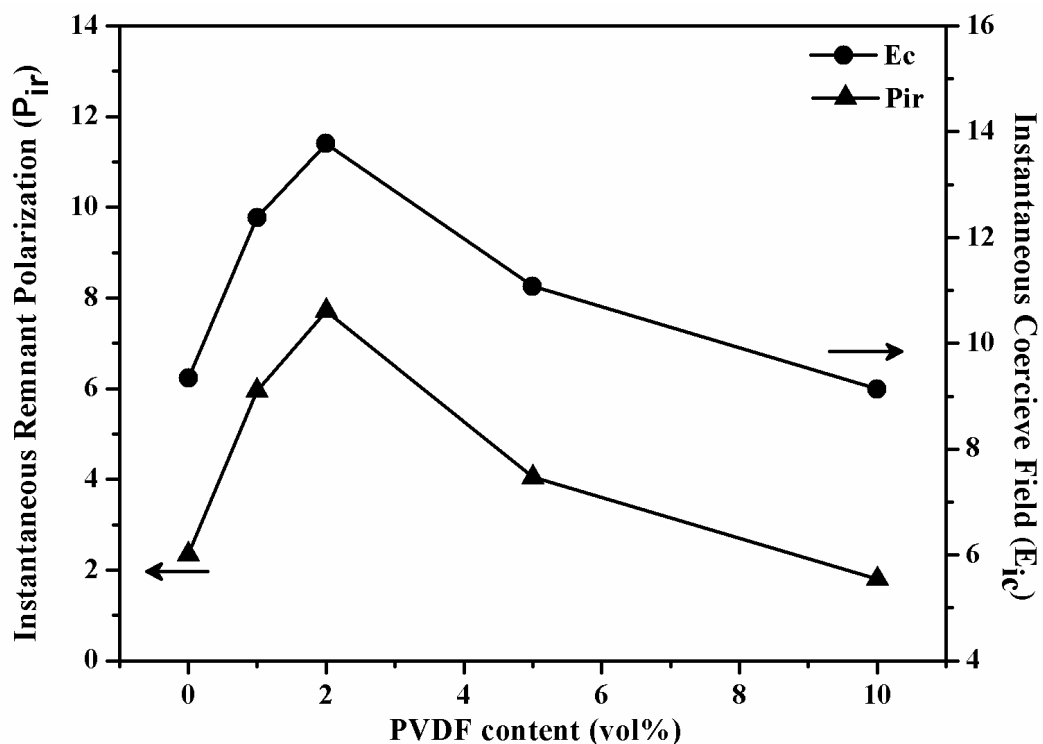
จากการเตรียมวัสดุผสมระบบ PC-PMNT ก่อนหน้านี้พบว่ายังคงมีปัญหาในเรื่องรูพรุนในโครงสร้างที่สูงอยู่ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าอย่างมากดังนั้นในงานวิจัยส่วนนี้จึงมีความสนใจที่จะนำเฟส PVDF ซึ่งเป็นพอลิเมอร์เข้ามาเพิ่มเป็นเฟสที่สามในอัตราส่วนร้อยละ 0-10 โดยปริมาตร ซึ่งจะทำให้การตรวจสอบผลของการเติม PVDF ต่อสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมระบบ PC-PMNT และผลของแสดงผลการการเติม PVDF ในอัตราส่วน 1-10 ร้อยละโดยปริมาตรในวัสดุผสม PC-PMNT ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก(ϵ_r) และค่าการสูญเสียของไดอิเล็กทริก($\tan\delta$) ที่อุณหภูมิห้องแสดงดังรูป 3.12 จะเห็นว่าในอัตราส่วนร้อยละ 2 โดยปริมาตร PVDF ในการเติมเข้าไปในระบบ PC-PMNT ให้ค่าที่ดีที่สุดซึ่งสอดคล้องกับผลของการเติม PVDF ต่อวงวนฮิสเทอรีซิสดังรูป 3.13 และผลของการเติม PVDF ต่อค่าโพลาริเซชันคงค้างและสนามไฟฟ้าลบล้างดังรูป 3.14 ให้ค่าที่ดีที่สุดที่อัตราส่วนร้อยละ 2 โดยปริมาตร PVDF ในการเติมเข้าไปในวัสดุผสมระบบ PC-PMNT ซึ่งน่าจะเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุด นอกจากนี้สมบัติทางด้านไฟฟ้าอื่นๆที่ทำการตรวจสอบวัสดุผสมระบบ PC-PMNT-PVDF แสดงดังรูป 3.15-3.18



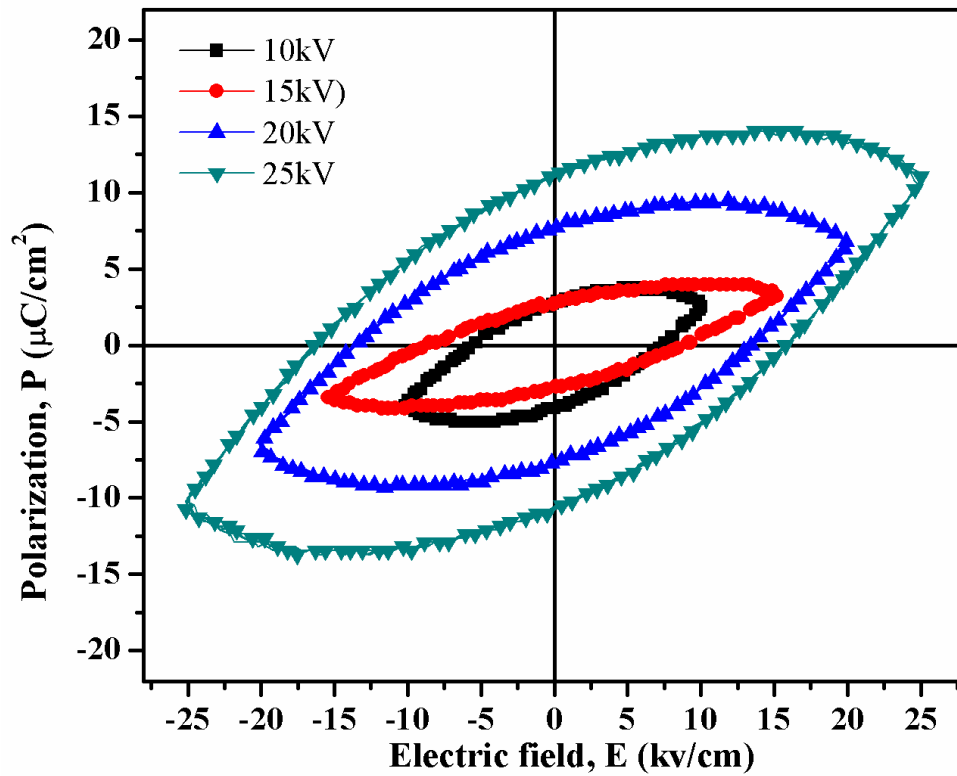
รูป 3.12 แสดงผลการการเติม PVDF ในอัตราส่วน 1-10 ร้อยละโดยปริมาตรในวัสดุผสม PC-PMNT ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก(ϵ_r) และค่าการสูญเสียของไดอิเล็กทริก($\tan\delta$) ที่อุณหภูมิห้อง



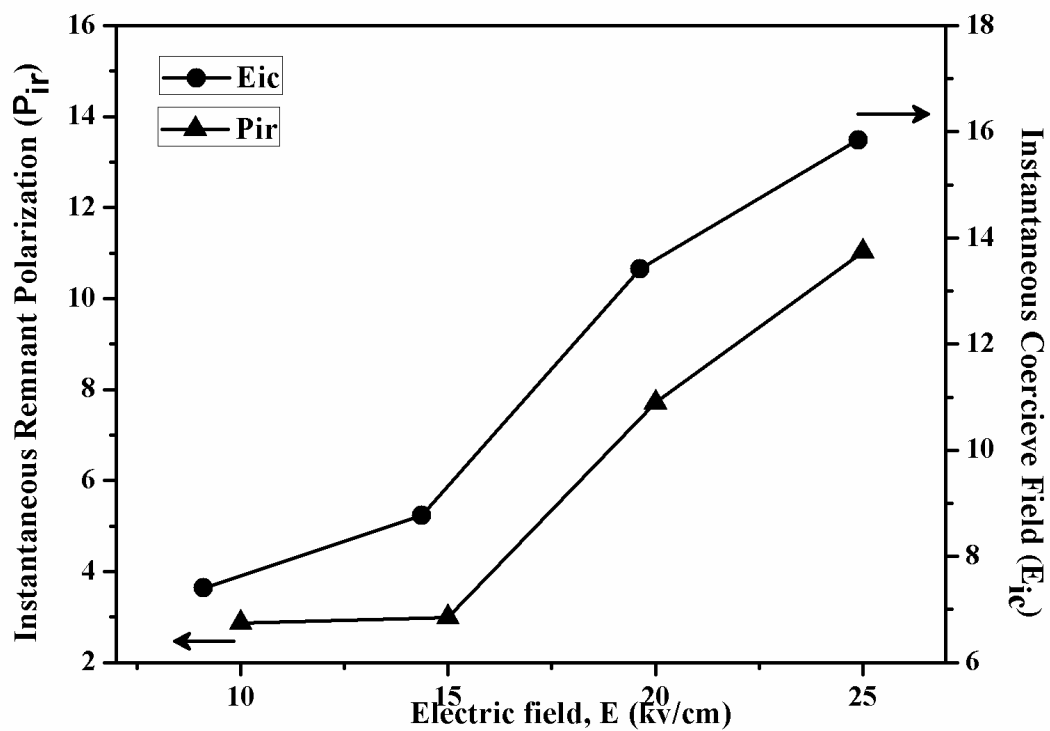
รูป 3.13 แสดงผลของการเติม PVDF ในอัตราส่วน 1-10 ร้อยละโดยปริมาตรในวัสดุผสม PC-PMNT
ต่อวงวนฮิสเทอรีซิส



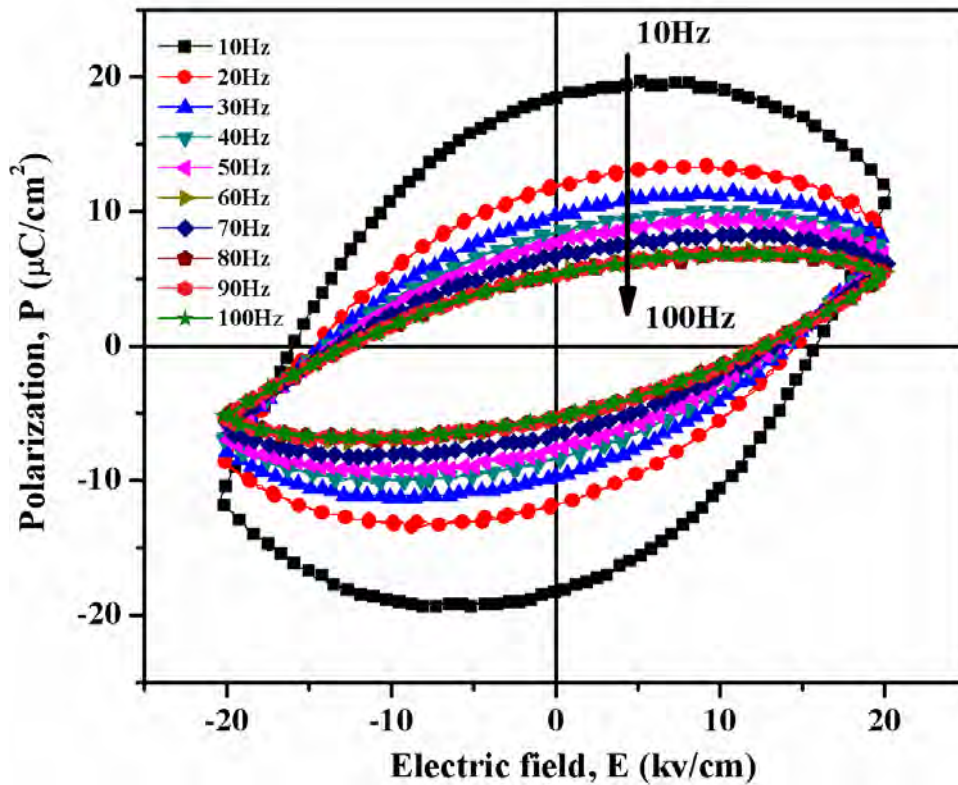
รูป 3.14 แสดงผลของการเติม PVDF ในอัตราส่วน 1-10 ร้อยละโดยปริมาตรในวัสดุผสม PC-PMNT
ต่อค่าโพลาไรเซชันคงค้างและสนามไฟฟ้าลบล้าง



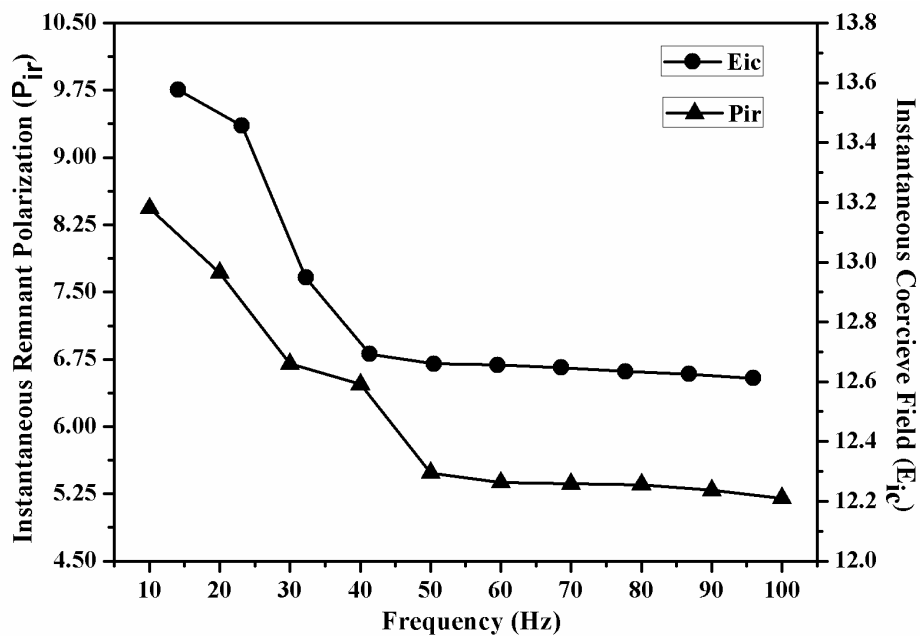
รูป 3.15 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสที่สนามไฟฟ้าภายนอกต่างกัน 10-25 kV โดยใช้ความถี่ 50Hz ของวัสดุผสม
PC-50-PMNT-2PVDF



รูป 3.16 แสดงผลของสนามไฟฟ้าภายนอก 10-25 kV ที่ความถี่ 50Hz ของวัสดุผสม PC-50-PMNT-2PVDF
ต่อค่าโพลาไรเซชันคงค้างและสนามไฟฟ้าลบล้าง



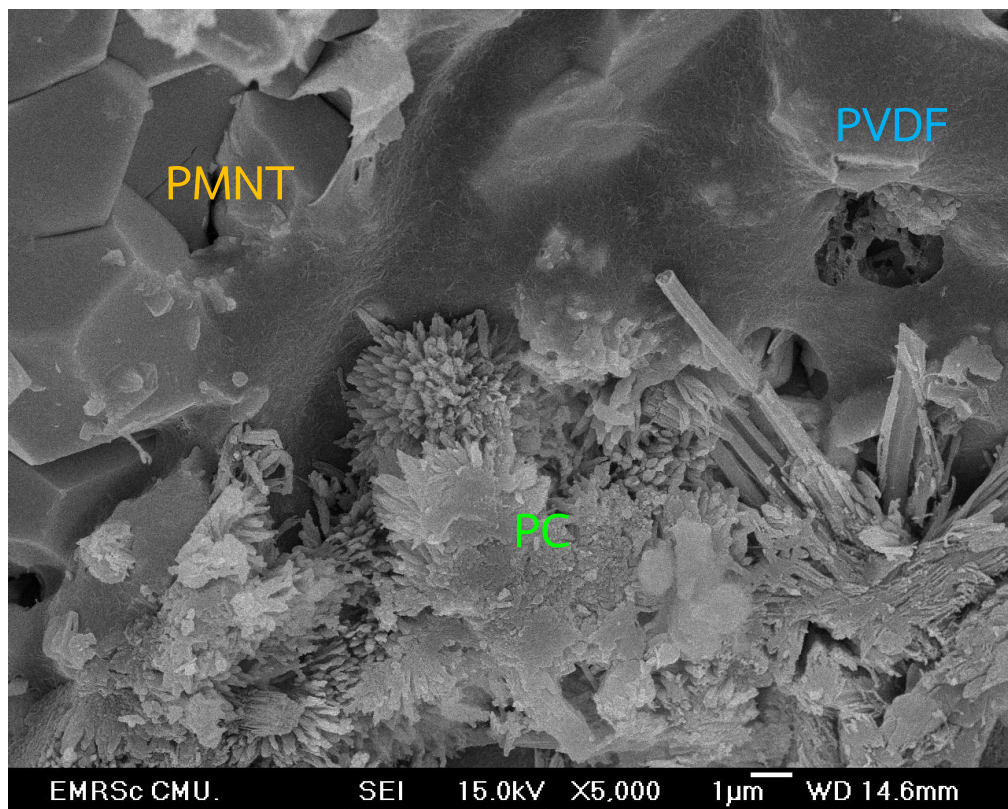
รูป 3.17 แสดงวงวนฮีสเทอรีซิสที่ความถี่ต่างกัน 10-100 Hz โดยใช้สนามไฟฟ้าภายนอก 20 kV ของวัสดุผสม PC-50-PMNT-2PVDF



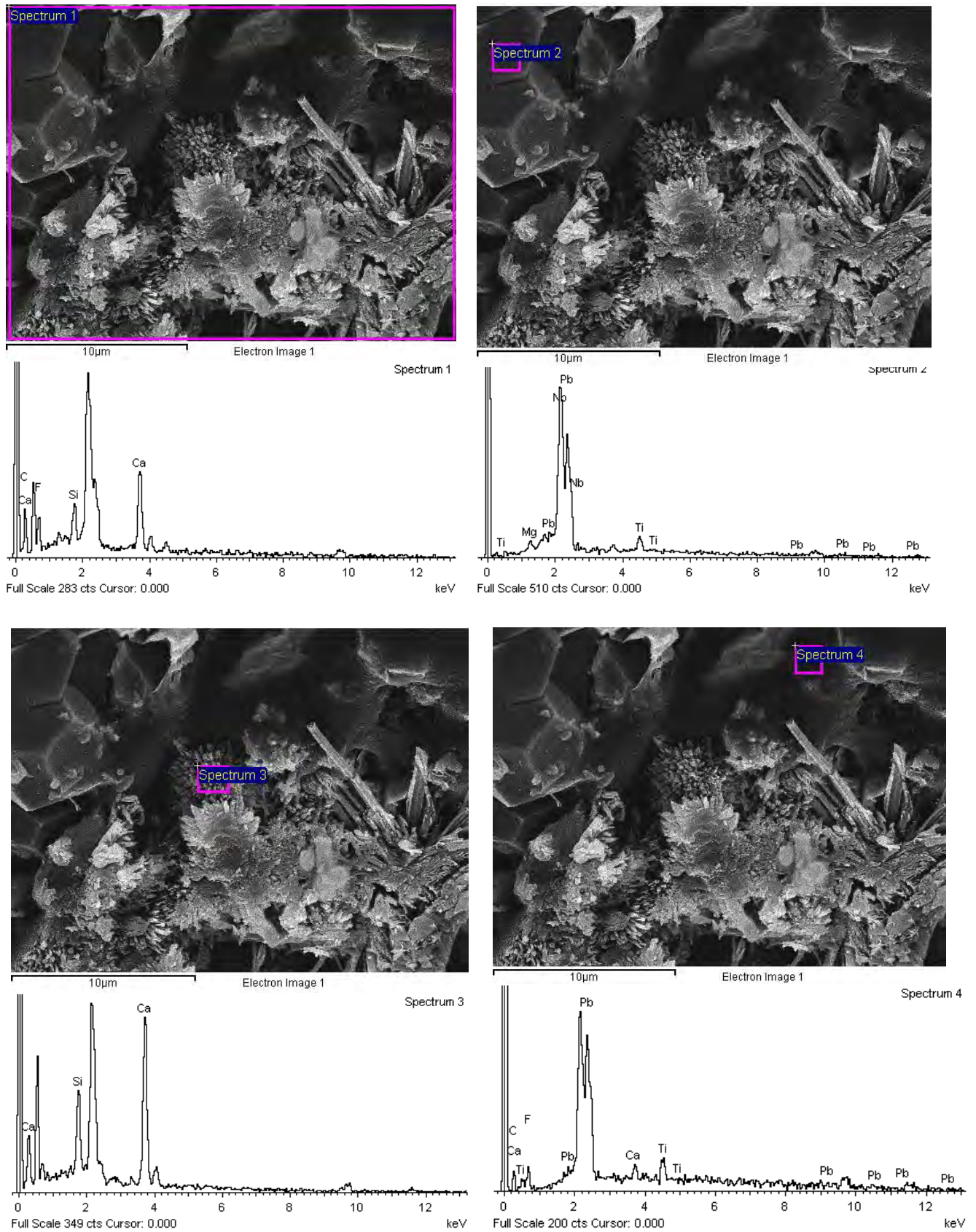
รูป 3.18 แสดงผลของความถี่ 10-100 Hz ที่สนามไฟฟ้าภายนอก 20kV ของวัสดุผสม PC-50-PMNT-2PVDF ต่อค่าโพลาริเซชันคงค้างและสนามไฟฟ้าลบถ่วง

โครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสม PC-50-PMNT-2PVDF ที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังรูป 3.19 จากรูปจะเห็นการเชื่อมต่อระหว่างเฟสอย่างชัดเจนโดยเฉพาะเฟส PMNT เซรามิกและ PVDF พอลิเมอร์และยังมีการเชื่อมต่อที่ดีขึ้นระหว่างเฟส PMNT เซรามิก และเฟสปูนซีเมนต์โดยมี PVDF พอลิเมอร์ เป็นตัวเชื่อม อย่างไรก็ตามยังคงมีรูพรุนปรากฏอยู่ในโครงสร้างเพียงเล็กน้อย และเพื่อเป็นการยืนยันตำแหน่งแต่ละเฟสองค์ประกอบบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสจึงได้มีการใช้เทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ซึ่งผลการตรวจสอบแสดงดังรูป 3.20

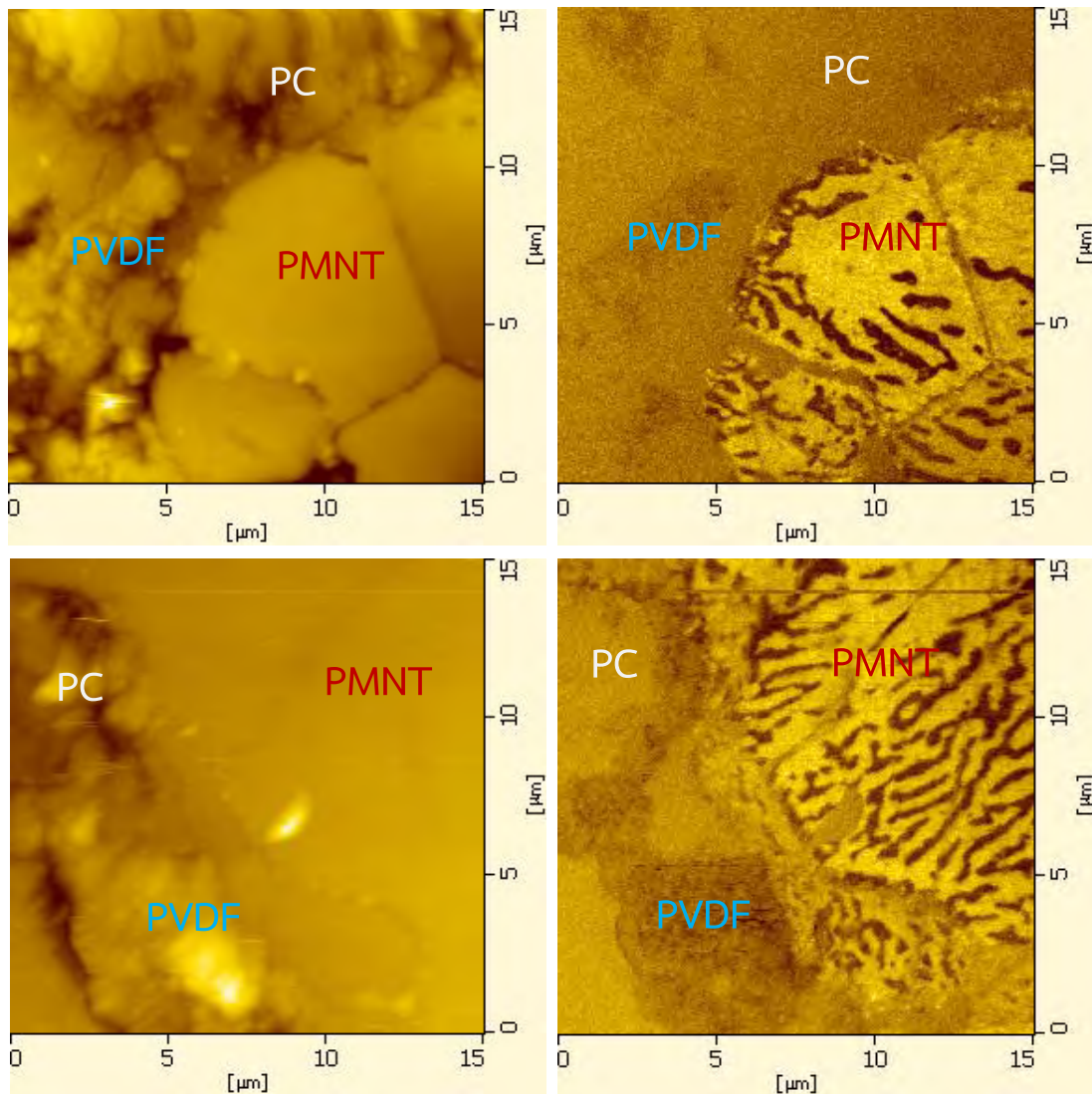
นอกจากนี้เพื่อหาข้อยืนยันว่าเฟส PVDF เข้าไปเป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างเฟสซีเมนต์และเฟสเซรามิกได้จริงจึงทำการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและการจัดเรียงตัวของโดเมนบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสอีกครั้งโดยใช้กล้องจุลทรรศน์สัญญาณเพียโซอิเล็กทริก (PFM) ในการตรวจสอบอีกครั้งซึ่งผลการตรวจสอบแสดงดังรูป 3.21 จะเห็นว่าเฟส PVDF พอลิเมอร์สามารถทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างสองเฟสได้ดีเช่นกัน



รูป 3.19 แสดงโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสม PC-50-PMNT-2PVDF ด้วยกล้อง SEM



รูป 3.20 แสดงโครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุผสม PC-50-PMNT-2PVDF ด้วยกล้อง SEM และเทคนิค ED



รูป 3.21 แสดงลักษณะภาพพื้นผิว (Topo image) และการจัดเรียงตัวของโดเมน (Piezo image) บริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของวัสดุผสม PC-PMNT-PVDF โดยใช้กล้อง PFM สแกนบริเวณพื้นผิวขนาด $15 \times 15 \mu\text{m}^2$

เอกสารอ้างอิง(References)

- [1] Lee M.H., Halliyal, A and Newnham, A.E. Poling of Coprecipitated Lead Titanate-Epoxy 0-3 Piezoelectric Composite. *J. Am. Ceram. Soc.*1989;72 : 986- 990.
- [2] Bernd P, Wai-ayin Ng, Helen L.W.C, Beatrix P and Chung-Loong C. Poling study of PZT/P(VDF-TrFE) composite. *Compos. Sci.Tech.*2001;957-962
- [3] Li, Z., Zhang, D and Wu, K. Cement-Based 0-3 piezoelectric composites. *J. Am. Ceram. Soc.*2002; 85 : 305-13
- [4] Huang, S., Chang, J., Xu, R., Liu, F., Lu, L., Ye, Z and Cheng, X. Piezoelectric properties of 0-3 PZT/sulfoaluminate cement composites. *Smart Mater. Struct.* 2004;13 : 270-274.
- [5] Li, Z., Dong, B., Zhang, D. Influence of polarization on properties of 0-3 cement-based PZT composites. *Cement & Concrete Compo.* 2005; 27 : 27-32.
- [6] Dong, B., Li, Z. Cement-based piezoelectric ceramic smart composites. *Compo Sci and Tech*, 2005; 65 :1363-1371.
- [7] Huang, S., Chang, J., Lu, L., Liu, F., Ye, F and Cheng, X. Preparation and polarization of 0-3 cement based Piezoelectric composites. *Mat Res Bull.* 2006; 41: 291-297.
- [8] Jaffe B, Cook WR and Jaffe H: Piezoelectric Ceramics, *Academic Press*, London New York, 1971.
- [9] Yamamoto T: Ferroelectric properties of the PbZrO_3 - PbTiO_3 system. *Jpn J Appl Phys.* 1996;35: 5104-5108.
- [10] Cao W and Cross LE: Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate-lead titanate solid solution. *Phys Rev B.* 1993;47: 4825-4830.
- [11] Yimnirun R, Ananta S and Laoratanakul P: Effects of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ mixed-oxide modification on dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics. *Mat Sci Eng B.* 2009;112: 79-86.
- [12] Zhang Y, Yang Z, Ma H and Du J: Influence of Mo addition on dielectric properties of AlN ceramic matrix composites, *Jour of Phys: Conference Series.* 2009;152: 012063.22.
- [13] H.R. Zeng, H.F. Yu, S.X. Hui, R.Q. Chu, G.R. Li, H.S. Luo, Q.R. Yin: Local elasticity imaging of ferroelectric domains in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals by low-frequency atomic force acoustic microscopy. *Solid State Commu.* 2005; 133: 521-525.

- [14] H.R. Zeng, H.F. Yu, S.X. Hui, G.R. Li, H.S. Luo, Q.R. Yin: Depth profile dependence of domain configuration variations in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals. *Mats Sci Eng B*. 2006; 127: 58-61.
- [15] Abplanalp M, Fousek J and Günter P: Higher Order Ferroic Switching Induced by Scanning Force Microscopy. *Phys Rev Letts*. 2001; 86: 5799-5802.
- [16] Clive AR, Namchul K, Kucera JP, Wenwu C and Shrout TR: Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. *J Am Ceram Soc*. 1998; 81 : 677–88.
- [17] Moulson, A. J. and Herbert., J. M., *Electroceramics Materials Properties Application*, Chapman and Hall, London. 1990.
- [18] Jaitanonga, N. Zeng, H.R. Li, G.R. Yin, Q.R. Vittayakorn, W.C. Yimnirun, R and Chaipanich, A. Interfacial morphology and domain configurations in 0-3 PZT-Portland cement composites. *Apl.Sur.Sci*. 2010; 256: 3245-3248.

ผลงาน(Output)ที่ได้จากโครงการ

งานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. Piezoelectric properties and domain configurations of PZT ceramic with NiO addition, **N. Jaitanong**, W.C.Vittayakorn, H.R. Zeng, Q.R. Yin, R. Yimnirun and A. Chaipanich. *Integrated Ferroelectrics*, 149;95-101,2013.
2. Investigations on morphology and domain configurations in 0-3 lead magnesium niobate titanate -Portland cement composites by SEM and PFM, **N. Jaitanong**, H.R. Zeng, Q.R. Yin, R. Yimnirun and A. Chaipanich. *Ferroelectrics*,455;111-116,2013.

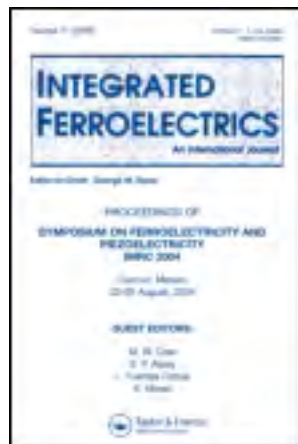
งานวิจัยที่เขียนเสร็จแล้วพร้อมส่งวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. Stress-Dependent Scaling Behavior of Ferroelectric Hysteresis Loop in 0-3 PZT-Cement Composites

งานวิจัยที่กำลังเขียน

1. Microstructure and electrical properties of PC-PMNT-PVDF composites

ภาคผนวก



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/ginf20>

Piezoelectric Properties and Domain Configurations of PZT Ceramic with NiO Addition

N. Jaitanong^a, W. C. Vittayakorn^b, H. R. Zeng^c, Q. R. Yin^c, R. Yimnirun^d & A. Chaipanich^e

^a Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

^b College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^c Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Integrated Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050, China

^d School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology and NANOTECH-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

^e Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

Published online: 07 Dec 2013.

To cite this article: N. Jaitanong, W. C. Vittayakorn, H. R. Zeng, Q. R. Yin, R. Yimnirun & A. Chaipanich (2013) Piezoelectric Properties and Domain Configurations of PZT Ceramic with NiO Addition, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 149:1, 95-101, DOI: [10.1080/10584587.2013.853575](http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2013.853575)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2013.853575>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims,

proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Piezoelectric Properties and Domain Configurations of PZT Ceramic with NiO Addition

N. JAITANONG,^{1,*} W. C. VITTAYAKORN,² H. R. ZENG,³
Q. R. YIN,³ R. YIMNIRUN,⁴ AND A. CHAIPANICH⁵

¹Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

²College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

³Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Integrated Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

⁴School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology and NANOTECH-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

⁵Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

The effects of nickel oxide addition on the piezoelectric properties and domain configurations of lead zirconate titanate (PZT) ceramic were investigated. PZT with nickel additive having the compositions of (1-x) PZT-xNiO when x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.10. The piezoelectric properties (d_{33}) of all ceramics were measured at room temperature using d_{33} meter. The domain structure was observed using piezoresponse force microscopy (PFM). From the results, it could be seen that the properties of PZT ceramic with nickel addition changed significantly with regards to the sintering temperature and nickel content.

Keywords Piezoelectric materials; atomic force microscopy; NiO; PZT

Introduction

Lead zirconate titanate materials ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$; PZT) having perovskite-type ABO_3 are well known for their good piezoelectric properties and are ideal candidates for use as position ultrasonic transducers, hydrophones, speakers, fish finders, sensors, actuators, electrical resonators, and wave filters [1–5]. It has been reported that fabricating PZT through an improved synthesis process and appropriate substitutions at A and/or B sites can modified the microstructures and properties of PZT [6–11]. Therefore, the PZT powder synthesis also plays an important role in achieving the required properties of the PZT based materials. Moreover, it has been reported that doping of some modifiers such as Nb, Sb, Mn, La, Sm, Eu, and Nd could mainly improve the properties of PZT [12–16]

Received December 9, 2012; in final form August 25, 2013.

*Corresponding author. E-mail: njaitanong@gmail.com

and a variety of substitutions have been made at different atomic sites of PZT to enhance the electrical properties. Miclea *et al.* [17] investigated effect of Fe and Ni substitution on the piezoelectric properties of P(BN)ZT ceramics and the results showed that for Ni doped samples, d_{33} values were higher than Fe doped samples. Chua *et al.* [18] reported the effects of complex additives on toughness and electrical properties of PZT ceramics where addition of additives in the PZT system resulted in high densification, smaller grain size and enhanced fracture toughness values. Xiang *et al.* [19] studied sintering behavior, mechanical and electrical properties of lead zirconate titanate/NiO composites from coated powders and the results showed that high fracture strength, fracture toughness and the electrical properties of the composites were all improved. Interesting results were obtained from these referred studies. However, there are no reported works on NiO being added to PZT powders prepared by a conventional mixed oxide method on the piezoelectric and size of domain configurations. Thus, the purpose of the present study is to investigate the effects of nickel oxide additions on the piezoelectric properties and domain configurations of PZT ceramics and a relationship between piezoelectric properties and size of domain configurations.

Experimental

PZT powders were synthesized through the modified mixed-oxide method, in which lead zirconate (PbZrO_3) was first prepared and pure PbZrO_3 phase was formed by calcining at 800°C for 2 h with heating/cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. PbZrO_3 powder was then mixed with PbO and TiO_2 and calcined at 900°C for 2 h with heating/cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ to form single phase PZT. The following compositions of $(1-x)$ PZT- x NiO system, where $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$, and 0.10 , were prepared by a solid state reaction method and all compositions were calcined at 900°C for 2 h with heating/cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in order to obtain single phase $(1-x)$ PZT- x NiO powders. The calcined PZT-NiO powders were then pressed hydraulically to form disc-shape pellets with a diameter of 15 mm and a thickness of 1.5 mm. The sintering was carried out at various temperatures between 1150 and 1250°C for 2 h with heating/cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Ferroelectric domain images were obtained using custom-built piezoresponse force microscopy (PFM) based on a commercial atomic force microscope (SPA 400, Seiko Inc., Japan). For the electrical measurement, silver paste was painted on both sides of the polished samples as the electrodes. The piezoelectric properties of all sintered samples were carried out with d_{33} meter (ZJ-3A) at room temperature after poling at $3\text{ kV}/\text{cm}$, 80°C and 20 minutes.

Results and Discussions

The phase formation behavior of the $(1-x)$ PZT- x NiO ceramics, where $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ and 0.1 , is revealed by XRD as shown in Fig. 1. The XRD diffraction patterns of PZT-Ni ceramics sintered at 1250°C for 2 h with heating/cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ match exactly with the perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (JCPDS file no. 33-0784) for all compositions. From Fig. 1, it can be seen that no reflection line of Ni phase appeared in diffraction pattern of the PZT-Ni system. It is possible that there is small amount of nickel, so the XRD pattern did not show any different. The piezoelectric coefficient (d_{33}) results of the $(1-x)$ PZT- x NiO ceramics, where $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ and 0.10 sintered at various temperatures (1150°C , 1200°C and 1250°C) are shown in Fig. 2. At the sintering temperature of 1200°C and 1250°C , graphs showed similar trends and a comparatively

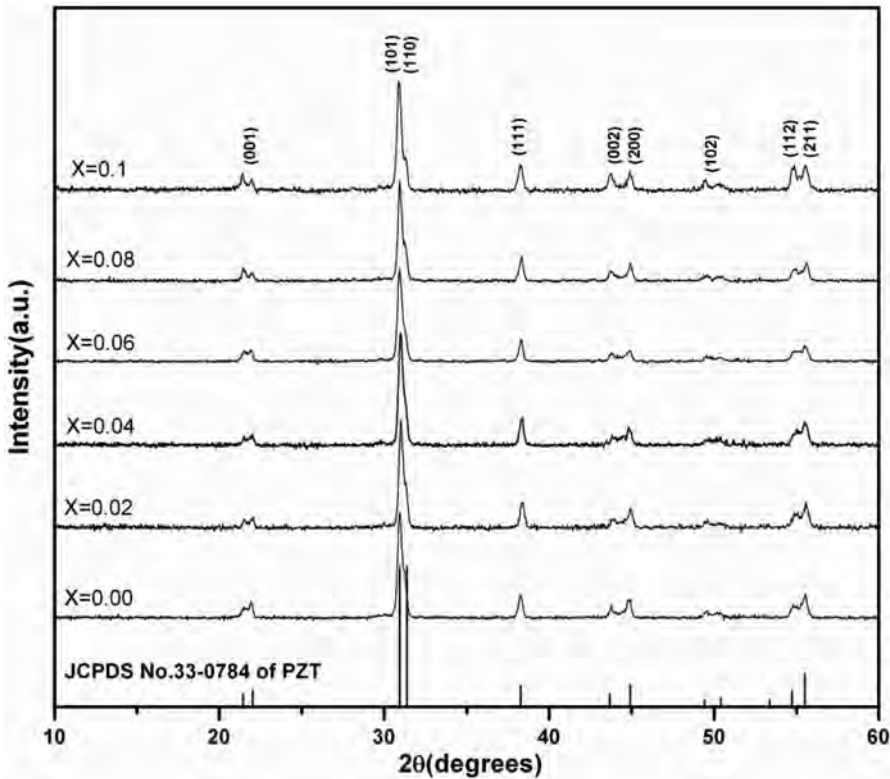


Figure 1. X-ray diffraction patterns of PZT-NiO ceramics with various compositions.

high value of piezoelectric coefficient was found for the sample sintered at 1250°C of all composition. From Fig. 2 the sample sintered at 1200°C and 1250°C give the variation of the piezoelectric coefficient as a function of NiO content, it was obvious that the curve can be divided into three sections for the piezoelectric coefficient.

The addition at up to $x = 0.02$, the d_{33} value decreased slightly with increasing nickel where d_{33} reduced from 230 to 224, and 290 to 273 for ceramic sintered at 1200°C and 1250°C respectively. After that, the value increased with the addition of nickel oxide until $x = 0.04$ (271 for 1200°C and 298 for 1250°C) and yields in maximum piezoelectric coefficient value in the PZT-NiO ceramics system which resulted from complete solubility of NiO in PZT perovskite structure compared to other compositions. It can be explained by the assumption that the increasing of the piezoelectric coefficient was direct effected from the presence of dopants can be increase a vacancies into the PZT [13, 14] also is congruent with the ionic radius rule. On the other hand, Ni^{2+} has an ionic radius of 0.69 Å and probably enters the Ti^{4+} position, which has a radius of 0.68 Å. Thus, making possible a shift from tetragonal to rhombohedral structure that favors stronger piezoelectric effects because of the increased easy of domain reorientation during poling [15].

Moreover, further addition of nickel more than $x = 0.04$ and up to $x = 0.10$, the value started to slightly decrease (d_{33} at $x = 0.10 = 185$ for 1200°C and 270 for 1250°C) which could possibly be explained by a slight inhibiting effect of the addition for higher concentrations [20]. When the distance between NiO phases in the PZT solid solution is decreased due to an increase in the NiO phase concentration then the free electron population

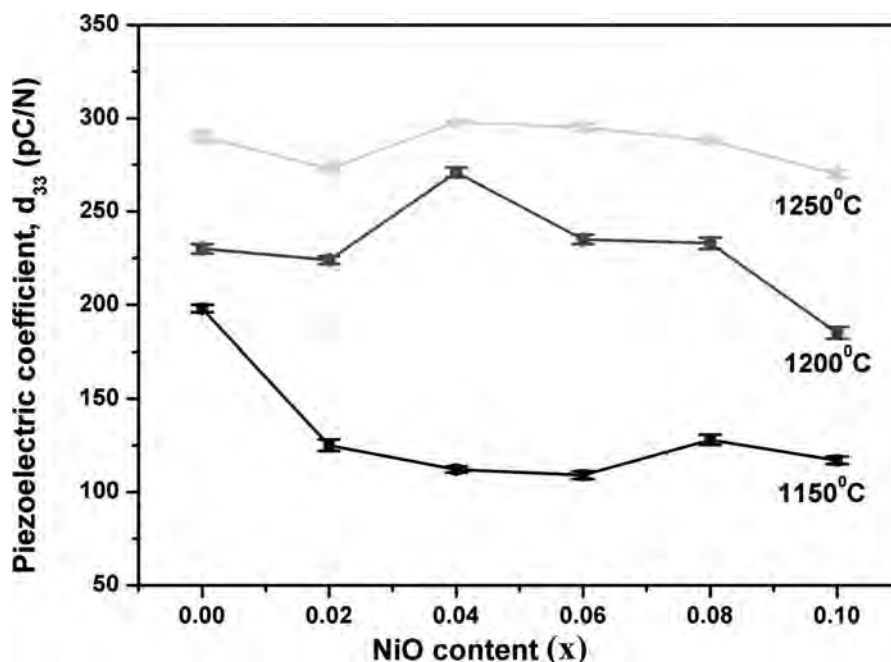


Figure 2. Effect of NiO content on piezoelectric properties with various sintering temperature of (1-x)PZT-xNiO ceramic.

in the region between the two phases increased, it can be attributed to a percolation phenomenon due to the presence of NiO nanoparticles in the PZT ceramic matrix [21]. Afterwards, the d_{33} values were found to be lowest for samples sintered at 1150°C at all compositions which may be attributed to higher porosity and lower density.

The domain configurations of the (1-x)PZT-xNiO ceramics, where $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ and 0.1 , using sintering temperatures of 1250°C are shown in Fig 3(a), (b), (c), (d), (e) and (f), respectively. Fig. 3(a–f) shows the piezoresponse mode images of $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ and $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ scanning areas of PZT-NiO phase, in which the image voltage has amplitude of 12 V and a frequency of 7.5 kHz. It can be clearly seen that the piezoresponse images show inhomogeneous domain configurations for all compositions which agree with the kind of domain morphology reported previously by Zeng *et al.* [22]. According to PFM, domain imaging is based on detecting locally piezoelectric vibration of the ferroelectric domains caused by alternating external field ($V_{ac} = V_0 \sin \omega t$) between the tip and the counter electrode of the sample due to the converse piezoelectric effect. The amplitude and phase of the piezoresponse signal are related to the magnitude of the piezoelectric coefficient and the direction of local polarization, respectively. Thus, in the present work, it is found that the irregular bright and dark contrasts regions in $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ scanning areas of all condition of PZT-NiO phase are believed to be antiparallel polarization domains, i.e. 180° domains [23–24]. The bright areas in the piezoresponse amplitude image can resulted in greater piezoelectricity, whereas the dark areas weaker piezoelectricity [25].

Density and average domain size of PZT-NiO ceramics are calculated from SPI4000-DFM program and illustrated in Fig 4. It is interestingly to see that the graph of average domain size changed with changing compositions as compared under the same magnification ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$). According to areas of PFM images, it can be seen that the average

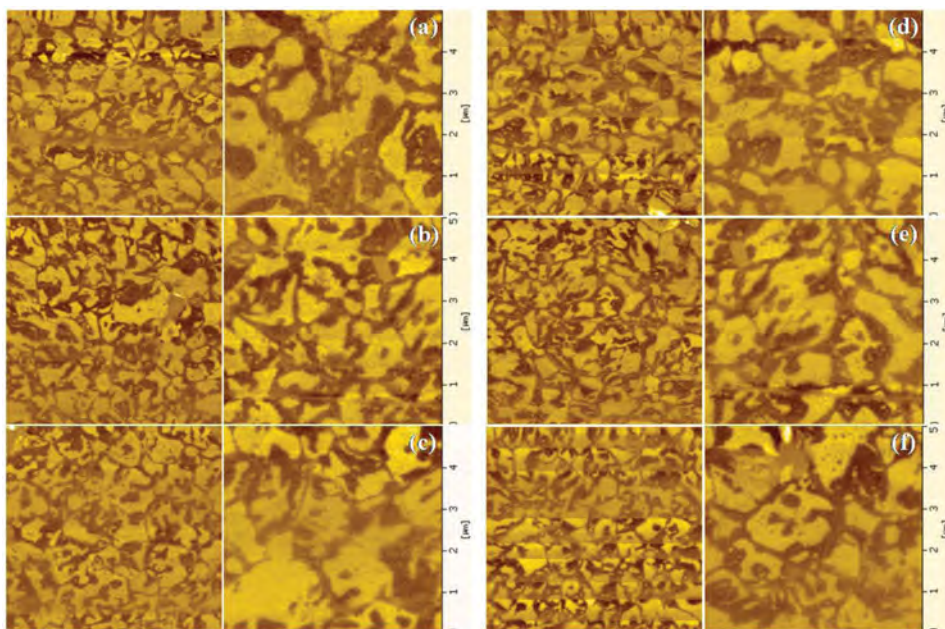


Figure 3. The corresponding piezoelectric image with scanning area of $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ and $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ at surface zone of $(1-x)\text{PZT}-x\text{NiO}$ for (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.04$, (d) $x = 0.06$, (e) $x = 0.08$ and (f) $x = 0.10$. (Color figure available online.)

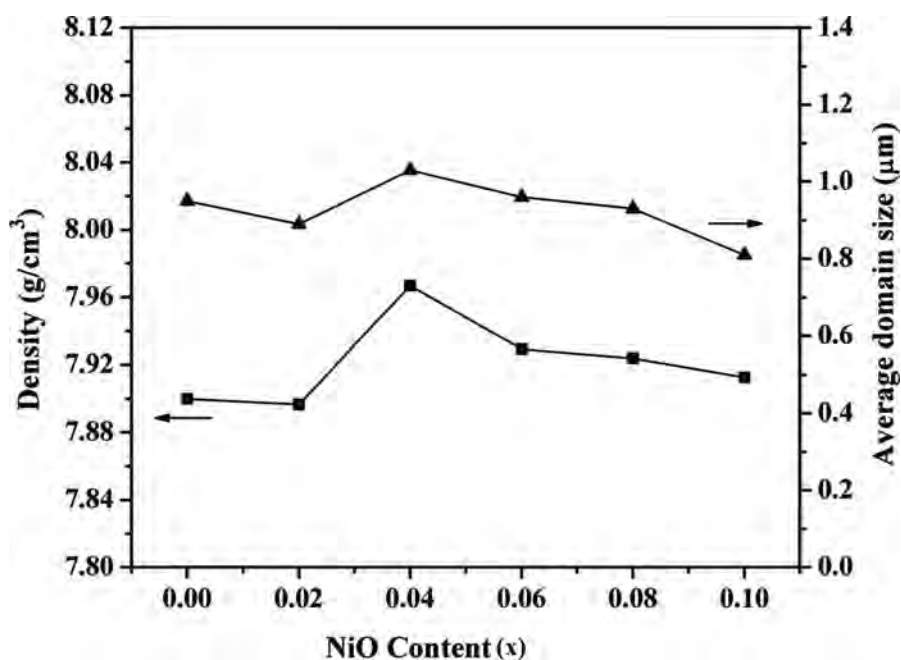


Figure 4. Effect of NiO content on average domain size of $(1-x)\text{PZT}-x\text{NiO}$ ceramic was sintered at 1250°C .

domain size was found to decrease ($0.95\ \mu\text{m}$ – $0.89\ \mu\text{m}$) with increasing NiO content to $x = 0.02$. After added more NiO contents, the data increase ($0.89\ \mu\text{m}$ – $1.03\ \mu\text{m}$), which related with piezoelectric coefficient. The average domain size of this study it is found that $x = 0.04$ yields in maximum domain size ($1.03\ \mu\text{m}$) and continuously drops to $0.81\ \mu\text{m}$ when increasing more NiO content ($x = 0.10$). In general, the piezoelectric coefficient (d_{33}) was reported to increase with grain size of PZT ceramic and there is a relationship between the grain size and the domain size where the larger the grain size the larger the domain size [25]. Thus, the increase in the domain size relates to an increase in the piezoelectric coefficient. Moreover, At the sintering temperature of 1250°C , it can be seen that the addition of nickel ($x = 0.02$ – 0.10) improved the densities of the ceramics and when the nickel content was $x = 0.04$, the density reaches a maximum value was $7.96\ \text{g/cm}^3$. However, with further addition of nickel up to $x = 0.08$, the densities decreased, which could possibly be explained by a slight inhibiting effect of the addition for higher concentrations [20].

Conclusions

The XRD diffraction patterns of all compositions of PZT-Ni are attributed to the PZT ceramic and no reflection lines of Ni were observed in this system. From the study of the piezoelectric properties and domain configurations of NiO added PZT ceramic with the various NiO content of $x = 0$ – 0.10 . It was found that the highest piezoelectric coefficient was found in PZT-NiO ceramics system when the nickel oxide content was added at $x = 0.04$ at sintering temperature of 1250°C which indicates a normal behavior of the piezoelectric materials. Moreover, the average domain size of PZT-NiO ceramics was found to have similar trend as piezoelectric coefficient. The maximum average domain size of sample was observed at the sintering temperature of 1250°C with the nickel oxide content at $x = 0.04$.

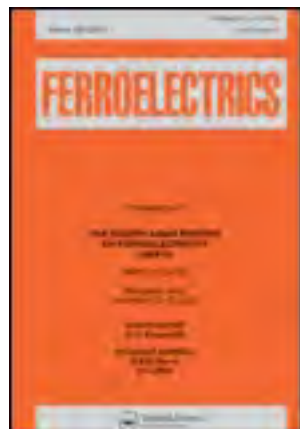
Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences at Shanghai, China. The Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai University and the Official Agricultural Research and Extension, Thailand are also acknowledged.

References

1. D. W. Wang, D. Q. Zhang, J. Yuan, Q. L. Zhao, H. M. Liu, Z. Y. Wang, and M. S. Cao, *Chin Phys B*, **18**, 2596–2602 (2009).
2. K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*. Kluwer Academic Publishers: Boston 1997.
3. P. Janker, M. Christmann, F. Hermle, T. Lorkowski, and S. Strm, *Mechatronics using piezoelectric actuators. J Eur Ceram Soc.* **19**, 1127–1131 (1999).
4. P. Singh, S. Singh, J. K. Juneja, and C. Prakash, Effect of Samarium substitution on dielectric properties of (Pb)(Zr, Ti, Fe, Nb)O₃ type ceramic system. *Ceram Inter.* **35**, 3335–3338 (2009).
5. M. M. S. Pojucan, M. C. C. Santos, F. R. Pereira, M. A. S. Pinheiro, and M. C. Andrade, Piezoelectric properties of pure and (Nb⁵⁺ + Fe³⁺) doped PZT ceramics. *Ceram Inter.* **36**, 1851–1855 (2010).
6. H. J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando, and M. Toriyama, Fabrication, sinterability, and mechanical properties of lead zirconate titanate/silver compos1ites. *J Am Ceram Soc.* **82**, 2417–2422 (1999).

7. K. Tajima, H. J. Hwang, and M. Sando, Electric-field-induced crack growth behavior in PZT/Al₂O₃ composites. *J Am Ceram Soc.*, **83**, 651–653 (2000).
8. T. Yamamoto, H. Igarashi, and K. Okazaki, A computerized control system for a bar-press feeding task initiated by monkey vocalization. *Ferro*. **63**, 281–294 (1985).
9. B. Malic, M. Kosec, and T. Kosmac, Mechanical and electric properties of PZT-ZrO₂ composites. *Ferro*. **129**, 147–155 (1992).
10. M. Takahashi, K. Baba, O. Nishizato, A. Takamura, and M. Katsube, Mechanical and Electromechanical Properties of Monoclinic ZrO₂ Fiber/PZT Composites. *J Ceram Soc Jpn*. **102**, 63–68 (1994).
11. K. Tajima, H. J. Hwang, M. Sando, and K. Niihara, PZT nanocomposites reinforced by small amount of oxides. *J Eur Ceram Soc*. **19**, 1179–1182 (1999).
12. H. Emoto and J. Hojo, Sintering and Dielectric Properties of BaTiO₃–Ni Composite Ceramics. *J Ceram Soc Jap*. **100**, 1555–1559 (1992).
13. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London New York, 1971.
14. T. Yamamoto, Ferroelectric properties of the PbZrO₃–PbTiO₃ system. *Jpn J Appl Phys*. **35**, 5104–5108 (1996).
15. W. Cao and L. E. Cross, Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate-lead titanate solid solution. *Phys Rev B*. **47**, 4825–4830 (1993).
16. C. Boudaren, A. Mousser, and L. Chuc, PZT Formation in the Presence of Dopants. *Ceram Inter*. **23**, 279–282 (1991).
17. C. Miclea, C. Tanasoiu, C. F. Miclea, L. Amarande, A. Gheorghiu, and F. N. Sima, Effect of iron and nickel substitution on the piezoelectric properties of PZT type ceramics. *J Eur Ceram Soc*. **25**, 2397–2400 (2005).
18. B. W. Chua, L. Lu, M. O. Lai, and G. H. L. Wong, Effects of complex additives on toughness and electrical properties of PZT ceramics. *J Alloys Compounds*. **381**, 272–277 (2004).
19. P. H. Xiang, X. L. Dong, C. D. Feng, N. Zhong, and J. K. Guo, Sintering behavior, mechanical and electrical properties of lead zirconate titanate /NiO composites from coated powders. *Ceram Inter*. **30**, 765–772 (2004).
20. R. Yimnirun, S. Ananta, and P. Laoratanakul, Effects of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ mixed-oxide modification on dielectric properties of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics. *Mat Sci Eng B*. **112**, 79–86 (2009).
21. Y. Zhang, Z. Yang, H. Ma, and J. Du, Influence of Mo addition on dielectric properties of AlN ceramic matrix composites, *Jour of Phys: Conference Series*. **152**, 012063 2009.
22. H. R. Zeng, H. F. Yu, S. X. Hui, R. Q. Chu, G. R. Li, H. S. Luo, and Q. R. Yin, Local elasticity imaging of ferroelectric domains in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ single crystals by low-frequency atomic force acoustic microscopy. *Solid State Commu*. **133**, 521–525 (2005).
23. H. R. Zeng, H. F. Yu, S. X. Hui, G. R. Li, H. S. Luo, and Q. R. Yin, Depth profile dependence of domain configuration variations in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ single crystals. *Mats Sci Eng B*. **127**, 58–61 (2006).
24. M. Abplanalp, J. Fousek, and P. Günter, Higher Order Ferroic Switching Induced by Scanning Force Microscopy. *Phys Rev Letts*. **86**, 5799–5802 (2001).
25. A. R. Clive, K. Namchul, J. P. Kucera, C. Wenwu, and T. R. Shrout, Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. *J Am Ceram Soc*. **81**, 677–88 (1998).



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Investigations on Morphology and Domain Configurations in 0-3 Lead Magnesium Niobate Titanate-Portland Cement Composites by SEM and PFM

N. Jaitanong^a, H. R. Zeng^b, G. R. Li^b, Q. R. Yin^b, R. Yimnirun^c & A. Chaipanich^d

^a Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

^b Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Integrated Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050, China

^c School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology and NANOTECH-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials, Nakorn Ratchasima, 30000, Thailand

^d Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

Published online: 10 Dec 2013.

To cite this article: N. Jaitanong, H. R. Zeng, G. R. Li, Q. R. Yin, R. Yimnirun & A. Chaipanich (2013) Investigations on Morphology and Domain Configurations in 0-3 Lead Magnesium Niobate Titanate-Portland Cement Composites by SEM and PFM, *Ferroelectrics*, 455:1, 111-116, DOI: [10.1080/00150193.2013.845484](http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.845484)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.845484>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or

howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Investigations on Morphology and Domain Configurations in 0–3 Lead Magnesium Niobate Titanate–Portland Cement Composites by SEM and PFM

N. JAITANONG,^{1,*} H. R. ZENG,² G. R. LI,² Q. R. YIN,²
R. YIMNIRUN,³ AND A. CHAIPANICH⁴

¹Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

²Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Integrated Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

³School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology and NANOTECH-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials, Nakorn Ratchasima 30000, Thailand

⁴Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Lead magnesium niobate titanate (PMNT) and Portland cement (PC) composite were fabricated as a new cement-based piezoelectric composite. Scanning Electron Microscope and Piezoresponse Force Microscope were used to investigate the morphology and domain configurations at the interfacial zone of PMNT-PC composites. Angular PMNT ceramic grains were found to bind well with the cement matrix and PMNT grains can be seen to disperse randomly in the cement matrix. Moreover, the angular shape PMNT particle contributes to better mechanical interlocking with the cement paste due to the angular aggregate having rough surface appearing to provide better mechanical interlocking with the cement paste.

Keywords PMNT; Portland cement; composite; PFM

Introduction

Cement based piezoelectric composites have been developed for structural health monitoring [1–7]. It not only has sensing function, but also actuating property, which is very suitable for application in civil engineering fields, such as high-rise buildings, long-span bridges and some buildings [1]. Moreover, cement based composites would be able to sense the loadings and a response can be made to provide safety to the structures (also known as SMART structures) [1, 8].

Recently, lead magnesium niobate–lead titanate (PMNT) with high piezoelectric property has been widely studied as an alternative piezoelectric material for PZT [9]. It is

Received December 11, 2012; in final form March 12, 2013.

*Corresponding author. E-mail: njaitanong@gmail.com

the solid solution of a relaxor ferroelectric (lead magnesium niobate PMN) and a normal ferroelectric (lead titanate PT). PMNT with 33 mol% PbTiO_3 is near its morphotropic phase boundary (MPB) region (0.67PMN–0.33PT) [10], and the dielectric and piezoelectric properties are maximized because of the enhancement of polarizability between the energy states of rhombohedral and tetragonal structures [11].

In addition, piezoresponse mode scanning force microscopy, i.e. piezoresponse force microscopy (PFM) based on the atomic force microscope has been developed as a powerful tool for imaging and control of submicron-scale domain structure in ferroelectrics [11–14]. However, little work [15] has been found on the investigation of submicron scale domain configurations at the interface region between the piezoelectric ceramic and the Portland cement phase (PC) by piezoresponse force microscope.

Thus, the aim of this work is to investigate the interfacial layer morphology and the corresponding domain structures in the (PMNT)-cement composites by using high resolution piezoresponse force microscope in order to provide better understanding of the surface and interface of these cement-based piezoelectric composites.

Experimental

Cement based piezoelectric composites were prepared using two raw materials: normal Portland cement, PC and lead magnesium niobate titanate, PMNT. Solid solution of 33 mol% of lead titanate in PMNT system has been prepared. Portland cement (PC) and PMNT ceramic were mixed together and axially pressed into disks of 15 mm in diameter to form PMNT-PC composites of 0–3 connectivity using PMNT volume content 50%. Thereafter, the composites were cured at 98% relative humidity for 3 days before taking measurements.

A scanning electron microscope (SEM; JEOL JSM-840A) was used to study the microstructure of the composites. Ferroelectric domains images were obtained using customer-built piezoresponse force microscopy (PFM) based on a commercial atomic force microscope (SPA 400, Seiko Inc., Japan). The PFM imaging domain principle is based on the detection of local piezoelectric vibrations of ferroelectrics under an ac voltage due to converse piezoelectric effects. The local vibration amplitude is proportional to the effective piezoelectric coefficient, while its phase is related to the local polarization orientation [16]. Domains with oppositely oriented polarization could be distinguished by different contrasts on the piezoresponse images. In PFM, a commercial tip-cantilever system (Pt) with spring constant of 20 Nm^{-1} was used. Domain visualization was performed under an applied ac voltage with the amplitude $V_{ac} = 12 \text{ V}$ and frequency $f = 8.0 \text{ kHz}$. All piezoresponse images were taken at room temperature.

Results and Discussion

The sample image and the optical microscope images of PMNT-PC composites are shown in Figure 1(a) and (b) respectively. It can be seen that PMNT grains disperse randomly in the PC matrix (Fig. 1(b) and Fig. 2(a)–(c) show the microstructural characteristics (SEM image) of the PC, fracture surfaces of PMNT ceramic (uniformly sized grains with a high degree of grain close-packing) and the interfacial of PMNT-PC composites. The PMNT grains bind firmly with the Portland cement products such as calcium silicate hydrates (CSH) and calcium hydroxide through their interfacial layer (Fig. 2(c)). Calcium hydroxide is present as a major crystalline phase. However, the properties of cement based products are

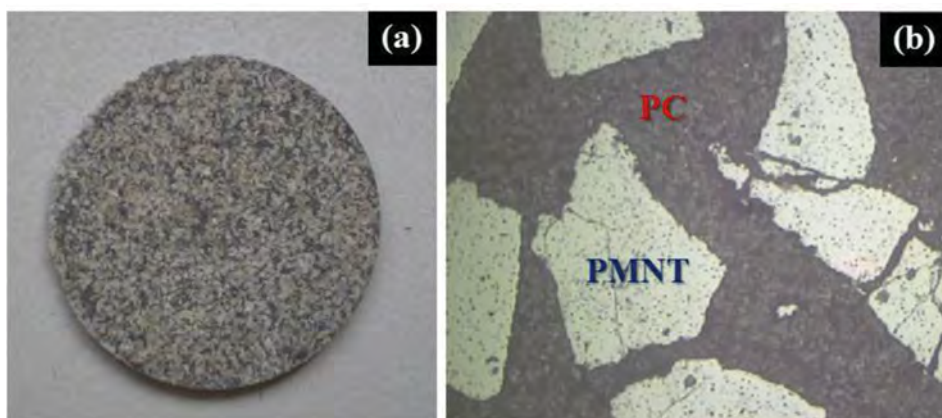


Figure 1. The sample image (a) and the optical microscope images (b) of PMNT-PC composites. (Color figure available online.)

largely dominated by CSH. Hydrated phases, mostly CSH, form slowly and the material consolidates as space is filled with CSH and crystals of calcium hydroxide. Calcium silicate hydrate (CSH) of rather indefinite composition which is mainly amorphous [17].

Figure 3 is the topography image (a) and piezoresponse image (b) of $35\ \mu\text{m} \times 35\ \mu\text{m}$ scanning areas in interphase between PMNT and PC. Grain and Irregular domain patterns are observed in Fig. 3(b) and can be clearly seen in the corresponding small scanning areas of $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, as shown in Figs. 4(b) and 5(b), respectively. It can be seen that the domain orientated at the interface region in submicron-scale between the piezoelectric phase PMNT and the Portland cement phase (PC). However, no piezoresponse from PC phase was found. From topography image of PC phase (Figs. 3(a), 4(a) and 5(a)),

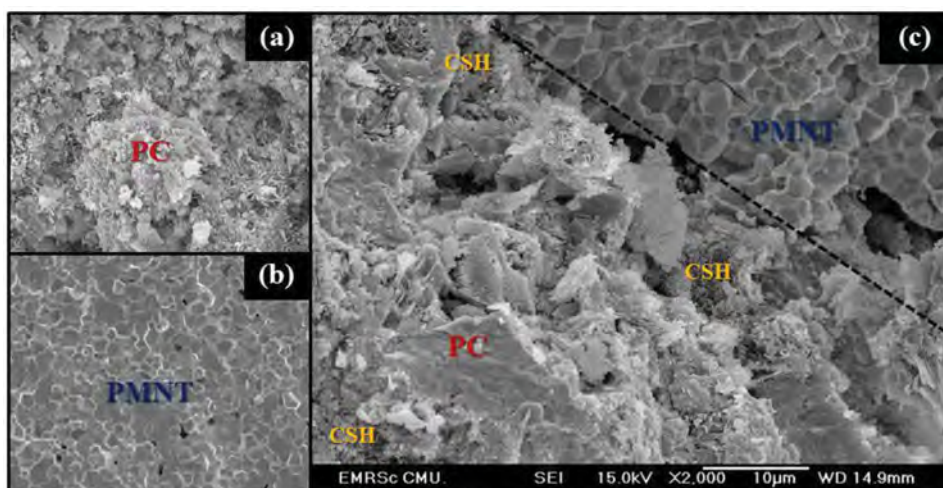


Figure 2. SEM micrographs at magnification $2000\times$ of Portland cement (a); fracture surfaces of PMNT ceramic (b) and interfacial zone of PMNT- PC composites (c). (Color figure available online.)

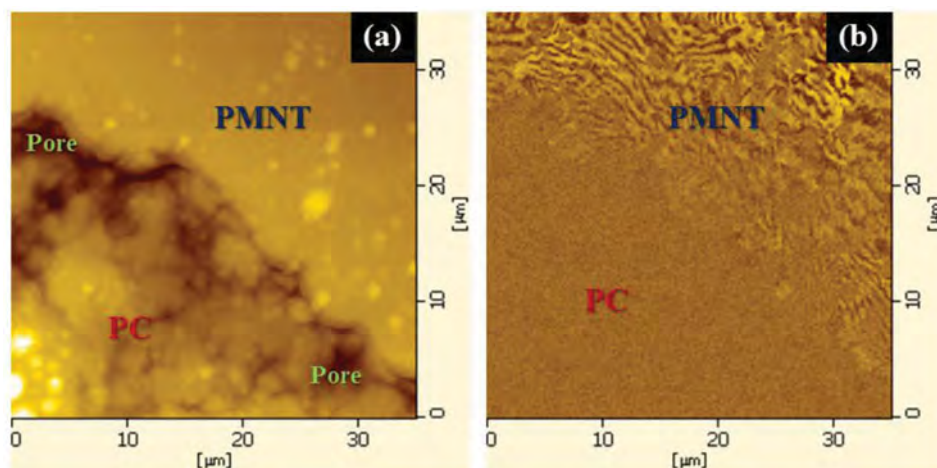


Figure 3. The topography image (a) and the corresponding piezoresponse image (b) for scanning area of $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ at interfacial zone of PMNT-PC composites. (Color figure available online.)

a detailed image of the product and pore microstructure was obtained. The pure cement paste has a variable surface intersected by pores, with some part at the being smooth and some part having a rough surface due to angular particle of cement. The internal surface of the cement paste at the interfacial zone presents small spheroid bulges giving an additional roughness which likely to be that of C—S—H phase depositing around the pore walls areas [18].

Moreover, in PMNT phase the contrast is so strong and the patterns seem to be the distinct fingerprint domain structures with bright and dark contrast are a typical image of antiparallel polarized domain structure. In the fingerprint domain pattern, the ferroelectric 180° domain walls have arbitrary orientation [19]. The unique domain structures of these

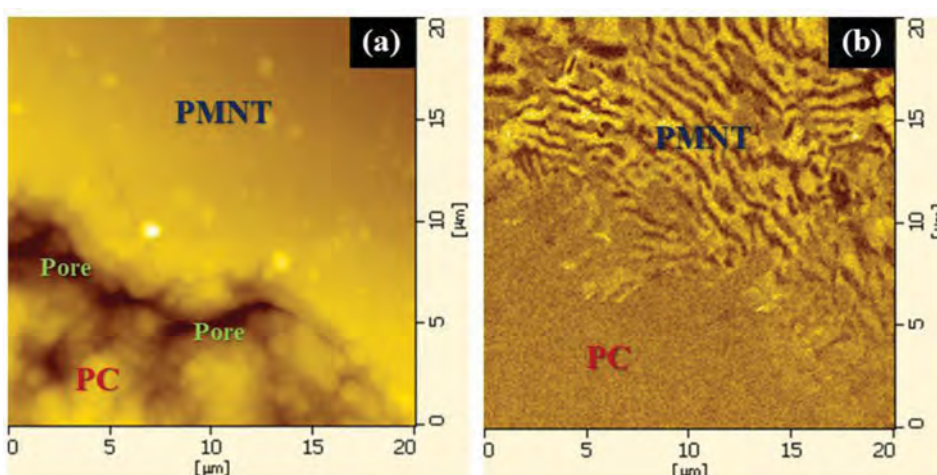


Figure 4. The topography image (a) and the corresponding piezoresponse image (b) for scanning area of $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ at interfacial zone of PMNT-PC composites. (Color figure available online.)

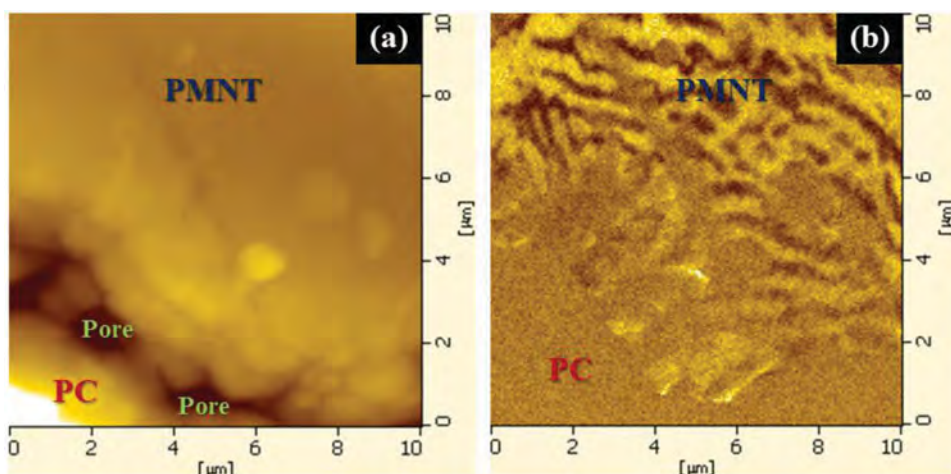


Figure 5. The topography image (a) and the corresponding piezoresponse image (b) for scanning area of $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ at interfacial zone of PMNT-PC composites. (Color figure available online.)

materials might result from polar nanoregions in the relaxor ferroelectrics [14]. In addition, the microstructure of the interface between PMN-PT particles and cement show good bonding in which the shape of PMNT particle, (angular aggregate) having rough surface appearing to provide better mechanical interlocking with cement paste [18–19], however, pores can still be found at the interfacial zone.

Conclusions

The SEM micrograph shows that a typical microstructure of the composites is observed at the interfacial zone between the PMNT ceramic particle and the cement matrix, where PMNT ceramic grains can be seen next to cement hydration products such as calcium silicate hydrates and calcium hydroxide. Moreover, the domain orientated can be seen to be clearer at the interface region in submicron-scale between the piezoelectric phase (PMNT) and the Portland cement phase (PC) by using piezoresponse force microscopy. However, no piezoresponse from PC phase was found. Therefore, it can be assumed that the amplitude of the piezoresponse signal reflects the local piezoelectricity of the domains in PMNT phase. The bright areas in the piezoresponse amplitude image show greater piezoelectricity and the dark areas show weaker piezoelectricity.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences at Shanghai, China. The Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), Chiang Mai University, Maejo University and the Official Agricultural Research and Extension, Thailand are also acknowledged.

References

1. H. Shifeng, Y. Zhengmao, H. Yali, C. Jun, L. Lingchao, and C. Xin, Effect of Forming Pressures on Electric Properties of Piezoelectric Ceramic/Sulphoaluminate Cement Composites. *Comp Sci Tech.* **67**, 135–139 (2007).
2. A. Chaipanich, and N. Jaitanong, Effect of Polarization on the Microstructure and Piezoelectric Properties of PZT-Cement Composites. *Adv Mats Res.* **55–57**, 381–384 (2008).
3. N. Jaitanong, K. Wongjinda, P. Tammakun, G. Rujijanagul, and A. Chaipanich, Effect of Carbon Addition on Dielectric Properties of 0–3 PZT-Portland Cement Composite. *Adv Mats Res.* **55–57**, 377–380 (2008).
4. N. Jaitanong, A. Chaipanich, and T. Tunkasiri, Properties 0–3 PZT-Portland Cement Composites. *Ceram Int.* **34**, 793–795 (2008).
5. N. Jaitanong, and A. Chaipanich, Effect of Poling Temperature on Piezoelectric Properties of 0–3 PZT-Portland Cement Composites. *Ferr Lett.* **35**, 17–23 (2008).
6. A. Chaipanich, N. Jaitanong, and R. Yimnirun, Ferroelectric Hysteresis Behavior in 0–3 PZT-Cement Composites: Effects of Frequency and Electric Field. *Ferr Lett.* **36**, 59–66 (2009).
7. A. Chaipanich, and N. Jaitanong, Effect of PZT Particle Size on the Electromechanical Coupling Coefficient of 0–3 PZT-Cement Composites. *Ferr Lett.* **36**, 37–44 (2009).
8. Z. Li, B. Dong, and D. Zhang, Influence of Polarization on Properties of 0–3 Cement-Based PZT Composites. *Cem Con Comp.* **27**, 27–32 (2005).
9. S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, and A. S. Bhalla, Morphotropic Phase Boundary in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 System. *Mater Lett.* **8**, 253–255 (1989).
10. T. R. Shrout, Z. P. Chang, and N. Kim, Dielectric Behavior of Single Crystals Near the $(1-X)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -(x) PbTiO_3 Morphotropic Phase Boundary. *Ferr Lett.* **12**, 63–69 (1990).
11. T. Stoica, R. Calarco, R. Meijers, and H. Luth, Nanoscale Imaging of Surface Piezoresponse on GaN Epitaxial Layers. *Appl Surf Sci.* **253**, 4300–4306 (2007).
12. A. Gruverman, and H. Tokumoto, On the Imaging Mechanism of Ferroelectric Domains in Scanning Force Microscopy. *Nano Letter.* **1**, 93–95 (2011).
13. G. Rosenman, P. Urenski, A. Agronin, Y. Rosenwaks, and M. Molotskii, Submicron Ferroelectric Domain Structures Tailored by High-Voltage Scanning Probe Microscopy. *Appl Phys Lett.* **82**, 103–105 (2003).
14. H. R. Zeng, H. F. Yu, S. X. Hui, G. R. Li, H. S. Luo, and Q. R. Yin, Depth Profile Dependence of Domain Configuration Variations in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Single Crystals. *Mats Sci Eng B.* **127**, 58–61 (2006).
15. N. Jaitanong, H. R. Zeng, G. R. Li, Q. R. Yin, W. C. Vittayakorn, R. Yimnirun, and A. Chaipanich, Interfacial Morphology and Domain Configurations in 0–3 PZT–Portland Cement Composites. *App Sur Sci.* **256**, 3245–3248 (2010).
16. A. Gruverman, O. Auciello, and H. Tokumoto, Imaging and Control of Domain Structures in Ferroelectric Thin Films Via Scanning Force Microscopy. *Annu Rev Mater. Sci.* **28**, 101–123 (1998).
17. L. D. Mitchell, M. Pr, and J. D. Birchall, Aspects of Portland Cement Hydration Studied Using Atomic Force Microscopy. *J Mats Sci.* **31**, 4207–4212 (1996).
18. V. G. Papadaki, E. J. Pedersen, and H. J. Lindgreen, An AFM–SEM Investigation of The Effect of Silica Fume and Fly Ash on Cement Paste Microstructure. *J Mats Sci.* **34**, 683–690 (1999).
19. S. Mindess, J. Skalny, and L. Struble, A Review of the Cement-Aggregate Bond. *Cem Concr Res.* **10**, 277–286 (1980).

Stress-Dependent Scaling Behavior of Ferroelectric Hysteresis Loop in 0-3 PZT-Cement Composites

N. Jaitanong^{a*}, N. Wongdamnern^b, W.C. Vittayakorn^c, R. Yimmirun^d and A. Chaipanich^b

^a Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University,
Chiang Mai 50290, Thailand

^b Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi,
Pranakorn Si Ayutthaya 13000, Thailand

^c College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Bangkok, Thailand.

^d School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology,
and Synchrotron Light Research Institute (Public Organization),
Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Abstract

PZT-cement based composites are developed for use as sensors for smart concrete structures. However, these sensors would in real life be under a certain stress. PZT -cement composites of 0-3 connectivity were produced using 50% PZT vol. content. The ferroelectric (P - E) hysteresis behaviors and the effect of stress on the ferroelectric polarization-electric field (P - E) hysteresis of the composites were reported. A noticeable reduction in the instantaneous remnant polarization (P_{ir}) was observed, while the instantaneous coercive field (E_{ic}) remained approximately the same when the stress was increased. Finally, the scaling law between the hysteresis loop area $\langle A \rangle$ and the field frequency f , field amplitude E_0 and applied compressive stress σ were shown to follow the relation $\langle A - A_{\sigma=0} \rangle \propto f^{-0.28} E_0^{2.35} \sigma^{0.04}$.

Keywords: PZT; cement; composite; scaling; hysteresis loop

*Corresponding author, E-mail address: njaitanong@gmail.com

1. Introduction

Cement, such as Portland cement, has long been used as a structural material. The use of a structural material for electronics enables a structure to provide electronic functions, thereby making the structure multifunctional and smart. Many researchers [1-10] have been working to develop smart structures in civil engineering such as high rise buildings, large span bridges, dams, and so on; in which severe vibration and significant internal damage may be caused by dynamic loading from different sources, such as a strong wind or earthquake. Cement-based composites would be able to sense the loadings and a response can be made to provide safety to the structures (also known as SMART structures) [1-3, 11]. In a smart structure, sensors and actuators are essential components for sensing and controlling purposes. Generally, sensors and actuators are made of the so-called smart materials. A new cement-based piezoelectric sensor has been developed recently. Although the study of the cement-based piezoelectric composites has made great progress, many problems remain to be solved. Moreover, the study on the ferroelectric hysteresis, which is an important behavior for materials with ferroelectric properties [12] that can be used to give indication of the difficulty of the poling process involved in piezoelectric-cement composites, is limited. In the previous works, Cheng *et al.*, Chaipanich *et al.* and Jaitanong *et al.* [7, 13, 14] reported the ferroelectric hysteresis behaviors of P(LN)ZT-sulphoaluminate cement, PZT-Portland cement composites and PMNT-Portland cement composites, respectively. Moreover, Chaipanich *et al.* reported the effects of stress on the ferroelectric hysteresis behavior of PC-PZT composites [7].

The dynamic hysteresis characteristics i.e., hysteresis area $\langle A \rangle$ as a function of the field amplitude E_0 and frequency f have become important consideration in many applications [15-16]. Many theoretical studies have been carried out to investigate hysteresis curves in spin and polarization systems to understand the dynamic responses and focused on the power-law scaling,

$$\langle A \rangle \propto f^m E_0^n \quad (1)$$

where m and n are exponents that depend on the dimensionality and symmetry of the system [17-19]. Previous investigations reported the scaling relations in thin-films, bulk ferroelectric ceramics and stress-dependent scaling in bulk ceramic [20-26]. However, there has been no report on the scaling behavior studies of ferroelectric hysteresis loops in cement-based piezoelectric composite at stress free and under applied stress. This present study is thus aimed to investigate the stress-dependent scaling behavior in the cement-based piezoelectric composite.

2. Material and methods

The normal Portland cement, PC (ordinary type: ASTM type I cement) and lead zirconate titanate ceramics, PZT ($\text{Pb}_{(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})}\text{O}_3$) were used as raw materials in producing these cement-based piezoelectric composites. PZT solid solution were pressed with an applied pressure using uniaxial press and sintered at 1200 °C for 2 h. PZT ceramic particles of median size of 450 μm were used in this study. Portland cement (50%vol) and PZT ceramic (50%vol) were mixed and axially pressed into disks to form PZT–PC composites of 0–3 connectivity. Afterwards, PZT–PC pellet composite with diameter of 15 mm and thickness of 1.7 mm were kept in a curing chamber with 98% RH at 60 °C for 3 days. The room temperature (25°C) ferroelectric hysteresis (P – E) loops were measured using a computer controlled modified Sawyer-Tower circuit with a frequency from 20 to 100 Hz and E_0 from 10 to 20 kV/cm. The electric field was applied to the sample by a high-voltage ac amplifier (Trek 610D) with the input sinusoidal signal from a function generator (HP3310A) after the pellet composites were coated with high purity silver paint. Furthermore, these measurements were carried out under applied stress of 0–57 MPa using

a uniaxial compressometer. The P - E loops were recorded as a function of mechanical stress discretely applied between 0 and 57 MPa for each applied field and frequency. At each constant stress, the loop was obtained after 20 sampling cycles to average out the noise deformation.

3. Results and discussion

From the P - E loops seen in Fig. 1 (a), one can define two parameters based on the x- and y-axes intercepts. With a lossy behavior, it is difficult to achieve the fully saturated loops, hence the typical hysteresis parameters; i.e. the remnant polarization (P_r) and the coercive field (E_c) cannot be suitably extracted. For better comparison, we define the y-axis intercept at a given applied field as the “*instantaneous*” remnant polarization (P_{ir}), while the x-axis intercept as the “*instantaneous*” coercive field (E_{ic}) [7]. The hysteresis dynamics for various frequencies f , electric-field E_0 , and compressive stress σ are obtained. The hysteresis loops at different f but fixed E_0 (20 kV/cm) and σ (0 MPa), at different E_0 but fixed f (20 Hz) and σ (0 MPa), and at different σ but fixed E_0 (20 kV/cm) and f (20 Hz) are shown in Fig. 1(a), (b), (c), respectively. At fixed E_0 , “*instantaneous*” remnant polarization (P_{ir}) decreases with increasing frequency due to the increase of the delayed response of the polarization reversal [25] and “*instantaneous*” coercive field (E_{ic}) decreases with increasing frequency due to the decrease of remnant polarization because the coercive field is defined as the magnitude of electric field required to bring remnant polarization back to zero. It should be noted that a conduction loss from the cement can be seen to be more sensitive at higher frequency especially at 100 Hz where an oval shaped loop is obtained. At high frequency the interfacial polarizations cannot follow the change of the electric field due to the longer time taken for the space charge polarization to occur [26]. Also, when an external electrical field acts on the cement matrix, in addition to the dipolar

activity many weak conducting ions such as Ca^{2+} , OH^- , Al^{3+} begin to migrate. These ions move slowly and reach the interface of PZT and cement or in the defect areas. This is an accumulation effect which in turn results in the polarization of a space charge. Moreover, the P - E loop area indicates the polarization dissipation energy subjected to one full cycle of electric field application of a ferroelectric material and this amount of energy loss is also termed energy loss being consumed for self-heating of the specimen and related directly to the amount of domains participating in the switching process during an electric field loading cycle [27-29].

When the compressive stress is applied, the P - E loop area $\langle A \rangle$ is found to decrease steadily with increasing stress, as seen in Fig. 1(c). This is because more and more ferroelectric domains are constrained by the applied stress and cannot be re-oriented by the electric field so as to participate in the polarization reversal [30-31]. Consequently, both “*instantaneous*” remnant polarizations (P_{ir}) and “*instantaneous*” coercive field (E_{ic}) become lower with increasing the compressive stress, indicating that the sample volume contributing to polarization reversal decreases with increasing stress [28-30].

To obtain the suitable scaling relation for the composite, the power scaling law given in Eq. (1) was employed to determine exponent m and n directly from the experimental data. By plotting $\langle A \rangle$ against f at fixed E_0 , one obtains the exponent m . Furthermore, the exponent n can be obtained from plotting $\langle A \rangle$ against E_0 at fixed f . From Eq. (1), the appropriate scaling relation of hysteresis area $\langle A \rangle$ against frequency (f) and field amplitude (E_0) on stress-free conditions can be obtained, as plotted in Fig. 2. It can be seen that the suitable exponent m for the frequency component has the value of -0.27 , while the hysteresis area $\langle A \rangle$ is found to increase nearly quadratically with increased the electric field E_0 , hence the exponent n shows the

value of 2.28. Therefore, it is revealed that the data obtained under stress-free condition is best fitted ($R^2 = 0.99$) with the following scaling law formulae;

$$\langle A \rangle \propto f^{-0.27} E_0^{2.28} \quad (2)$$

Moreover, to investigate the scaling behavior under the effect of the applied stress, instead of including only the field amplitude E_0 and the frequency f terms, the scaling relation should also include the stress (σ) term in the power-law scaling [26-27]., i.e.

$$\langle A \rangle \propto f^m E_0^n \sigma^p \quad (3)$$

To obtain the exponent m and n in the same way, the stress term exponent p can be extracted from plotting $\langle A \rangle$ against σ at fixed E_0 and f . Consequently, by substituting the fitted parameters it is revealed that the majority of experimental data can be fitted (as plotted in Fig. 3, with $R^2 = 0.99$), by

$$\langle A \rangle - \langle A_{\sigma=0} \rangle = \langle A \rangle - \langle A_{\sigma=0} \rangle \propto f^{-0.28} E_0^{2.35} \sigma^{0.04} \quad (4)$$

where $\langle A_{\sigma=0} \rangle$ refers to stress-free hysteresis area that will be a term for zero stress. The data of the scaling area from all f , E_0 , and σ was found to confirm Eq. (4) as seen in Fig. 3. From the appearance of stress σ , $\langle A - A_{\sigma=0} \rangle$, the difference in energy dissipation between stress-loading and stress-free conditions, increases with increasing stress, indicating a decay of $\langle A \rangle$ with the applied stress at a rate of $\sigma^{0.04}$.

To explain the meaning of the scaling exponents, the frequency-exponent m , as shown in Fig. 1(a), refers to how fast the domain can switch following to frequency of electric field switching. If exponent m is negatively high, this indicates that the response of ferroelectric domains to the field switching is rather slow due to the domains cannot immediately switch in catching up with the electric field switching, which may be caused by barriers inside the domains such as space charge, defects, etc., [25]. For this reason, total polarization and hysteresis area $\langle A \rangle$ decrease significantly with negatively high exponent m . On the contrary, if exponent m is negatively low, this indicates that the ferroelectric domains response to the field switching is rather fast. The ferroelectric domains can switch more speedily in catching up with switching of the electric field. For the electric field amplitude-exponent n , this exponent refers to the comfort of domain wall motion [31], as shown in Fig. 1(b), and the high exponent n refers to the high ability of domain switching in following the applied electric field direction, then hysteresis parameters ($\langle A \rangle$, P_{ir} , E_{ic}) increase steadily with increasing E_0 . The low exponent n refers to the poor capability switching of domain in following the direction of applied electric field. Ultimately, the stress-exponent p indicates the decay rate of $\langle A \rangle$ with the applied stress caused the domain elimination as shown in Fig. 1(c). High exponent p means that area $\langle A \rangle$ decays much with applied stress and reversely, low exponent p means that area $\langle A \rangle$ decays less than that of high exponent p with applied stress [24-26].

4. Conclusions

The hysteresis properties of the PZT-cement composite under the effect of compressive stress at various frequencies and external electric field are investigated. Following the scaling law at stress-free for P - E loop area, it is found that the area scales in a power law function in relation with frequency and the external electric field. Nevertheless, these exponents (m and n) to the scaling in this composite system do not match with those obtained in previous investigations on thin films and bulk ceramic structures. Moreover, when including the compressive stress exponents (p) to frequency and external electric field in stress-free condition, the difference of the energy dissipation between the under-stress and stress-free condition is shown to scale with $f^{-0.28} E_0^{2.35} \sigma^{0.04}$.

Acknowledgments

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

Reference

- [1] Z. Li, B. Dong, D. Zhang, Influence of polarization on properties of 0-3 cement-based PZT composites, *Cem. Con. Comp.* 27 (2005) 27–32.
- [2] C. Xin, S. Huang, C. Jun, X. Ronghua, L. Futian, L. Lingchao, Piezoelectric and dielectric properties of piezoelectric ceramic–sulphoaluminate cement composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25(2005)3223-3228.

- [3] H. Shifeng, Y. Zhengmao, H. Yali, C. Jun, L. Lingchao, C. Xin C, Effect of forming pressures on electric properties of piezoelectric ceramic/sulphoaluminate cement composites, *Comp. Sci. Tech.* 67 (2007)135-139.
- [4] A. Chaipanich, N. Jaitanong, T. Tunkasiri, Fabrication and properties of PZT-ordinary Portland cement composites, *Mats. Letts.* 61(2007) 5206-5208.
- [5] N. Jaitanong, A. Chaipanich, T. Tunkasiri, Properties 0-3 PZT-Portland Cement Composites, *Cerm. Inter.* 34(2008) 793-795.
- [6] N. Jaitanong, R. Yimnirun, A. Chaipanich, Effect of Uniaxial Stress on Dielectric Properties of 0-3 PZT-Portland Cement Composite, *Ferroelectrics.* 384(2009) 174-181.
- [7] A. Chaipanich, N. Jaitanong, R. Yimnirun, Ferroelectric Hysteresis Behavior in 0-3 PZT-Cement Composites: Effects of Frequency and Electric Field, *Ferro. Letts.* 64 (2010)562–564
- [8] A. Chaipanich, N. Jaitanong, Effect of PZT particle size on the electromechanical coupling coefficient of 0-3 PZT-cement composites, *Ferr. Lett.* 36(2009) 37-44.
- [9] A. Chaipanich, Effect of PZT particle size on dielectric and piezoelectric properties of PZT-cement composites, *Curr. Appl. Phys.* 7(2007) 574-577.
- [10] S. Huang, J. Chang, R. Xu, F. Liu, L. Lu, Z. Ye, X. Cheng, Piezoelectric properties of 0-3 PZT/sulfoaluminate cement composites, *Smart. Mater. Struct.* 13(2004) 270-274.
- [11] R.E. Newnham, A. Amin, Systems: Microphones, Fish Farming, and Beyond, *Chem. Tech.* 29(1999)38-46.

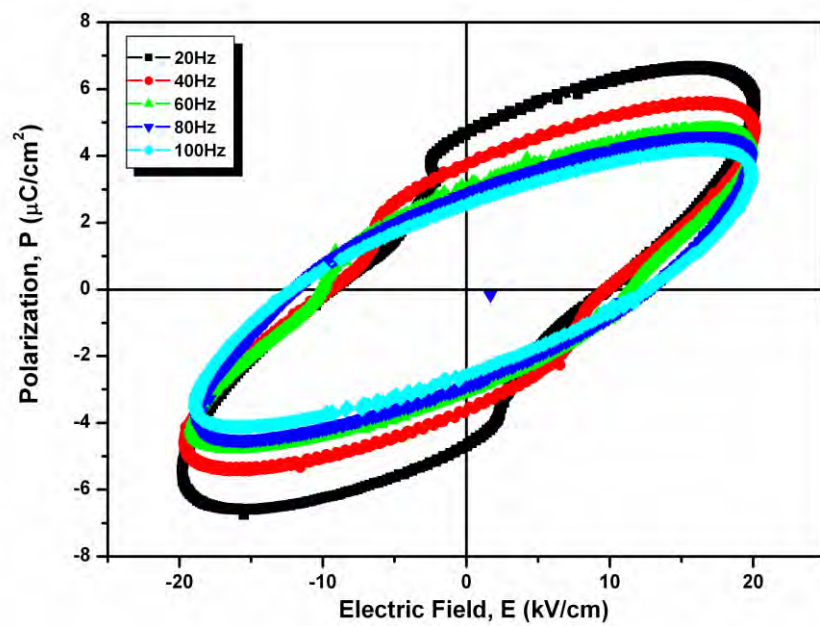
- [12] J.-M. Liu, H.L.W.Chan, C.L.Choy, Y.Y.Zhu, S.N.Zhu, Z.G.Liu, N.B. Ming, Scaling on hysteresis dispersion in ferroelectric systems, *Appl. Phys. Lett.* 79(2001) 236-238.
- [13] C.Xin, H. Shifeng, C. Jun, Z. Li, Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of 0–3 ceramic/cement composites, *J. App. phys.* 101(2007) 094110-6.
- [14] N. Jaitanong, W.C. Vittayakorn, R. Yimnirun and A. Chaipanich, Ferroelectric hysteresis behavior of 0-3 PMNT-cement composites. *Ferroelectrics. In press.*
- [15] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Dekker, New York, (2000) 145 doi:10.1063/1.882324.
- [16] O. Auciello, J. F. Scott, and R. Ramesh, *The Physics of Ferroelectric Memories*, *Phys. Today.* 51(1998)22.
- [17] M. Rao, H. R. Krishnamurthy, R. Pandit, Magnetic hysteresis in two model spin system, *Phys. Rev. B* 42 (1990)856-884.
- [18] M. Acharyya and B. K. Chakrabarti, Response of Ising systems to oscillating and pulsed fields: Hysteresis, ac, and pulse susceptibility, *Phys. Rev. B* 52 (1995)6560-6568.
- [19] J.-M. Liu, H. L. W. Chan, C. L. Choy, Y. Y. Zhu, S. N. Zhu, Z. G. Liu, and N. B. Ming, Scaling on hysteresis dispersion in ferroelectric systems, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 236-238.
- [20] J.-M. Liu, H.L.W. Chan, C.L. Choy, C.K. Ong, Scaling of hysteresis dispersion in a model spin system, *Phys. Rev. B* 65 (2001) 014416-9.
- [21] B. Pan, H. Yu, D. Wu, X.H. Zhou, J.-M. Liu, Dynamic response and hysteresis dispersion scaling of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1406-1408.
- [22] Y.-H. Kim, J.-J. Kim, Scaling behavior of an antiferroelectric hysteresis loop, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) R11 933-936.

- [23] J.-H. Park, C.-S. Kim, B.-C. Choi, B.K. Moon, J.H. Jeong, I.W. Kim, Scaling behavior of ferroelectric hysteresis loop in pulsed-laser-deposited $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 536-538.
- [24] R. Yimnirun, Y. Laosiritaworn, S. Wongsanmai, S. Ananta, Scaling behavior of dynamic hysteresis in soft lead zirconate titanate bulk ceramics, Appl. Phys. Lett. 89(2006)162901-3.
- [25] R. Yimnirun, R. Wongmaneeerung, S. Wongsanmai, A. Ngamjarrojana, S. Ananta, Y. Laosiritaworn, Dynamic hysteresis and scaling behavior of hard lead zirconate titanate bulk ceramics, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 112908-3.
- [26] R. Yimnirun, N. Wongdamnern, N. Triamnak, M. Unruan, A. Ngamjarrojana, S. Ananta, and Y. Laosiritaworn, Stress-dependent scaling behavior of subcoercive field dynamic ferroelectric hysteresis in $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -modified $\text{PbZr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ ceramic, J. Appl. Phys. 103 (2008) 086105-3.
- [27] R. Yimnirun, Y. Laosiritaworn, S. Wongsanmai, Effect of uniaxial compressive pre-stress on ferroelectric properties of soft PZT ceramics, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006)759-764.
- [28] R. Yimnirun, S. Ananta, A. Ngamjarrojana, S. Wongsanmai, Appl. Phys. Mater. 81 (2005) 1227.
- [29] R. Yimnirun, S. Ananta, Y. Laosiritaworn, A. Ngamjarrojana, S. Wongsanmai, Scaling Behavior of Dynamic Ferroelectric Hysteresis in Soft PZT Ceramic: Stress Dependence, Ferroelectrics 358 (2007) 3-11.
- [30] D. Zhou, M. Kamlah, D. Munz, Effects of uniaxial prestress on the ferroelectric hysteretic response of soft PZT, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 425-432

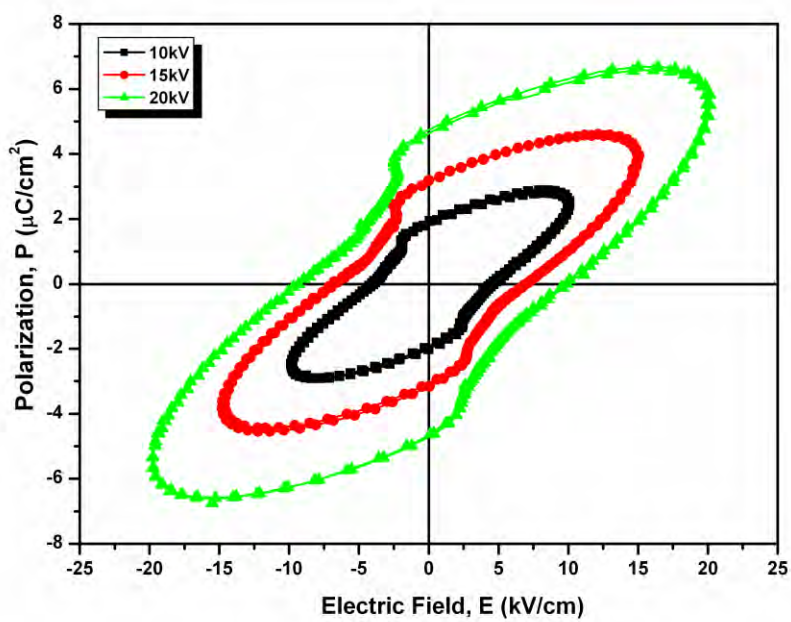
- [31] N. Wongdamnern, N. Triamnak, M. Unruan, K. Kanchiang, A. Ngamjarurojana, S. Ananta, Y. Laosiritaworn, R. Yimnirun, Sub-coercive field dynamic hysteresis in morphotropic phase boundary composition of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{--Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramic and its scaling behavior, *Phys. Letts. A.* 374 (2010) 391–395.

Figure Captions

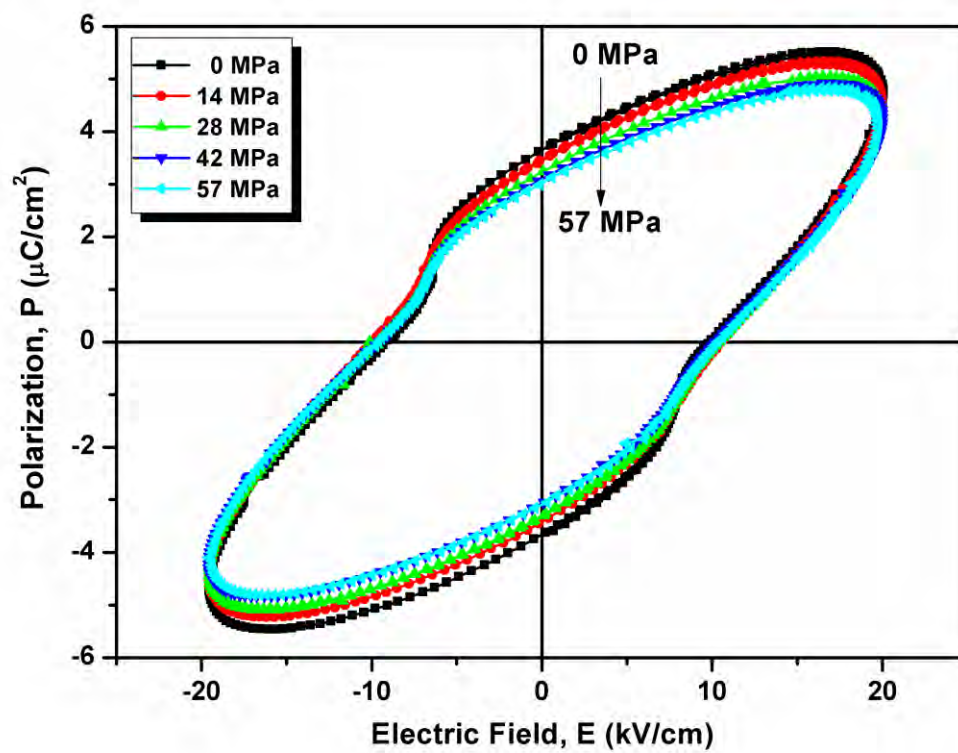
- Fig 1** Hysteresis loops for PZT–cement composite; (a) at various f ; $E_0 = 20$ kV/cm; and $\sigma = 0$ MPa, (b) at various E_0 ; $f = 20$ Hz; and $\sigma = 0$ MPa, and (c) at various σ ; $f = 20$ Hz; and $E_0 = 20$ kV/cm.
- Fig 2** Scaling of hysteresis area $\langle A \rangle$ against $f^{-0.27} E_0^{2.28}$ for PZT–cement composite.
- Fig 3** Scaling of hysteresis area $\langle A \rangle$ against $f^{-0.28} E_0^{2.35} \sigma^{0.04}$ for PZT–cement composite at various stresses with linear fitting, $R^2 = 0.99$.



(a)



(b)



(c)

Figure 1

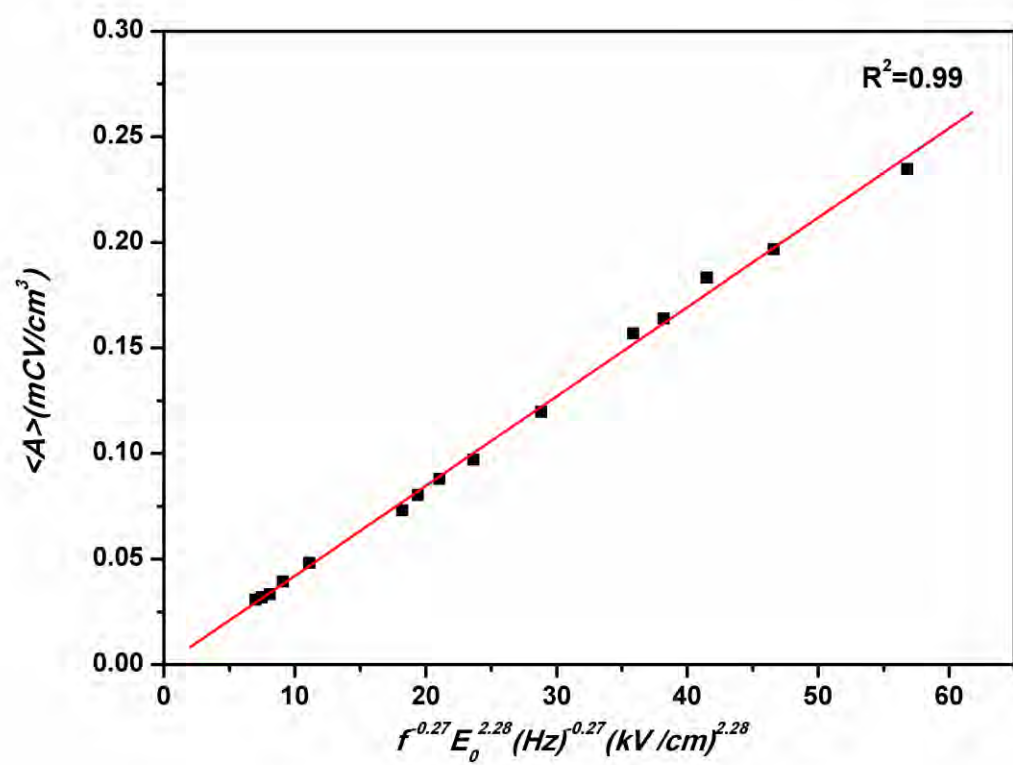


Figure 2

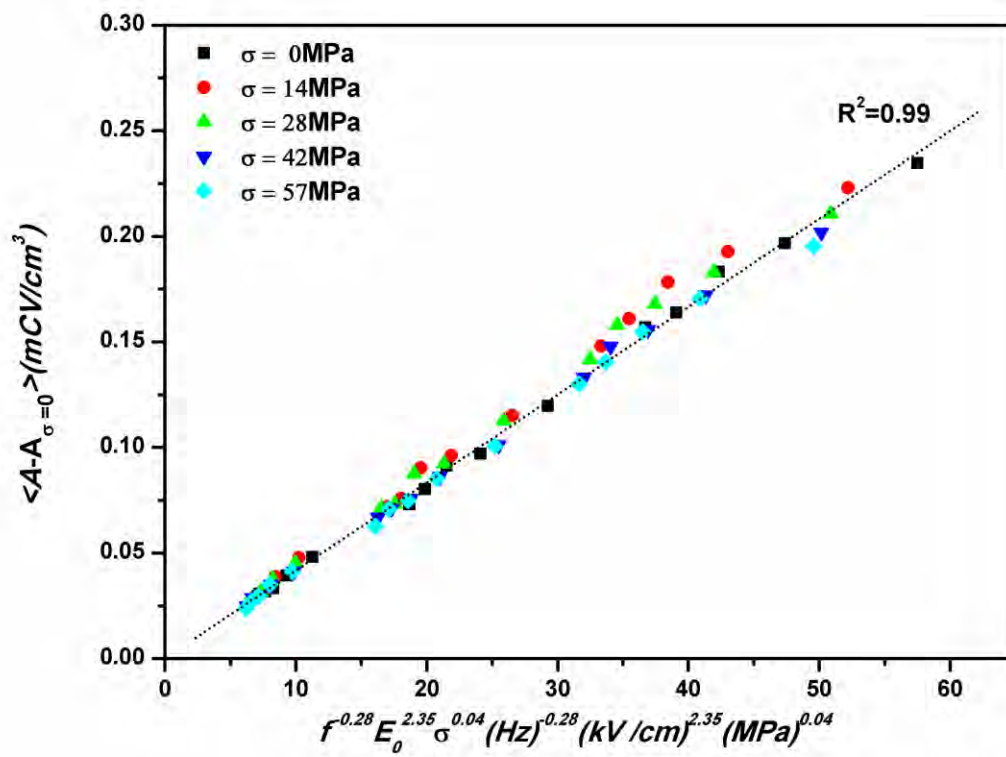


Figure 3