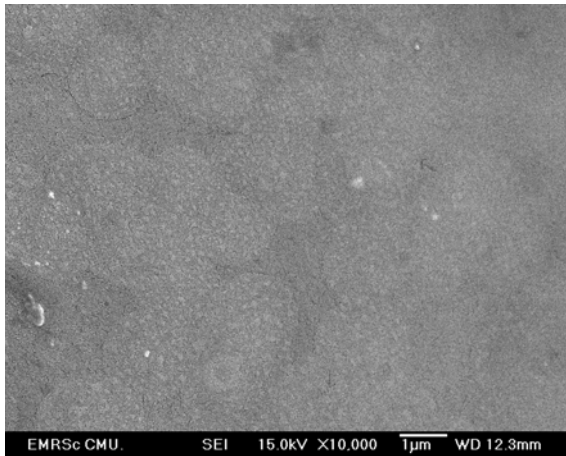
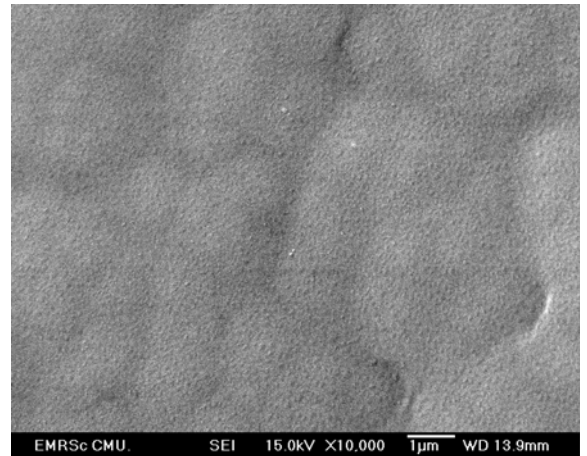
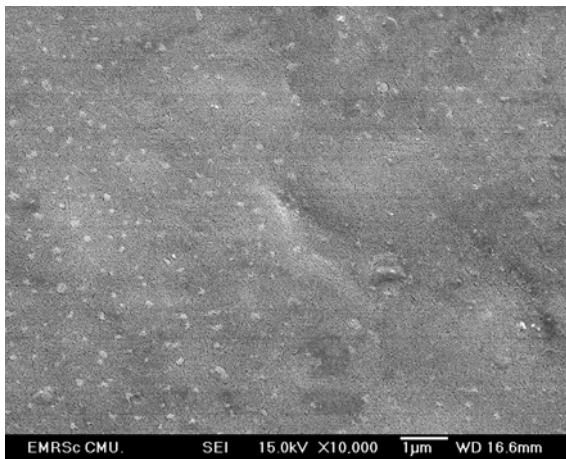




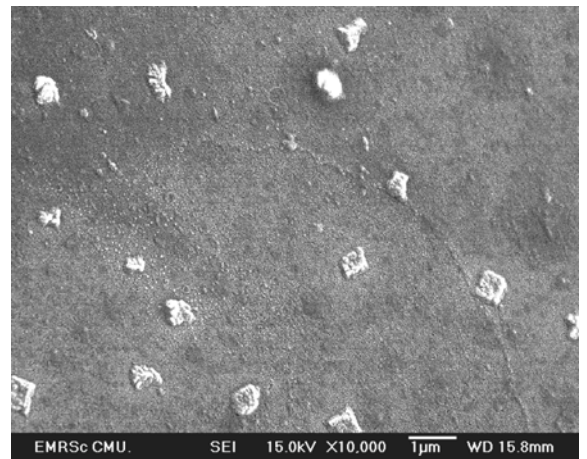
(ก) แก้วฐานที่ผ่านการอบอ่อน



(ข) 600 องศาเซลเซียส

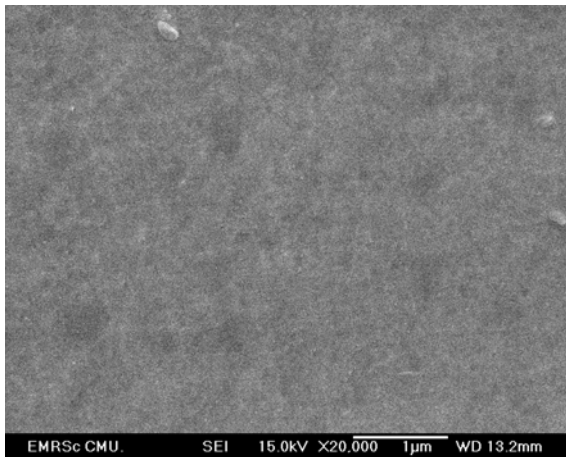


(ค) 650 องศาเซลเซียส

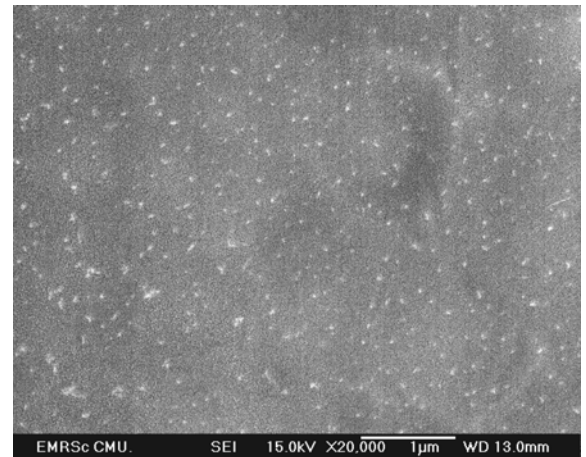


(ง) 700 องศาเซลเซียส

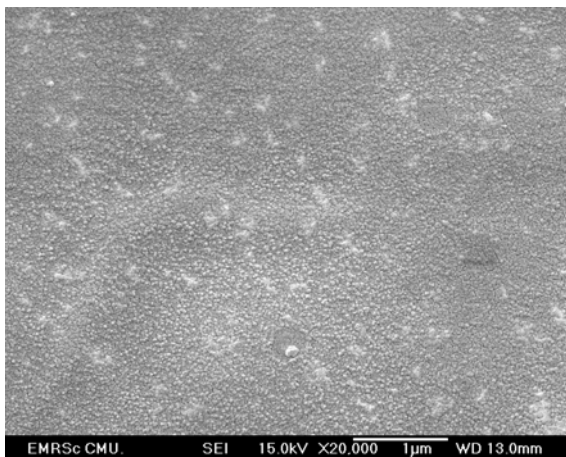
รูป 4.13 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $70\text{LiNbO}_3 - 30\text{SiO}_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



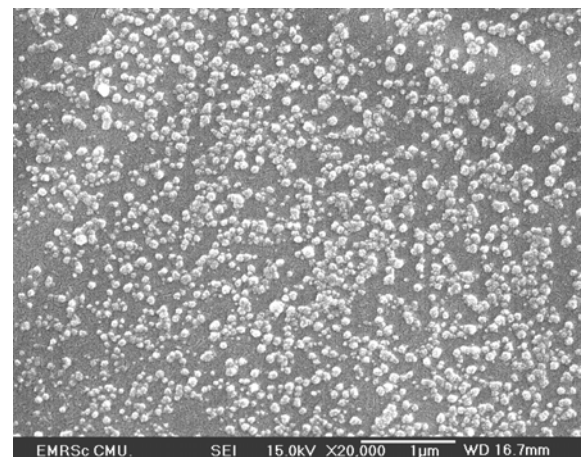
(ก) แก้วฐานที่ผ่านการอบอ่อน



(ข) 600 องศาเซลเซียส



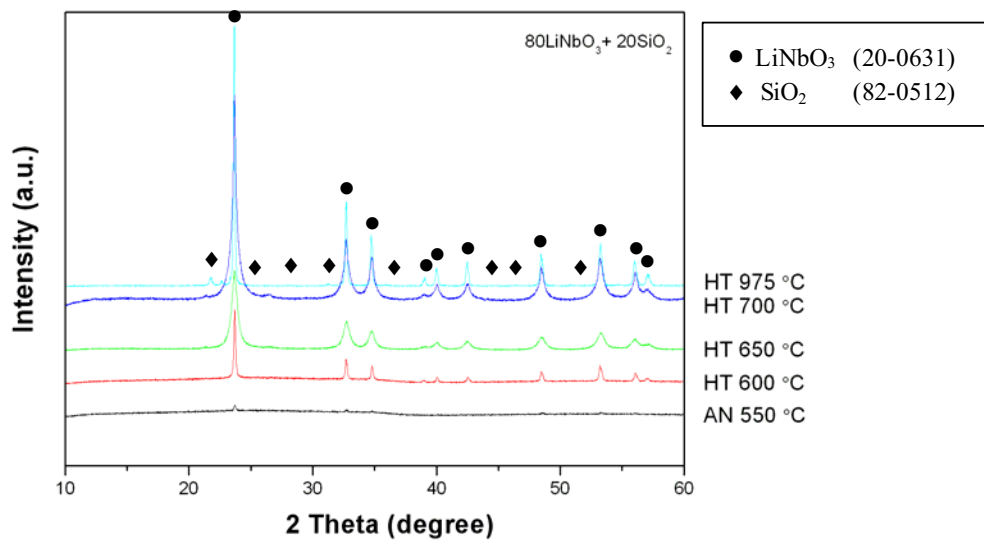
(ค) 650 องศาเซลเซียส



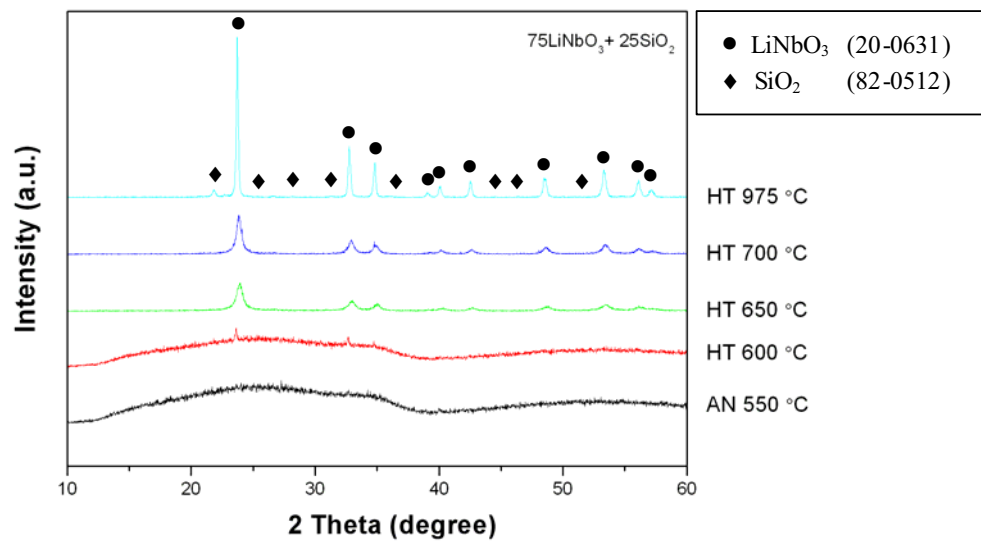
(ง) 700 องศาเซลเซียส

รูป 4.14 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $65\text{LiNbO}_3 - 35\text{SiO}_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

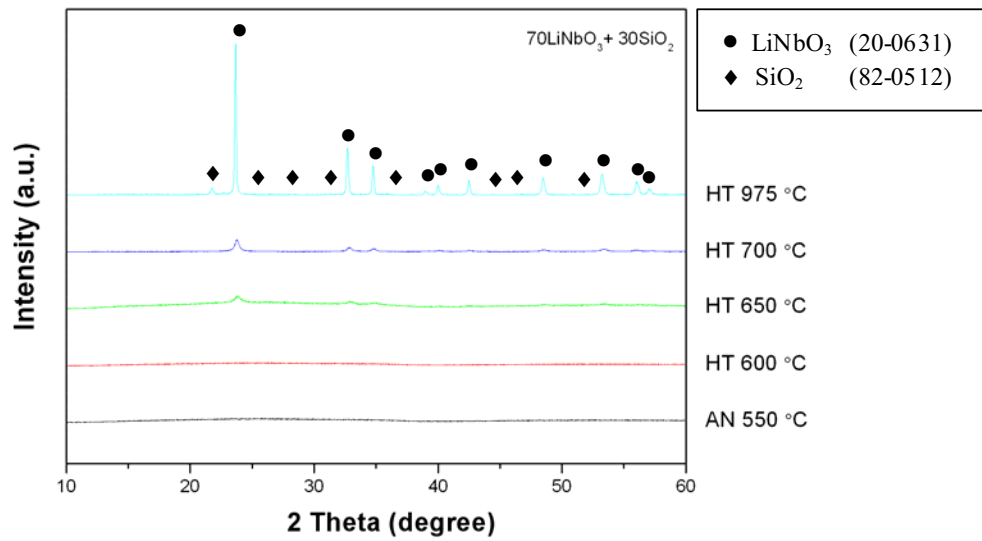
จากภาพถ่าย SEM จะเห็นว่าอุณหภูมิของการตกผลึกมีผลต่อขนาดผลึกเป็นอย่างมาก ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นขนาดจะใหญ่ขึ้น และเป็นสาเหตุทำให้แก้วมีความโปร่งแสงน้อยลงจนกระทั่งทึบแสงในที่สุด อย่างไรก็ตามจากผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูป 4.15 ถึง 4.18 พบว่าแก้วที่เกิดการตกผลึกของเฟส LiNbO_3 เด่นชัด และยังคงความโปร่งใสไว้ได้คือ แก้วสูตรที่มีปริมาณ SiO_2 อยู่ 25 ร้อยละโดยโมล และผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



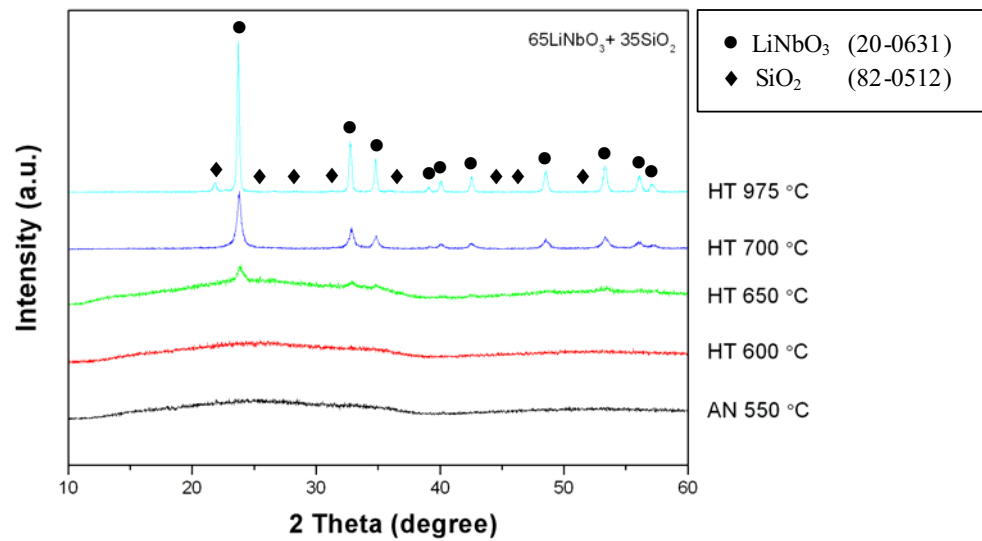
รูป 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $80\text{LiNbO}_3 - 20\text{SiO}_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูป 4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $75\text{LiNbO}_3 - 25\text{SiO}_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูป 4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร 70LiNbO₃-30SiO₂ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูป 4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร 65LiNbO₃-35SiO₂ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากผลการวิเคราะห์แก้วและแก้วเซรามิกในระบบ LiNbO₃-SiO₂ ทั้งในเรื่องของลักษณะภายนอก โครงสร้างจุลภาค และเฟสที่เกิดขึ้น สามารถสรุปผลต่างๆ ลงในตาราง 4.3

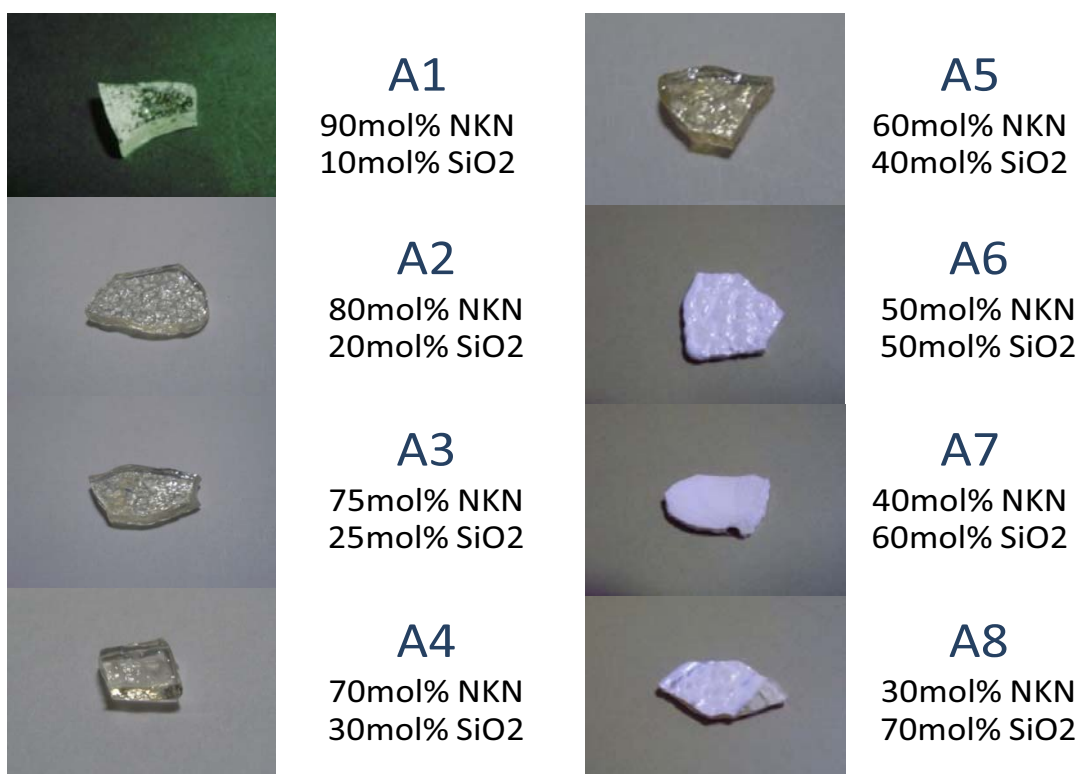
4.1.3 ระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต

ผลของการหลอมแก้วฐานโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต

- ลักษณะทางกายภาพ

จากการทดลองหลอมแก้วทั้งหมด 8 สูตรในอัตราส่วนของส่วนประกอบคือ $(0.25(100-x))\text{Na}_2\text{O} (0.25(100-x))\text{K}_2\text{O} (0.5(100-x))\text{Nb}_2\text{O}_5 x\text{SiO}_2$ (mol%) ($x=10-70$) พบว่าแก้วที่มีความโปร่งแสงมีอยู่จำนวน 5 สูตร คือ A1-A5 คือมีซิลิกาอยู่ 10, 20, 25, 30 และ 40 mol% และแก้วที่มีความทึบแสง (opacity) อยู่ 3 สูตร คือ A6-A8 มีซิลิกาอยู่ 50, 60 และ 70 mol% ดังรูป 4.19 แก้วที่มีความโปร่งแสงจะปรากฏเมื่อมีปริมาณซิลิกาอยู่น้อยๆ เมื่อซิลิกามากกว่า 40 mol% จะตกผลึกเป็นแก้วทึบแสงที่มีสีขาว

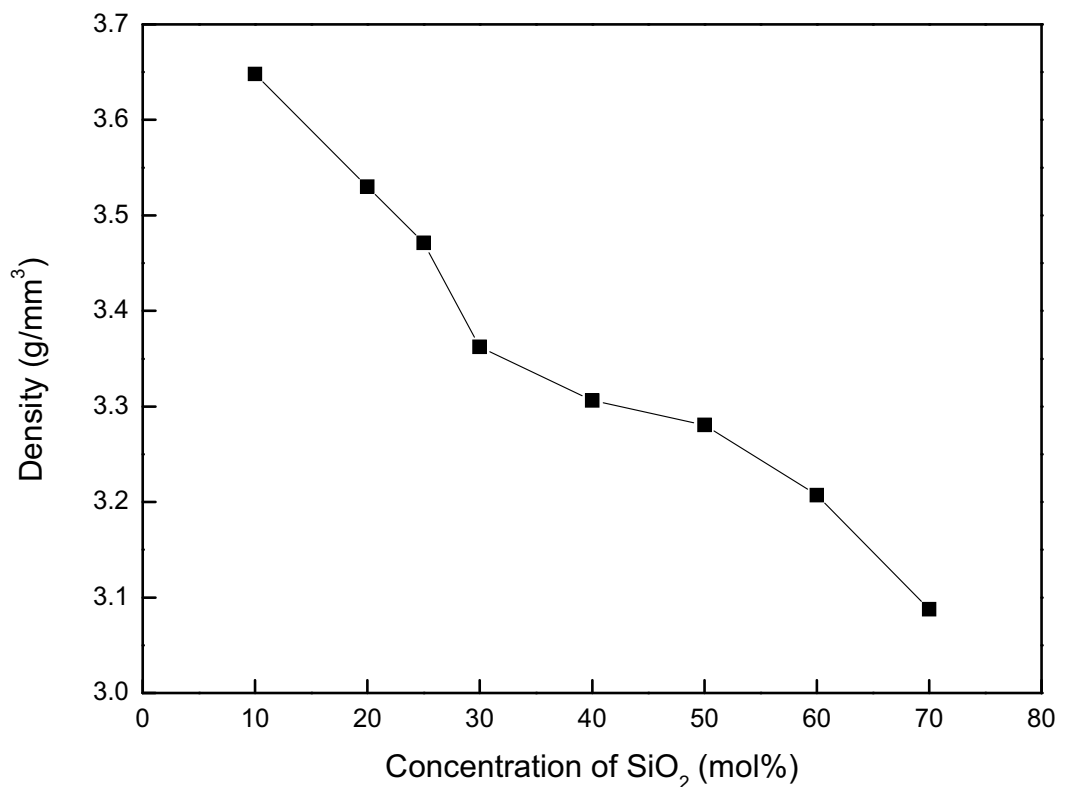
จากการทดลองแก้วสูตร A1 มีความไม่เสถียร คือมีการตกผลึกในบางส่วนของเนื้อแก้ว และแก้วสูตร A6-A8 นั้นมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน คือมีการแยกชั้นของผลึกสีขาวกับเนื้อแก้วใส ซึ่งเกิดจากการแยกชั้นของซิลิกากับสารตั้งต้นอื่นๆ ในขณะหลอม



รูป 4.19 แก้วหลอมในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต สูตร A1-A8

- ความหนาแน่น

จากการวัดความหนาแน่นของแก้วหลอมในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต พบว่าความหนาแน่นลดลง เมื่อจำนวนโมลของซิลิกาในสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น ดังรูป 4.20 เนื่องจากซิลิกามีน้ำหนักโมเลกุลที่น้อย ($MW=60.0835$ g/mol) เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นอื่นๆ รวมกัน (MW $K_2O=94.195$ g/mol, MW $Na_2O=61.977$ g/mol, MW $Nb_2O_5=265.807$ g/mol) ปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้นจึงทำให้ความหนาแน่นของแก้วโดยรวมลดลง

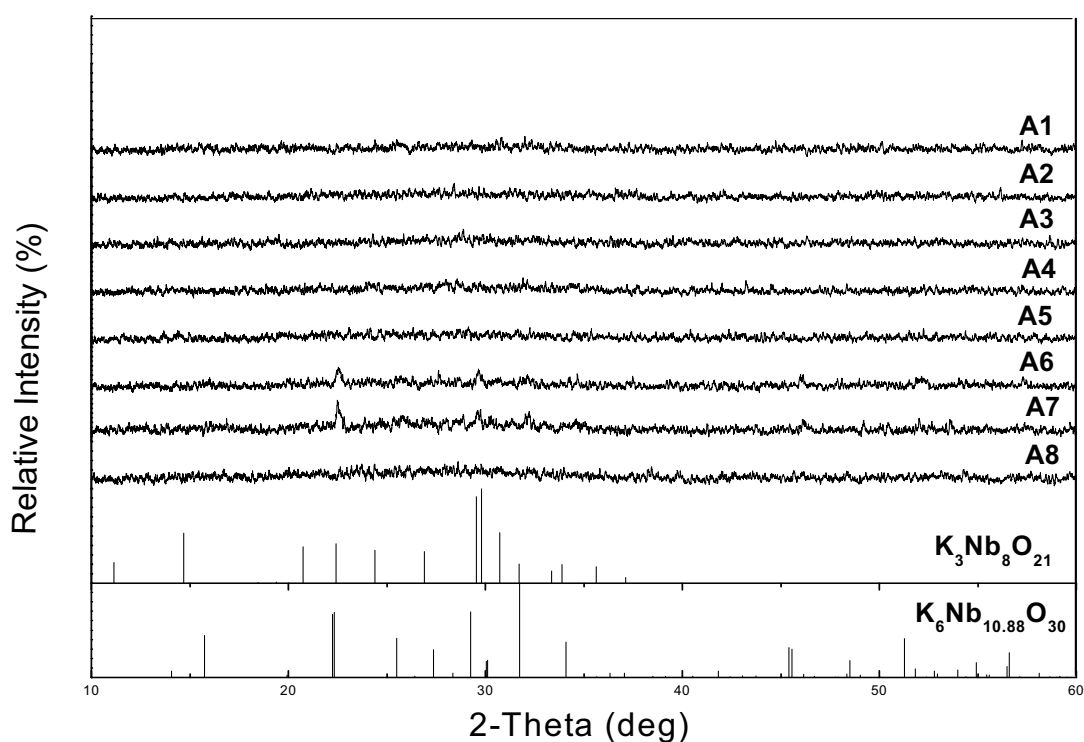


รูป 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วหลอมกับปริมาณของ SiO₂

- การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

จากกราฟการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วในระบบโซเดียม

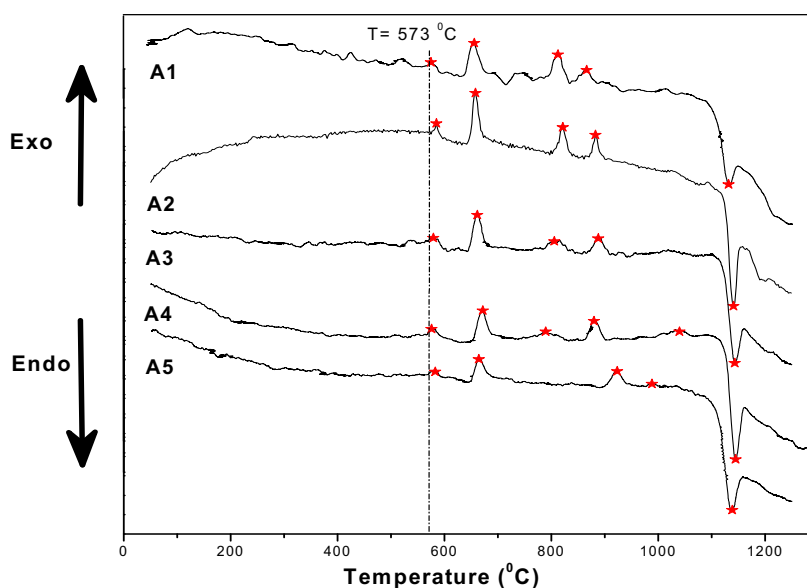
โพแทสเซียม ไนโอเบียมซิลิเกต ดังรูป 4.21 พบว่าแก้วในสูตร A1-A5 ที่มีความโปร่งแสง (transparent) ไม่ปรากฏพีคของผลึกใดๆ คือมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) ส่วนแก้วที่มีความทึบแสงในสูตร A6-A8 มีพีคของผลึกเกิดขึ้นเล็กน้อยปนกับเฟสที่เป็นอสัณฐาน พีคที่เกิดขึ้นเมื่อตรวจสอบกับไฟล์ JCPDF พบว่าคล้ายคลึงกับเฟสของ $K_3Nb_8O_{21}$ PDF file 701148 และเฟสของ $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ PDF file 871856 ปนกันอยู่ แสดงให้เห็นว่าการทึบแสงของแก้วในสูตร A6-A8 เกิดจากการตกผลึกในกระบวนการหลอม ผลึกที่โตจะเหนียวนาให้เกิด crystal growth ที่ไม่สามารถควบคุมได้ ทำให้ไม่สามารถนำไป heat treatment ได้



รูป 4.21 กราฟแสดงการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วหลอมสูตร A1-A8

- การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยวิธี *Differential thermal analysis*

จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แก้วที่ถูกเลือกในการทำ heat treatment มีเพียง 5 สูตร คือ A1-A5 ในการหาอุณหภูมิการตกผลึกของแก้ว (crystallization temperature; T_c) ในการทดลองนี้ อาศัยการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยวิธี *Differential thermal analysis* โดยมีเงื่อนไขตั้งแต่อุณหภูมิห้องประมาณ 25 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิคือ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์เป็น ตัวเทียบมาตรฐาน ได้ผลดังรูป 4.22 พบว่า เกิดพีคการคายพลังงาน (exothermic) ซึ่งแสดงถึงช่วงอุณหภูมิของการตกผลึกในแก้ว 3 พีคหลัก คือ T_{c1} , T_{c2} และ T_{c3} แสดงดังตาราง 4.3 และเกิดพีคการดูดพลังงาน (endothermic) ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิการหลอมเหลวของแก้ว คือ T_m ทั้งนี้พบพีคที่แสดงการแปลงเฟสของซิลิกาจากการเปลี่ยนเฟส α -quartz ไปเป็น β -quartz ที่ 573 องศาเซลเซียส ซึ่งพีคมีการ shift ไปเล็กน้อยตามปริมาณของส่วนประกอบที่เปลี่ยนแปลงไป

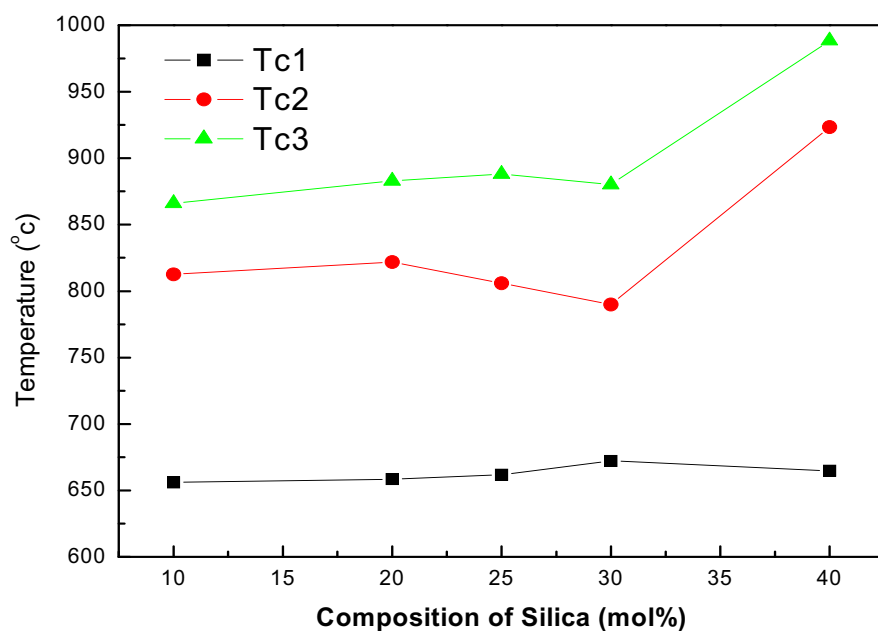


รูป 4.22 ผลการทดสอบ *Differential thermal analysis* ของแก้วสูตร A1-A5 ในระบบโซเดียม-โพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต

ตาราง 4.3 อุณหภูมิการตกผลึกของแก้วสูตร A1-A5

สูตรแก้ว	อุณหภูมิการตกผลึกในแก้ว (T_c)		
	T_{c1}	T_{c1}	T_{c3}
A1	656.0976	812.6566	866.0514
A2	658.4837	821.9491	882.9525
A3	661.7007	805.86555	888.1345
A4	672.2479	789.84169	880.1345
A5	664.6671	923.4015	988.3322

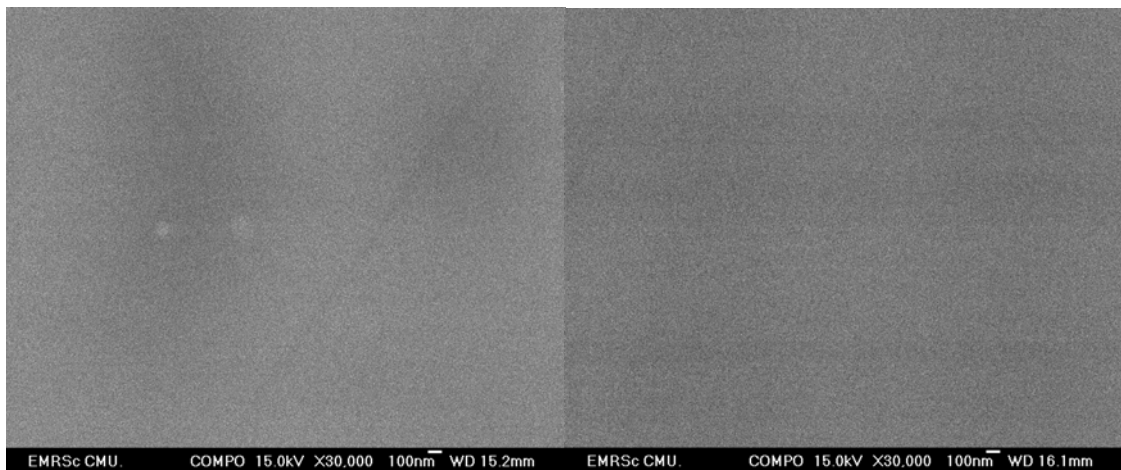
จากการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการตกผลึกของแก้ว (Crystallization temperature; T_c) ทั้ง 3 อุณหภูมิ พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของร้อยละโดยโมลของซิลิกา ดังรูป 4.23 ทั้งนี้อาจเป็นผลจากปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้อุณหภูมิโดยรวมของระบบเพิ่มสูงขึ้น



รูป 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยโมลของซิลิกาที่เพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิการตกผลึกของแก้ว

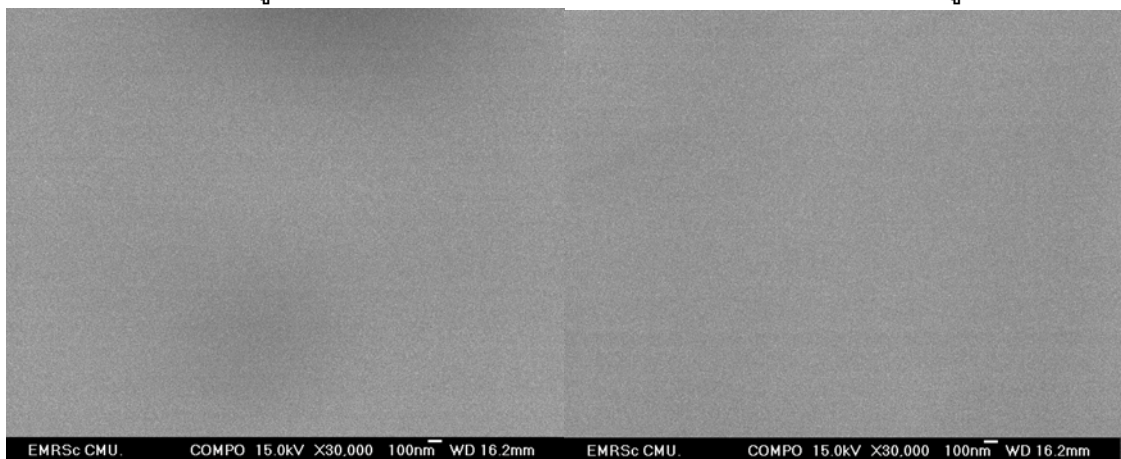
- การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ แก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมในโอเปียมซิลิเกต

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูป 4.24 พบว่าแก้วที่มีความโปร่งแสงในสูตร A1-A5 ไม่ปรากฏผลึกใด ๆ บนเนื้อแก้ว ส่วนแก้วในสูตร A6 ที่มีความทึบแสงสีขาว มีลักษณะของผลึกเป็นเกรนทั่วทั้งชิ้นงาน ส่วนแก้วในสูตร A7-A8 ไม่ปรากฏผลึกเช่นกัน ทั้งนี้แก้วในสูตร A6-A8 เกิดการตกผลึกเกิดขึ้นทำให้เนื้อแก้วเป็นสีขาว แต่การที่ไม่ปรากฏผลึกในภาพถ่ายทางโครงสร้างจุลภาคของแก้วสูตร A7-A8 นั้นคาดว่า อาจเกิดจากการแยกเฟสของเนื้อแก้วอย่างเห็นได้ชัดทำให้เกิดส่วนที่เป็นเนื้อแก้วของซิลิกา และส่วนที่เป็นผลึกของสารตั้งต้นอื่น ๆ ทั้งนี้จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 30,000 และ 10,000 ไม่พบการเกิดนิวคลีเอชันของผลึกใด ๆ ในระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตรในแก้วหลอม



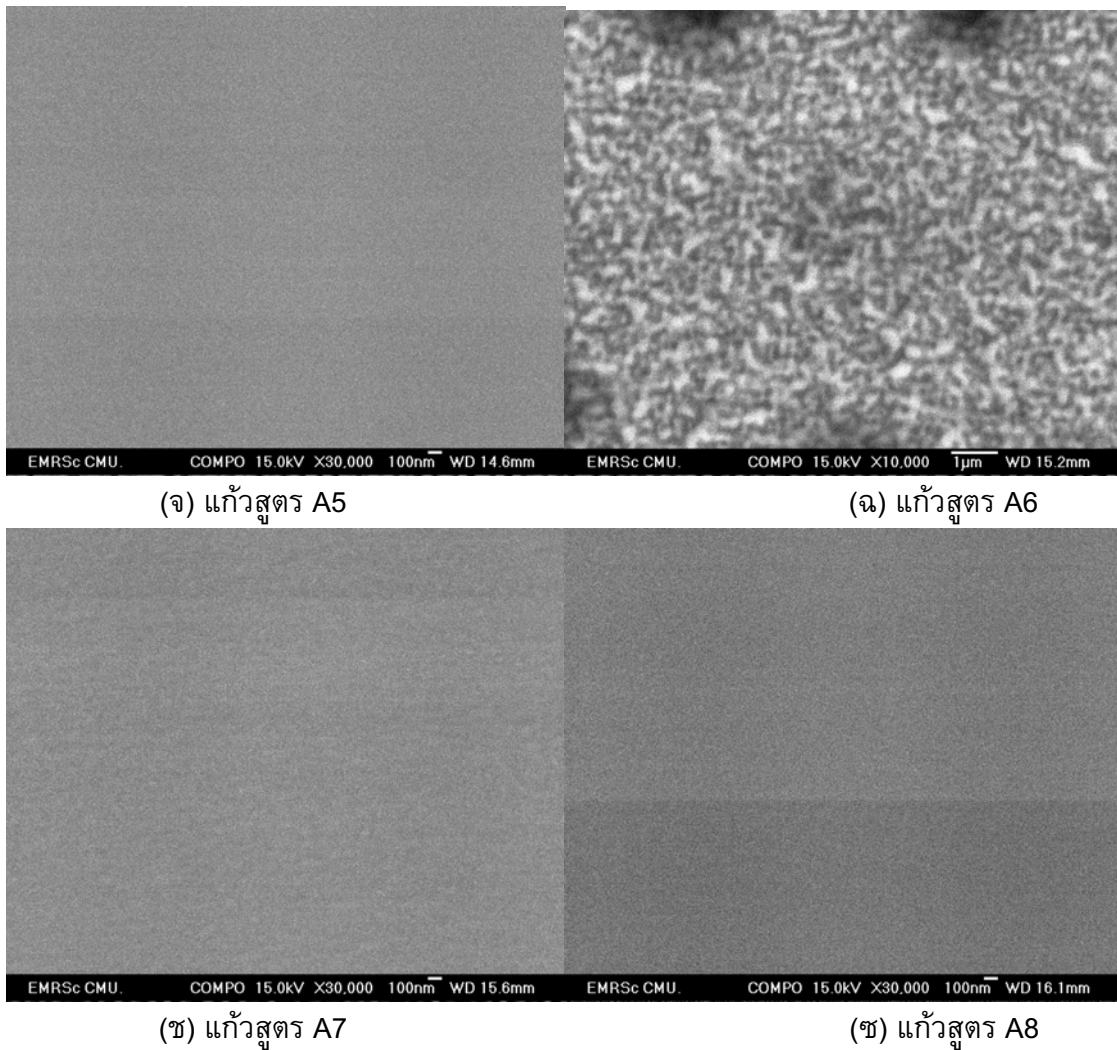
(ก) แก้วสูตร A1

(ข) แก้วสูตร A2



(ค) แก้วสูตร A3

(ง) แก้วสูตร A4



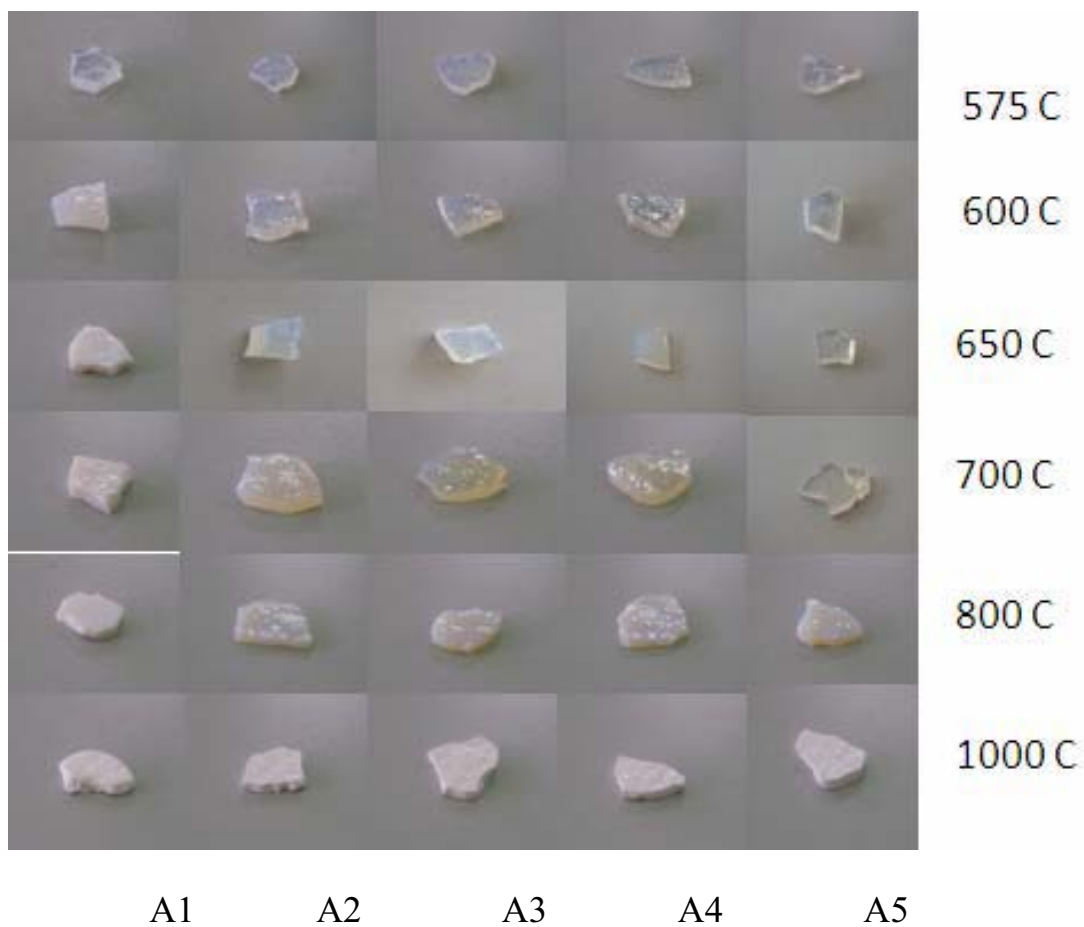
รูป 4.24 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแก้ว
หลอมสูตร A1-A8

ผลของแก้วเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต

- ลักษณะทางกายภาพ

จากการนำแก้วหลอมที่มีความโปร่งแสงในสูตร A1-A5 มาผ่านกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) โดยอุณหภูมิที่ถูกเลือกมีความใกล้เคียงกับอุณหภูมิการตกผลึกจากผลการวิเคราะห์ทางความร้อน คือ 575, 600, 650, 700, 800 และ 1000 องศาเซลเซียส พบว่าแก้วเซรามิกที่ได้มีความทึบแสงเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิการตกผลึกเพิ่มขึ้นดังรูป 4.25 และแต่ละอุณหภูมิการตกผลึกแก้วในสูตร A1 จะมีความทึบแสงมากกว่า A2 A3 A4 และ A5 ตามลำดับ

ทั้งนี้เป็นเพราะแก้วในสูตร A1-A5 มีปริมาณของสารตั้งต้นที่ไม่ใช่ซิลิกาอยู่ถึง 90, 80, 75, 70 และ 60 ตามลำดับ ปริมาณสารตั้งต้นที่ไม่ใช่ซิลิกาที่มาก ทำให้การตกผลึกมากตามไปด้วย และที่อุณหภูมิมากขึ้นทำให้เกิดการตกผลึกมากขึ้นจากการแพร่ที่เกิดจากความร้อน

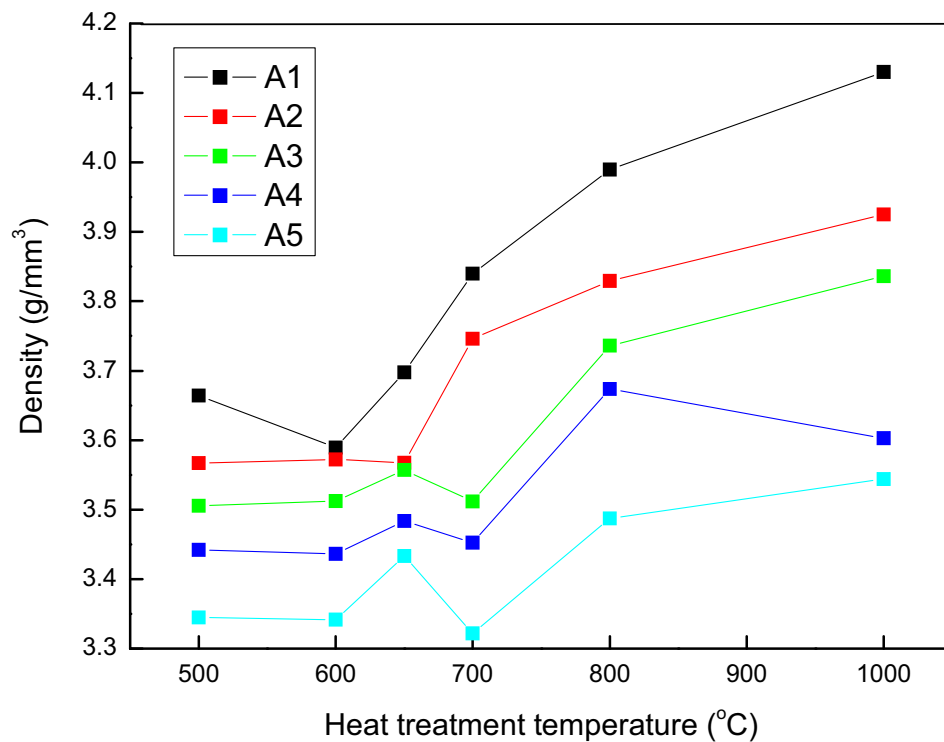


รูป 4.25 แก้วเซรามิกที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนในสูตร A1-A5

- ความหนาแน่น

ความหนาแน่นของแก้วเซรามิก A1-A5 เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลจากการแพร่ของอะตอม K, Na, Nb และ O ภายในมารวมตัวกันมากขึ้นทำให้เกิดเป็นผลึก การแพร่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ และเวลา ในขณะที่เวลาแช่เท่ากัน อุณหภูมิ heat treatment ที่สูงขึ้นจึงทำให้การรวมตัวกันของผลึกเพิ่มมากขึ้น เป็นผลให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังรูป

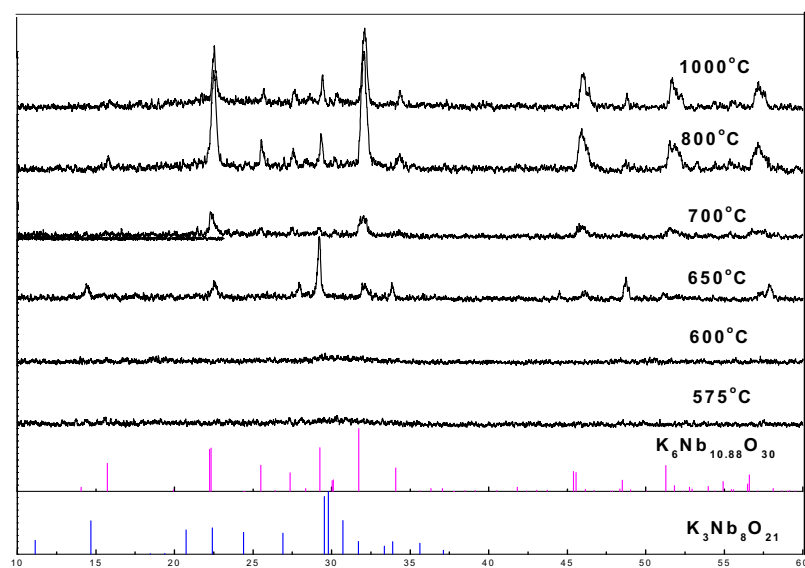
4.26



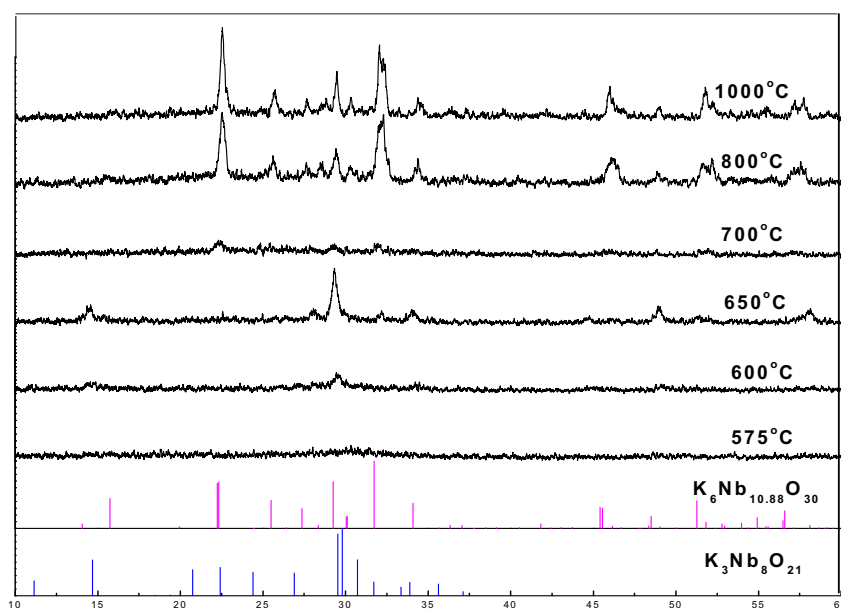
รูป 4.26 ความหนาแน่นของแก้วเซรามิกสูตร A1-A5 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

- การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

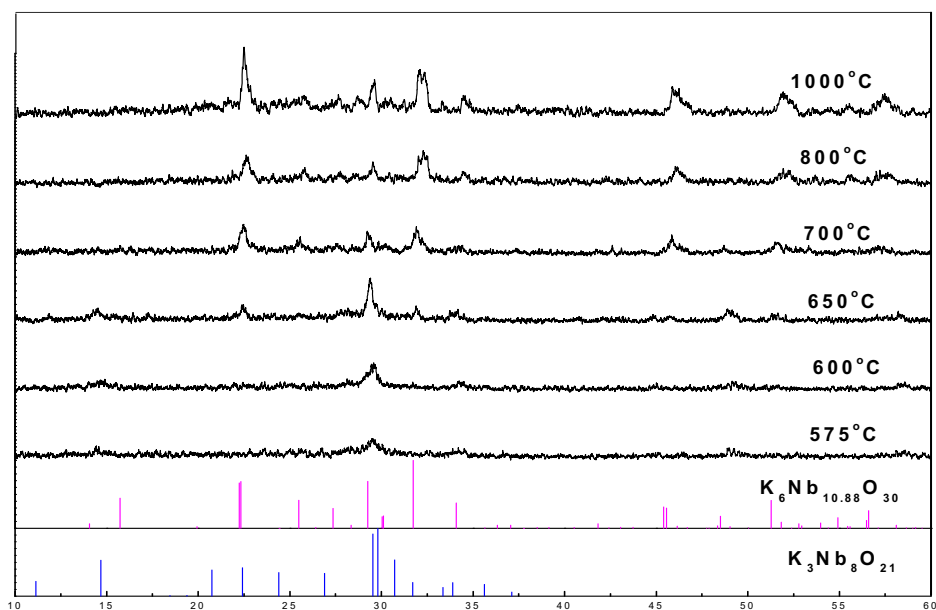
จากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วเซรามิกในสูตร A1- A5 ที่อุณหภูมิ 575, 600, 650, 700, 800 และ 1,000 องศาเซลเซียส พบว่าแบบแผนของพีคที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายคลึงกันทั้งนี้เพราะส่วนผสมของสารตั้งต้นที่เหมือนกัน เพียงแต่มีสัดส่วนเทียบกับซิลิกาที่มีความแตกต่างกัน คือที่อุณหภูมิ 575 ถึง 650 องศาเซลเซียส พบว่าพีคที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายคลึงกับพีคของเฟส $K_3Nb_8O_{21}$ PDF file 701148 ซึ่งที่อุณหภูมิ 575, 600 องศาเซลเซียส มีลักษณะของพีคที่ไม่ชัดเจน และพีคจะเริ่มชัดที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ส่วนที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 1,000 องศาเซลเซียส จะปรากฏพีคของเฟส $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ PDF file 871856 พีคมี intensity สูง ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ในทุกสูตรแก้ว สรุปได้ว่าเฟสที่ได้ทั้งหมดมีความใกล้เคียงกับเฟสของ $K_3Nb_8O_{21}$ และ $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ ไม่ปรากฏเฟอร์ไรต์เล็กทริกเฟสของ $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ ดังรูป 4.27-4.31 เมื่อทำการทบทวนเอกสารพบว่าจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นคือ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 อยู่ที่ 891, 851 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ต่างจาก Nb_2O_5 และ SiO_2 มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1512, 1650 องศาเซลเซียสตามลำดับ ในกระบวนการหลอมแก้วได้ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส แซ่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง คาดว่าอาจจะเกิดการสูญเสียของส่วนประกอบ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ที่เป็นส่วนประกอบสำคัญในแก้ว หรืออาจเป็นเพราะธรรมชาติการรวมกลุ่มของสาร ทำให้เฟสที่เกิดขึ้นไม่เป็น $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$



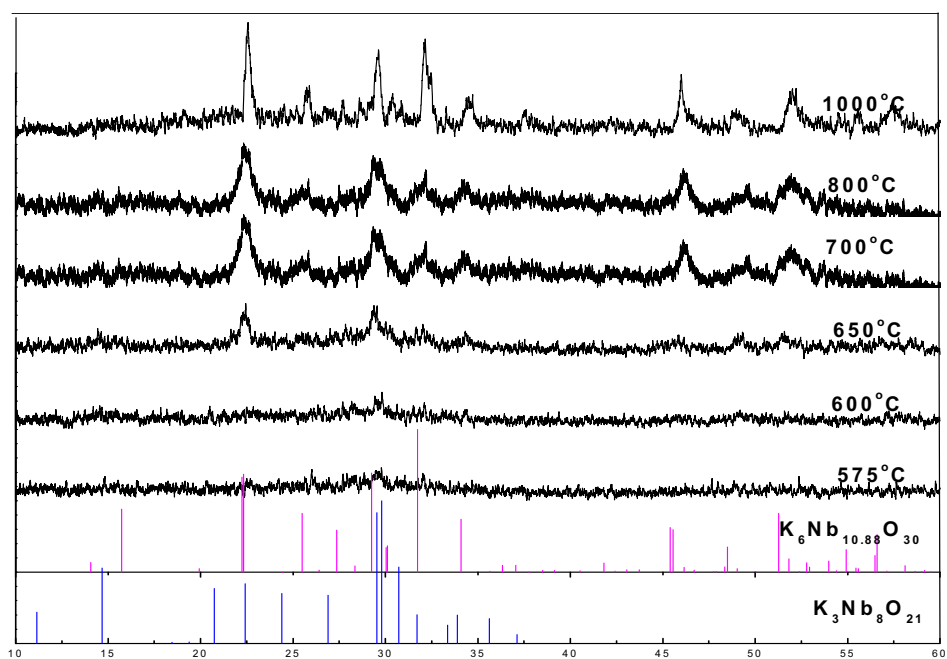
รูป 4.27 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A1 ที่อุณหภูมิต่างๆ



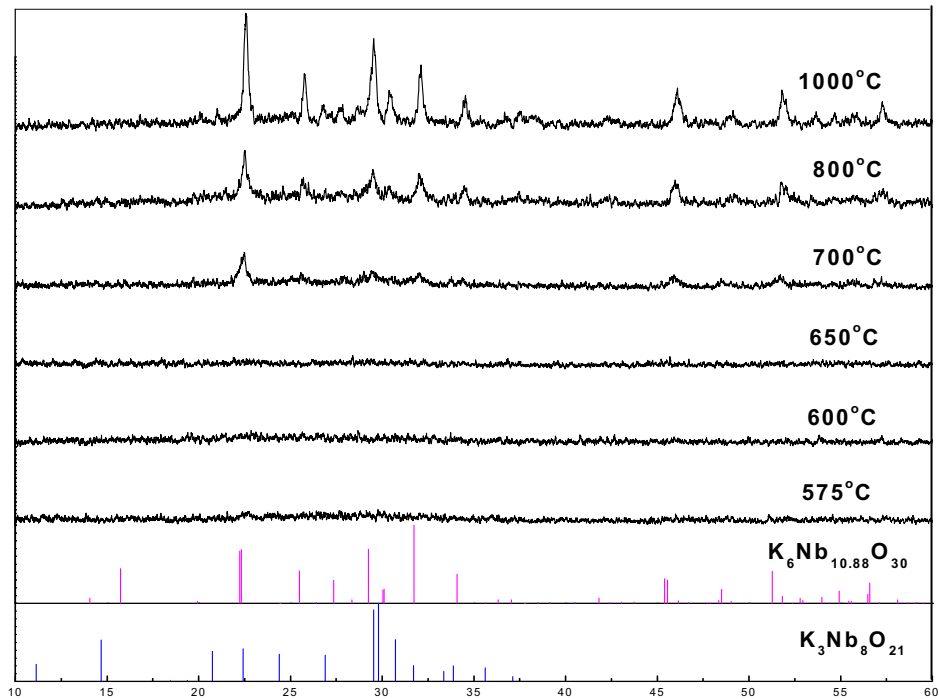
รูป 4.28 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A2 ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.29 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A3 ที่อุณหภูมิต่างๆ



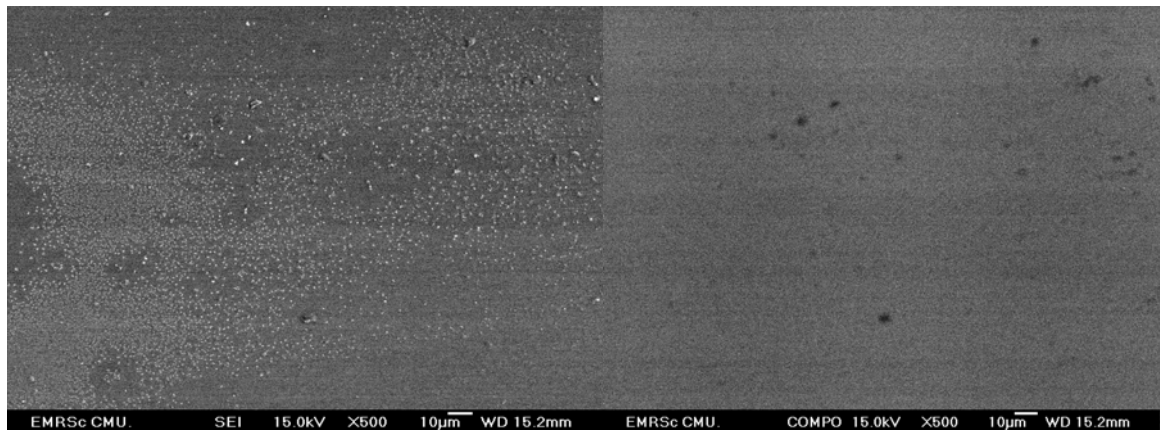
รูป 4.30 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A4 ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.31 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A5 ที่อุณหภูมิต่างๆ

- การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย scanning electron microscope

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย scanning electron microscope ของแก้วเซรามิก ที่ผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ เนื่องจากแบบแผนของเฟสที่ปรากฏในการ วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีลักษณะที่คล้ายคลึงกันทั้ง 5 สูตรแก้ว จึงได้เลือกแก้วมา ทำการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นเพียงสูตรเดียว คือ A4 จากผลภาพถ่ายโครงสร้าง จุลภาค พบว่าแก้วสูตร A4 ที่ผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส มีผลึก ขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วไป ดังรูป 4.32 (ก) เนื่องจากผลึกมีขนาดเล็กเมื่อถ่ายในโหมด back scattered electron ทำให้อิเล็กตรอนทะลุผ่านออกไปทำให้มองเห็นไม่ชัด 4.32 (ข)



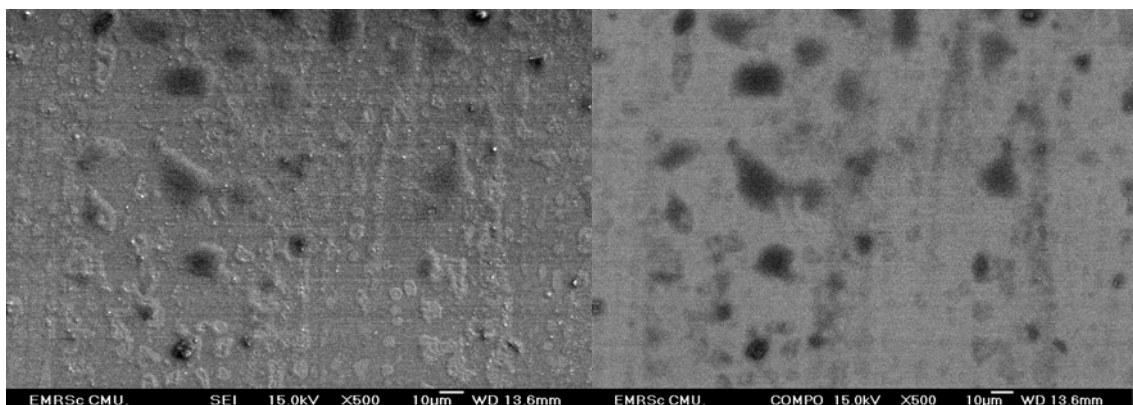
(ก)

(ข)

รูป 4.32 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส

(ก) SEI mode (ข) BEI mode

จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของแก้วสูตร A4 ผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (รูป 4.33) พบว่าผลึกมีลักษณะใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส ผลึกมีลักษณะเป็นก้อนกลม และไม่พบตามขอบ จะพบภายในเนื้อแก้ว จากการถ่ายในโหมด BEI พบว่าผลึกที่เป็นก้อนกลมมีเฟสที่ต่างจาก matrix อย่างชัดเจนเป็นตัวช่วยยืนยันว่ามีความแตกต่างของเฟส และการอยู่กันของเฟสผลึกมีความไม่เป็นระเบียบแบบแผน



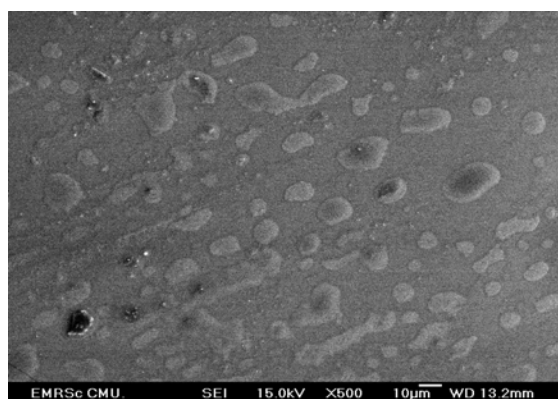
(ก)

(ข)

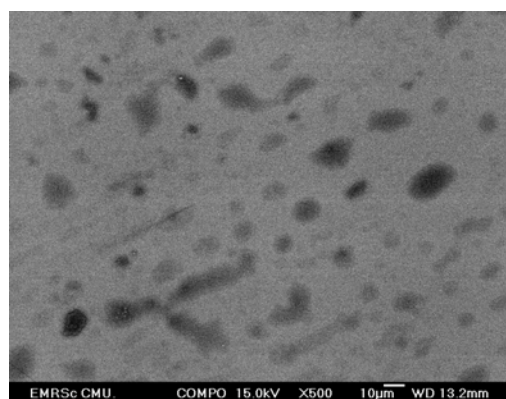
รูป 4.33 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

(ก) SEI mode (ข) BEI mode

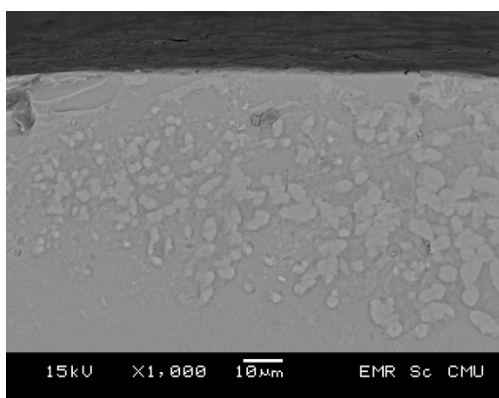
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส พบว่าผลึกมีลักษณะเป็นก้อนกลมชัดเจนกว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ผลึกเกิดขึ้นภายในเนื้อแก้ว รูป 4.34 (ก) ภาพถ่ายในโหมด BEI 4.34 (ข) แสดงให้เห็นการแยกเฟสอย่างชัดเจน และภาพถ่ายในโหมด BEI ของผลึกที่เกิดตามขอบ 4.34 (ค) แสดงลวดลายของผลึกที่เกิดขึ้นตามขอบ



(ก)



(ข)

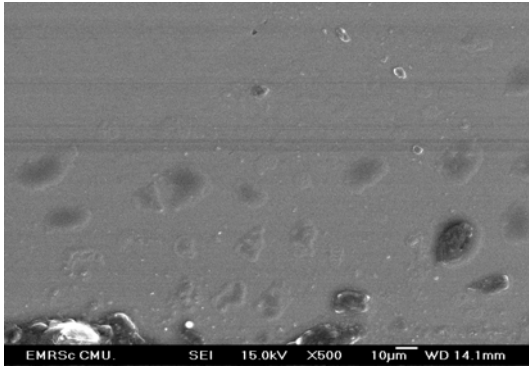


(ค)

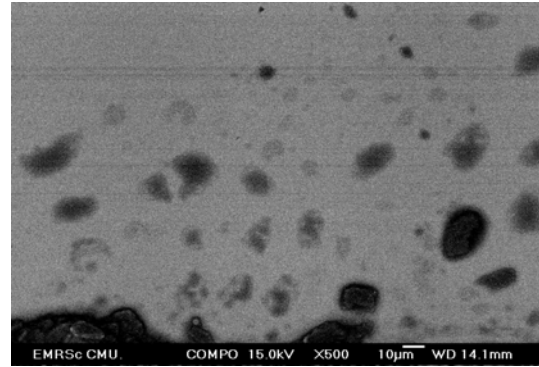
รูป 4.34 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

(ก) SEI mode (ข) BEI mode (ค) ผลึกด้านข้าง BEI mode

ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของแก้วสูตร A4 ผ่านการ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (รูป 4.35) พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นเป็นก้อนกลมที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับการ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส



(ก)

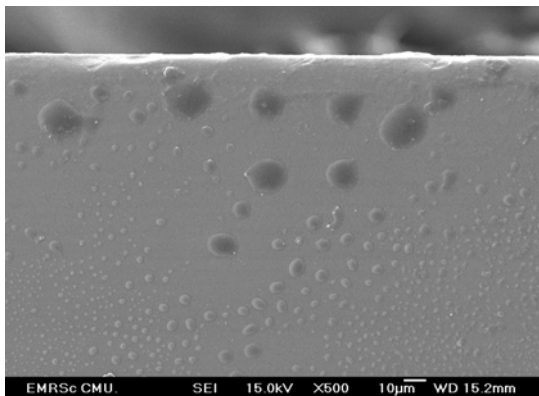


(ข)

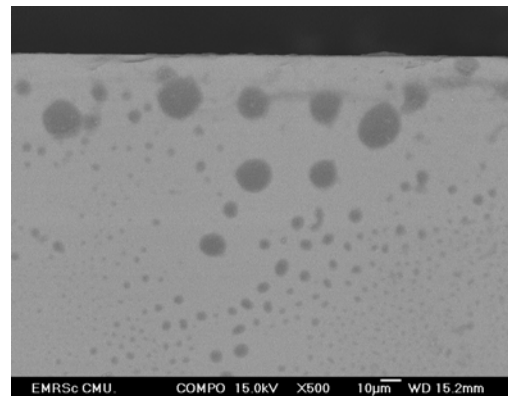
รูป 4.35 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

(ก) SEI mode (ข) BEI mode

ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของแก้วสูตร A4 ผ่านการ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (รูป 4.36) พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นเป็นก้อนกลมที่มีขนาดใหญ่ตามขอบของชิ้นงาน และมีขนาดเล็กกลวงเมื่อระยะห่างจากขอบเพิ่มขึ้น



(ก)

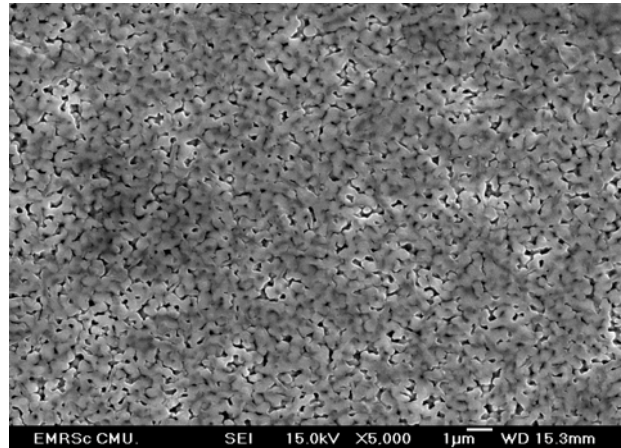


(ข)

รูป 4.36 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

(ก) SEI mode (ข) BEI mode

ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของแก้วสูตร A4 ผ่านการ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (รูป 4.37) พบว่ามีขอบเกรนคล้ายเซรามิก

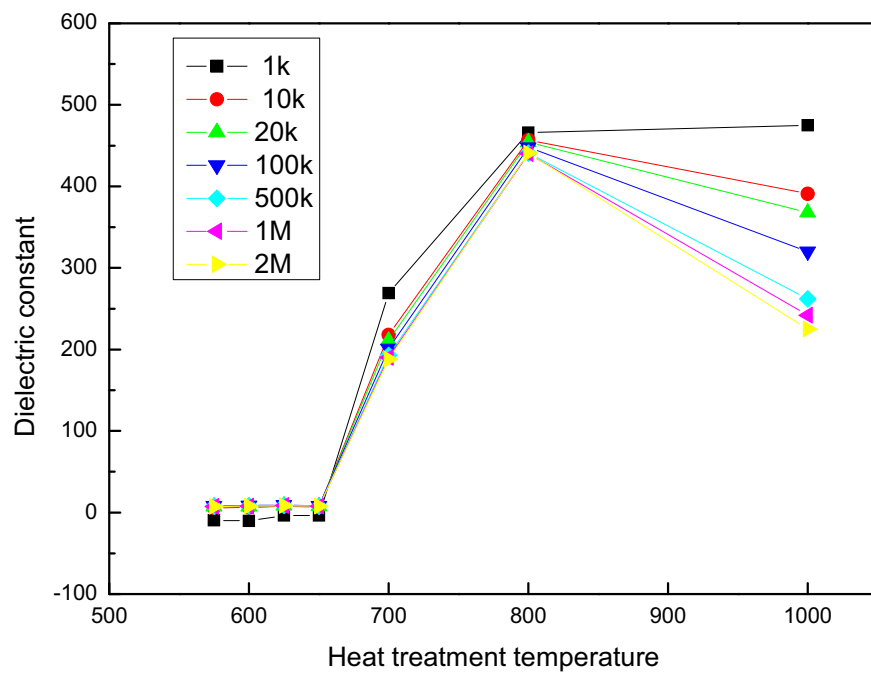


รูป 4.37 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส SEI mode

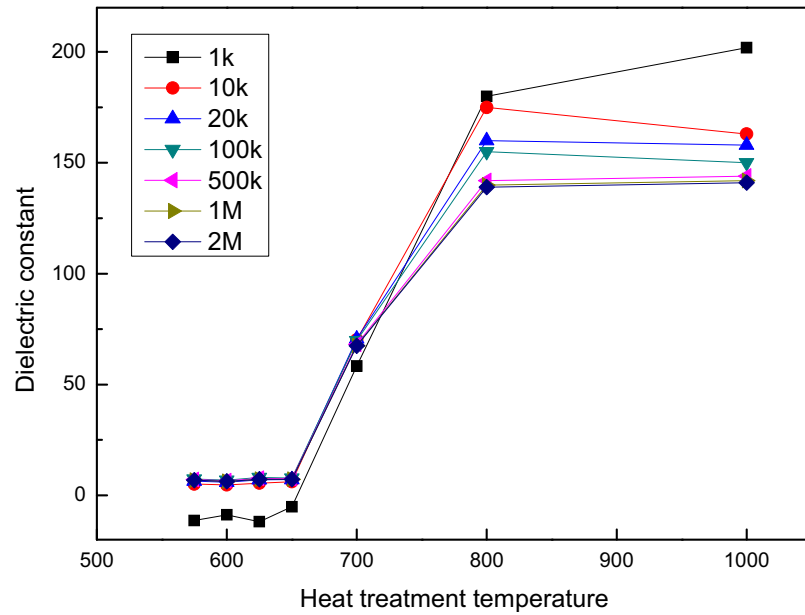
- การทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

จากการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วทั้ง 5 สูตร (ดังรูป 4.37-4.41) พบว่ามีคุณสมบัติดังนี้ คือที่อุณหภูมิ heat treatment ต่ำกว่า 575, 600, 650 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำ จากผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ที่อุณหภูมิ heat treatment ช่วงดังกล่าว เกิดเฟสของ $K_3Nb_8O_{21}$ เนื่องจากเฟสดังกล่าวไม่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก เฟสจึงมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกน้อย จากผลการทดสอบพบว่าแก้วสูตร A1, A2 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส คือ มีค่า 478 และ 203 ตามลำดับ จากผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ปรากฏเฟสของ $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ ซึ่งเป็นเฟสที่มีโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal tungsten bronze จึงมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้น ส่วนแก้วสูตร A3 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกทั้งระบบมีค่าต่ำเมื่อเทียบกับแก้วสูตร A1, A2 คือ มีค่าสูงสุด 44 ทั้งนี้จากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าฟิสิกส์ที่เกิดขึ้นของเฟส $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ ไม่ชัดเจนมี intensity ต่ำมาก ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำตามไปด้วย ส่วนแก้วสูตร A4 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงอยู่ในช่วง 800 องศาเซลเซียส มีค่า 152 ไม่ใช่ที่ 1,000 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจาก ที่

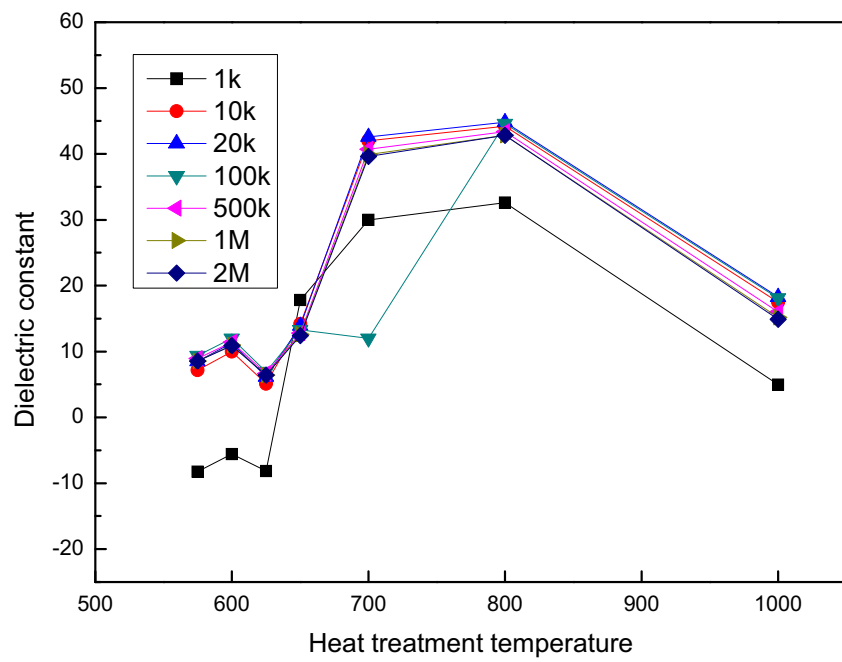
อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส มีเฟสแทรกซ้อนของ $K_3Nb_8O_{21}$ ปนอยู่ และแก้วสูตร A5 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่ 1,000 องศาเซลเซียส มีค่า 274 ซึ่งจากผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มี intensity ที่ชัดเจนที่อุณหภูมิดังกล่าว



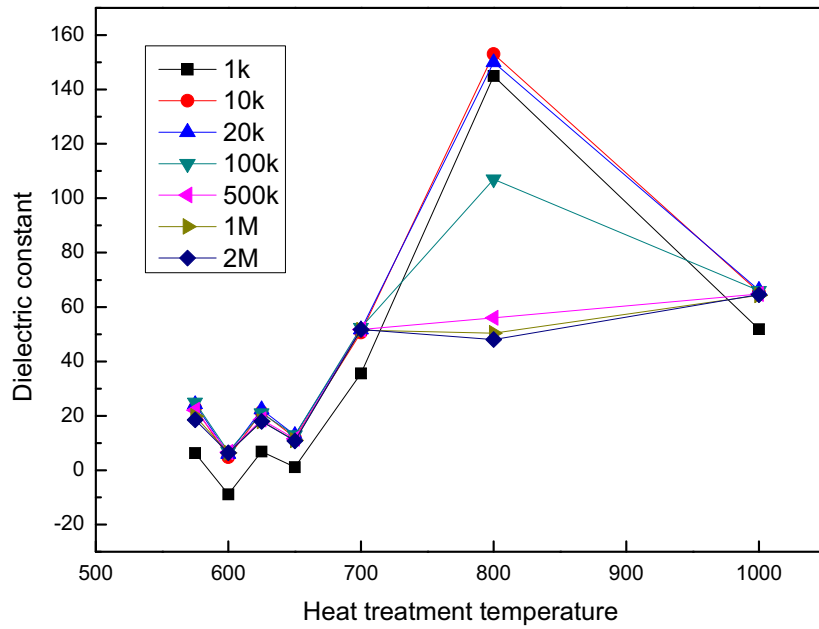
รูป 4.38 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A1 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



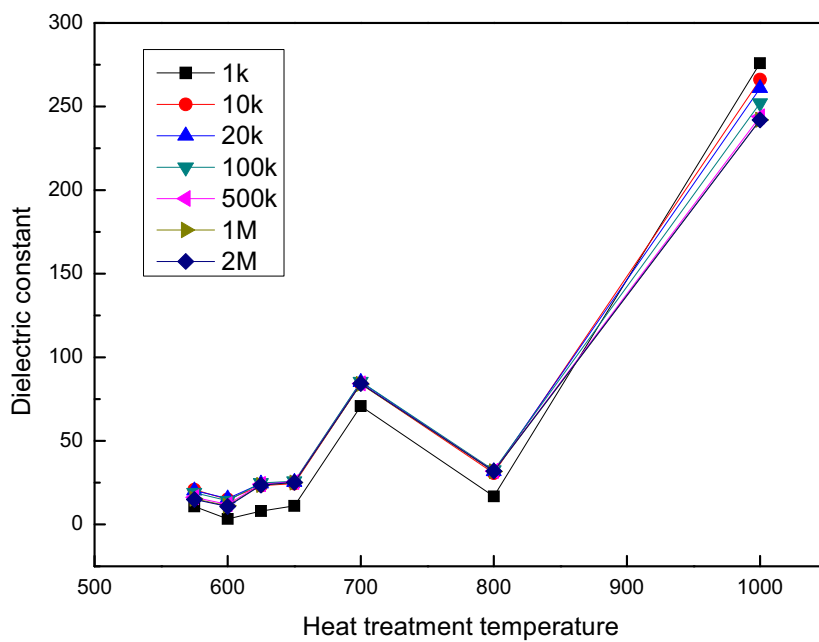
รูป 4.39 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A2 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.40 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A3 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



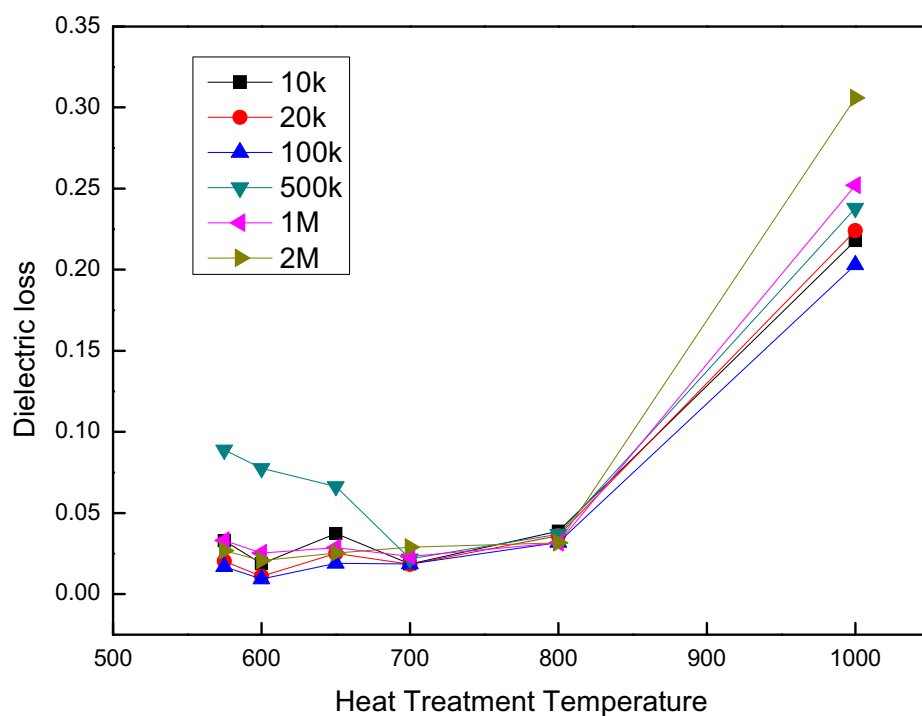
รูป 4.41 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A4 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



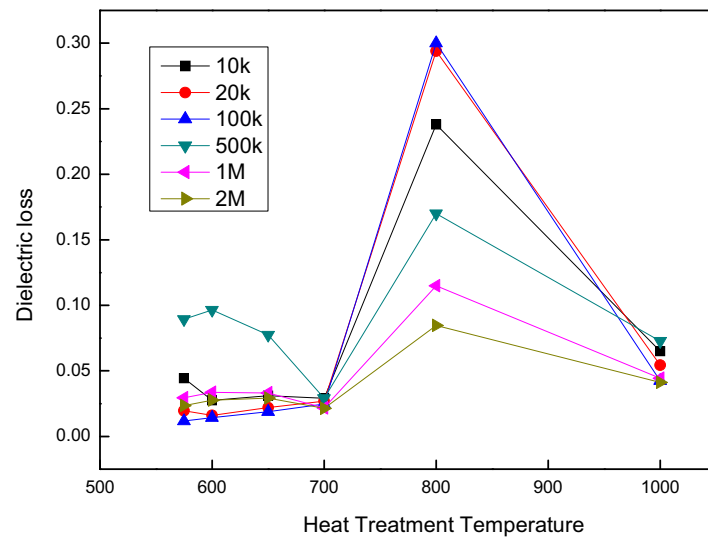
รูป 4.42 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A5 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ

- การทดสอบค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

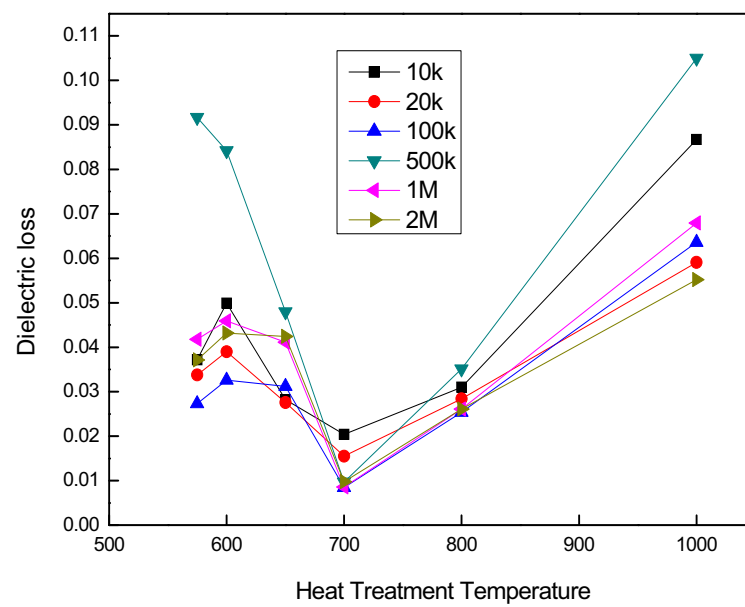
จากการทดสอบค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก พบว่าแก้วเซรามิกสูตร A1, A2, A3, A4 และ A5 มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ heat treatment 1000, 800, 1000, 800 และ 600 องศาเซลเซียสเมื่อเทียบกับอุณหภูมิอื่นๆ ดังภาพ 4.43 – 4.47 และเป็นค่าที่มากเมื่อเทียบกับวัสดุทั่วไป คือ A1 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงสุดแต่ละความถี่อยู่ในช่วง 0.2-0.30, A2 อยู่ในช่วง 0.05-0.30, A3 อยู่ในช่วง 0.05-0.11, A4 อยู่ในช่วง 0.05-0.5 และ A5 อยู่ในช่วง 0.08-0.18 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ heat treatment อื่นๆ ของแก้วเซรามิกสูตร A1-A5 คือ 600, 600, 700, 700, 800 องศาเซลเซียส ดังภาพ ซึ่งค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำอยู่ในช่วง 0-0.05



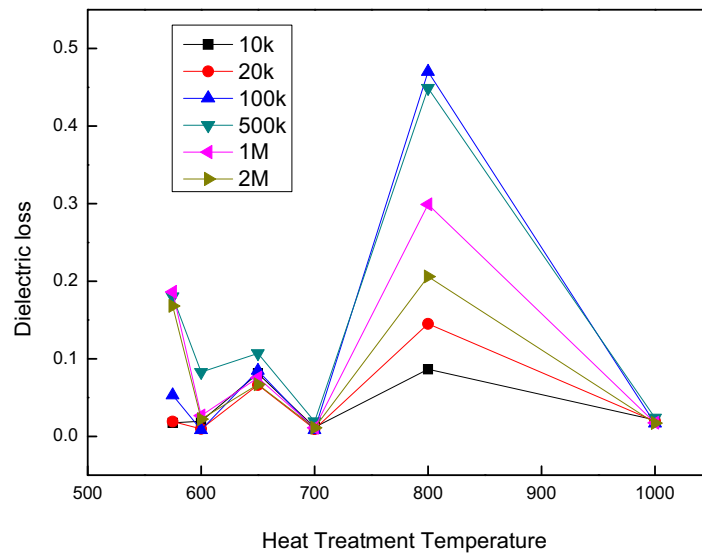
รูป 4.43 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A1 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



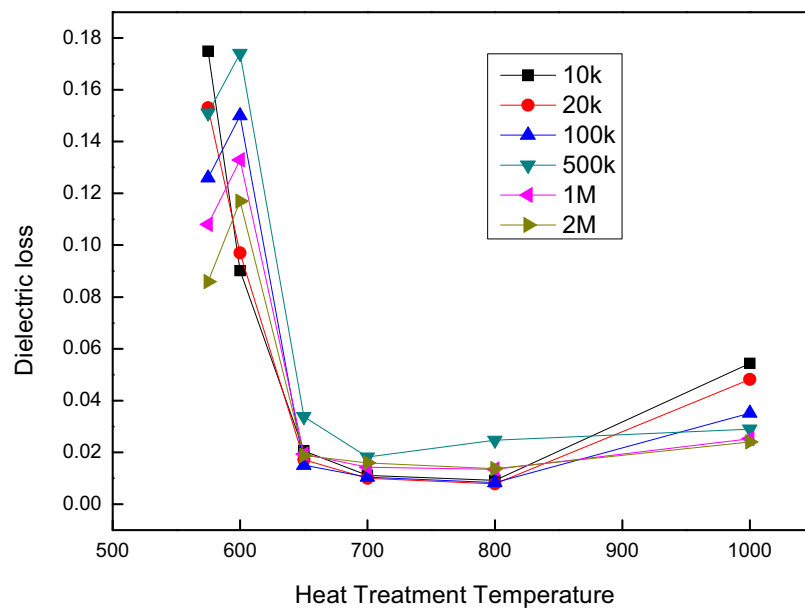
รูป 4.44 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A2 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.45 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A3 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.46 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A4 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.47 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A5 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต

4.2.1 ผลการศึกษาเบื้องต้นของการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$

จากขั้นตอนแรกที่ได้ทำการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบนี้โดยใช้วิธีการหลอมแบบดั้งเดิม ซึ่งอัตราส่วนที่ใช้ในการศึกษาในขั้นแรกนี้จะใช้อัตราส่วนของ Ca/P ตามอัตราส่วนของเฟส hydroxyapatite คือในอัตราส่วน Ca/P เป็น 10/6 ทำการหลอมที่อุณหภูมิ 1000 °C โดยมีอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10 °C ทำการหลอมทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง ผลปรากฏว่าไม่สามารถหลอมเป็นแก้วได้ ชิ้นงานที่ได้ยังเป็นผงเหมือนสารตั้งต้น (ดังรูป 4.48 (ก)) และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 1000 °C เป็น 1200 °C ซึ่งปรากฏว่ายังไม่สามารถหลอมเป็นแก้วได้เหมือนกรณีที่ 1 (ดังรูป 4.48 (ข)) จึงมีการศึกษาโดยการเปลี่ยนอัตราส่วนใหม่โดยมีการเพิ่มปริมาณของ NaCO_3 เข้าไปเนื่องจากว่า NaCO_3 มีหน้าที่เป็นตัวลดอุณหภูมิหรือฟลักซ์ในการหลอมแก้ว โดยทำการหลอมแก้วด้วยอุณหภูมิ 1300 °C โดยมีอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10°C ทำการหลอมทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง พบว่ายังไม่สามารถหลอมแก้วในระบบนี้ได้ (ดังรูป 4.48 (ค)) ทั้งนี้เนื่องมาจากสารผสมในอัตราส่วนที่มี Ca/P เท่ากับ 10/6 มีจุดหลอมเหลวที่สูงมาก จึงต้องมีการปรับอัตราส่วนให้มี Ca/P ที่น้อยลงต่อไป จึงได้ทำการศึกษาแก้วชีวภาพในระบบนี้จากงานวิจัยอื่นที่เคยมีนักวิจัยทำมา นำมาปรับปรุงสมบัติเชิงกลโดยมีการเจือซึ่งคือออกไซด์ลงไปปริมาณต่างๆ ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อต่อไป



(ก)



(ข)

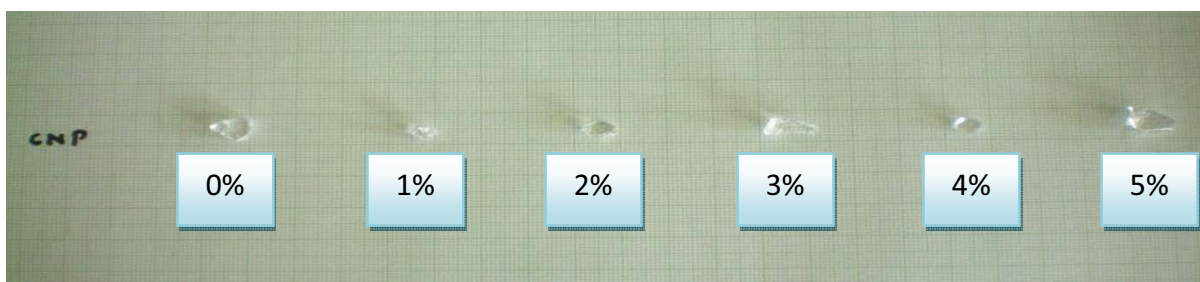


(ค)

รูป 4.48 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตหลังการเผาที่
(ก) 1000 °C (ข) 1200 °C และ (ค) 1300 °C

4.2.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ที่ทำการเจือจางค์ ออกไซด์ลงไปปริมาณต่าง ๆ

จากการวิจัยนี้พบว่าสามารถหลอมแก้วในระบบนี้ในอัตราส่วน $45\text{P}_2\text{O}_5 - (30-x)\text{CaO} - 25\text{Na}_2\text{O} - x\text{ZnO}$ (เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3, 4, 5 ร้อยละโดยโมลของทั้งหมด) โดยใช้อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้ซึ่งแก้วที่ได้จะมีลักษณะที่ใส แข็ง และมีฟองอากาศอยู่ในแก้วเป็นจำนวนมาก (ดังรูป 4.49) แก้วที่ได้จะนำมาทำการบดละเอียดโดยเครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) ซึ่งในขั้นตอนนี้จะทำการแบ่งการศึกษาย่อยอยู่อีก 2 หัวข้อคือทำการบดละเอียดโดยเครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) เป็นเวลา 1 สัปดาห์ และการทำการบดละเอียดโดยเครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) เป็นเวลา 1 วัน



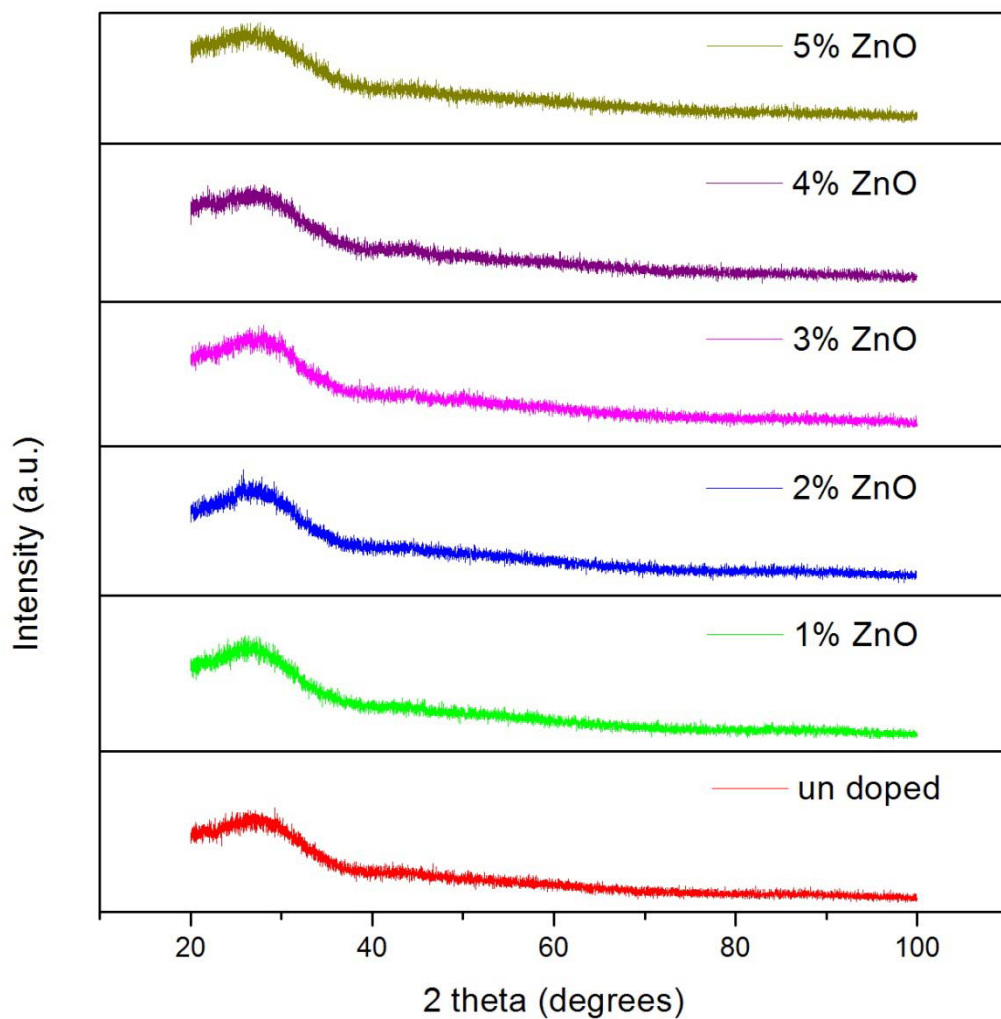
รูป 4.49 แสดงลักษณะชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ได้จากการเผาในแต่ละอัตราส่วนที่ทำการเจือจางค์ออกไซด์ลงไป

ตาราง 4.4 แสดงอัตราส่วนของส่วนผสมของแก้วชีวภาพในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือจางค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ

ชุดที่	CaCO_3 (mol %)	Na_2CO_3 (mol %)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (mol%)	ZnO (mol%)
1	30	25	45	0
2	29	25	45	1
3	28	25	45	2
4	27	25	45	3
5	26	25	45	4
6	25	25	45	5

- ผลจากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของแก้วที่ได้

จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของผงแก้วด้วยเทคนิค XRD พบว่า แก้วที่ผ่านการหลอมมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) หรือแก้ว โดยสังเกตได้จากลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูป 4.50 และยังไม่พบการเกิดฟิสิกของผลึกใดๆ เกิดขึ้นในแก้วชุดนี้



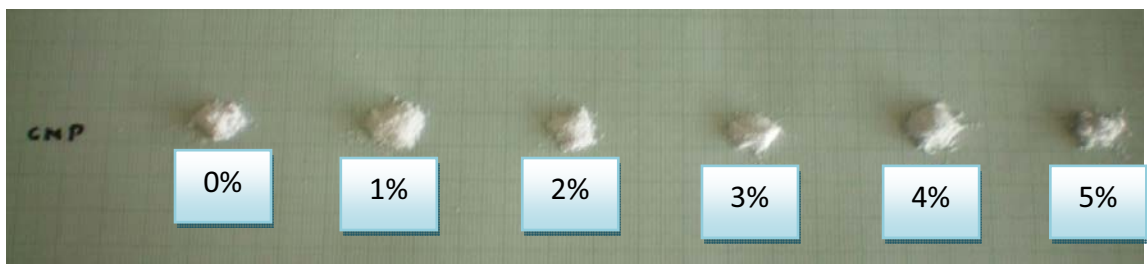
รูป 4.50 กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการบดละเอียด

4.2.3 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ที่ทำการเจือจางค์ ออกไซด์ลงไปปริมาณต่าง ๆ โดยใช้การบดย่อยเป็นเวลา 1 สัปดาห์

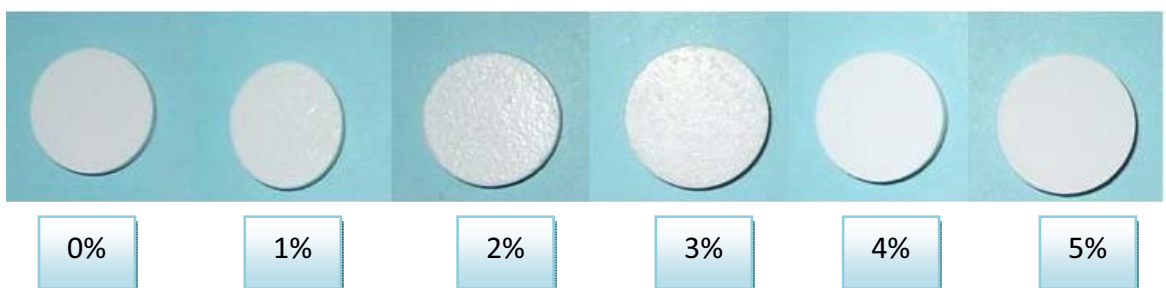
- ผลการสังเกตลักษณะทางกายภาพของชิ้นงาน

จากการสังเกตลักษณะทางกายภาพของผงแก้วที่ได้พบว่า ผงแก้วจะมีลักษณะเป็นสีขาวละเอียด แต่จะมีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนอยู่บ้าง (ดังรูป 4.51)

เมื่อนำผงแก้วที่ได้มาทำการขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิก พบว่าชิ้นงาน green body ที่ได้จะมีลักษณะที่ขึ้น โดยเฉพาะชิ้นงานที่ได้ทำการเจือจางค์ออกไซด์ลงไปปริมาณร้อยละ 1, 2 และ 3 โมลของทั้งหมด ซึ่งจะพบว่าเม็ดชิ้นงานจะติดอยู่กับแม่พิมพ์ และนำออกมาจากแม่พิมพ์ยาก (ดังรูป 4.52)

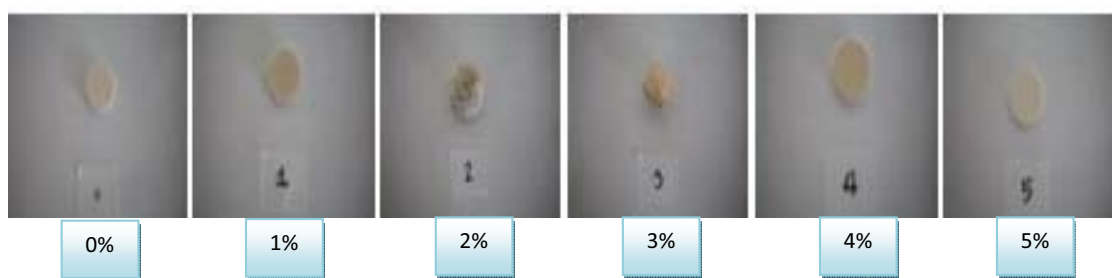


รูป 4.51 แสดงลักษณะของผงแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ



รูป 4.52 แสดงลักษณะของชิ้นงาน (green body) ของแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

ผลจากการนำชิ้นงาน green body ที่ได้นำมาเผาผืนึกในอุณหภูมิต่างๆ พบว่า ที่อุณหภูมิ 200 °C โดยไม่ใช้สารกลบ ชิ้นงานที่เจือซิงค์ออกไซด์ 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์ จะมีลักษณะพองในส่วนของชิ้นงานเมื่อดูอื่นๆ พบว่าชิ้นงานมีลักษณะเหมือนเดิมและมีสีน้ำตาลอ่อน ดังรูป 4.53



รูป 4.53 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

ในกรณีที่เผาด้วยอุณหภูมิ 200 °C และทำการกลบด้วย ZrO_2 จะพบว่าชิ้นงานที่ได้มีลักษณะรูปร่างพองและเป็นสีน้ำตาล (ดังรูป 4.54)



รูป 4.54 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ซึ่งผ่านกระบวนการเผาเผาผืนึกที่อุณหภูมิ 200 °C และทำการกลบด้วย ZrO_2

ในส่วนของชิ้นงานที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 °C กลบด้วย Al_2O_3 และ 400 °C กลบด้วย ZrO_2 พบว่าชิ้นงานของทั้งสองกรณีจะมีลักษณะเป็นสีเทาและจะถูกหลอมจับกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งลักษณะชิ้นงานข้างในจะกลวงและผุกร่อน (ดังรูป 4.55 และ 4.56)



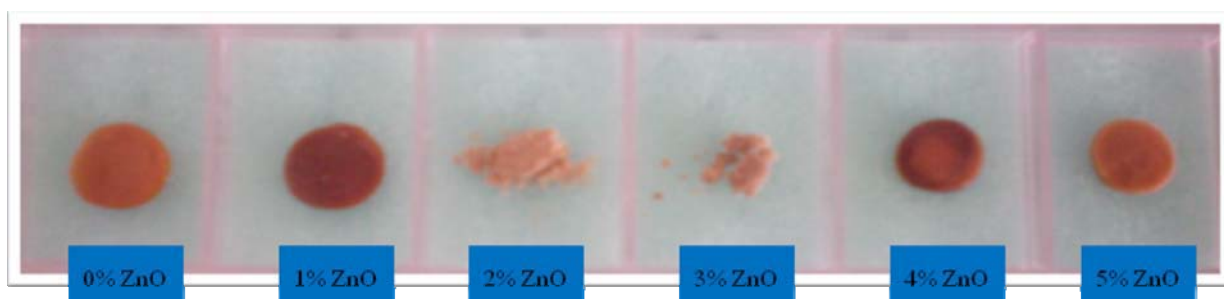
รูป 4.55 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ เผาเผาผืนที่อุณหภูมิ 400 °C และทำการกลบด้วย ZrO_2



รูป 4.56 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ เผาเผาผืนที่อุณหภูมิ 400°C และทำการกลบด้วย Al_2O_3

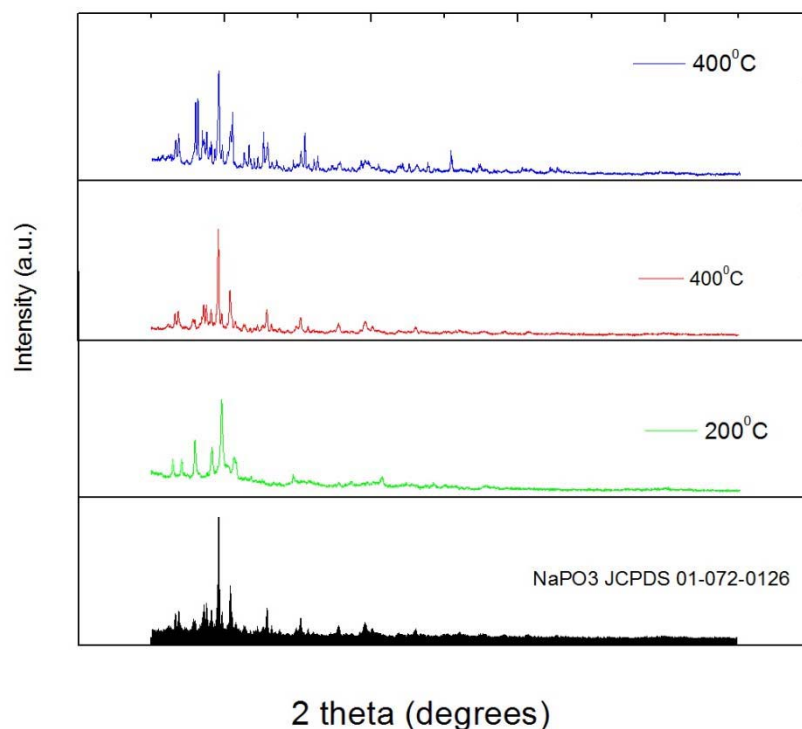
- ผลการตรวจสอบชนิดของเฟสองค์ประกอบที่ปรากฏ

เนื่องจากว่าเกิดปัญหากับชิ้นงานชุดที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200 °C โดยไม่มีสารกลบ ในการเตรียมชิ้นงานก่อนการนำไปวิเคราะห์จึงไม่สามารถนำชิ้นงานชุดนี้มาวิเคราะห์ได้ (ดังรูป 4.57)



รูป 4.57 แสดงลักษณะชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200 °C โดยไม่มีสารกลบ

จากผลการวิเคราะห์หาเฟสขององค์ประกอบของชิ้นงานที่ทำการเผาด้วยอุณหภูมิ 200 °C โดยใช้ ZrO_2 เป็นสารกลบ 400 °C โดยมี ZrO_2 เป็นสารกลบ และ 400 °C โดยมี Al_2O_3 เป็นสารกลบ พบว่ามีผลึกเกิดขึ้นในแก้วระบบนี้ โดยพบว่าเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจะเห็นได้ว่ากราฟมีขนาดของพีคสูงขึ้นและชัดเจนขึ้น และเมื่อนำกราฟที่ได้นำมาเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ากราฟที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลพื้นฐาน JCPDS หมายเลข 01-072-0126 ซึ่งเป็นเฟสองค์ประกอบของ $NaPO_3$ โดยมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) และจากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบครั้งนี้ไม่พบเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ดังรูป 4.58)

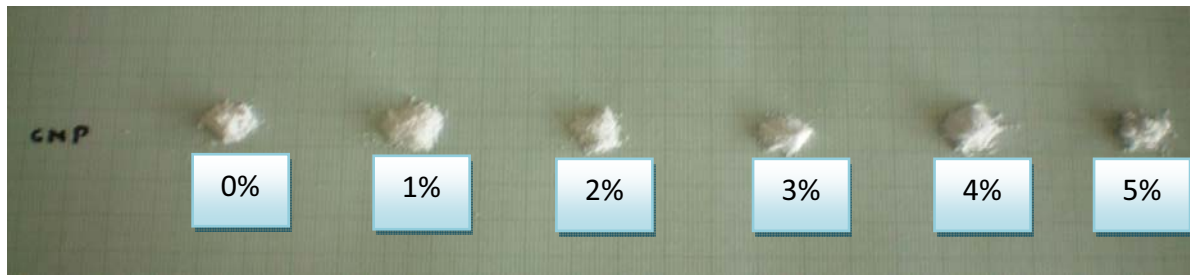


รูป 4.58 กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเผาที่อุณหภูมิ 200 °C (กลบด้วย ZrO_2) 400 °C (กลบด้วย ZrO_2) และ 400 °C (กลบด้วย Al_2O_3) โดยใช้ผงแก้วที่ผ่านการบดย่อยเป็นเวลา 1 สัปดาห์

4.2.4 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $CaO-Na_2O-P_2O_5$ ที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไปปริมาณต่าง ๆ โดยใช้การบดย่อยเป็นเวลา 1 วัน

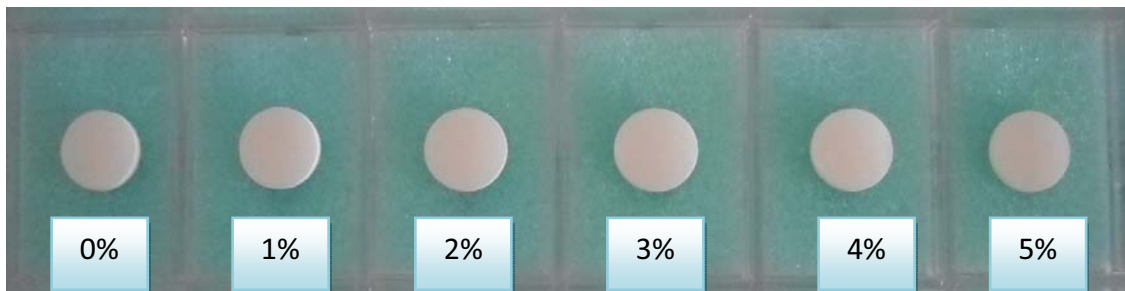
- ผลการสังเกตลักษณะทางกายภาพของชิ้นงาน

ผลการศึกษาแก้วที่ผ่านการบดย่อยเป็นเวลา 1 วัน พบว่า ผงแก้วที่ได้จะมีลักษณะเป็นสีขาวบริสุทธิ์เหมือนกับในกรณีบด 1 สัปดาห์ แต่ลักษณะของผงที่ได้จะมีการเกาะตัวกันน้อยกว่ากรณีบด 1 สัปดาห์ (ดังรูป 4.59)



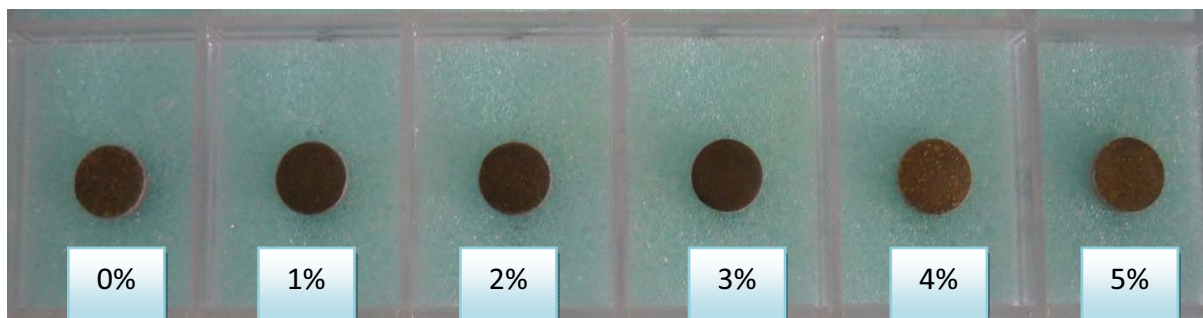
รูป 4.59 แสดงลักษณะของผงแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

จากผลการนำผงแก้วที่ได้นำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิก พบว่า ลักษณะ green body ที่ได้จะมีลักษณะที่เรียบและไม่มีปัญหาด้านความชื้นเหมือนในกรณีผ่านการบดย่อย 1 สัปดาห์ (ดังรูป 4.60)



รูป 4.60 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกก่อนเผา

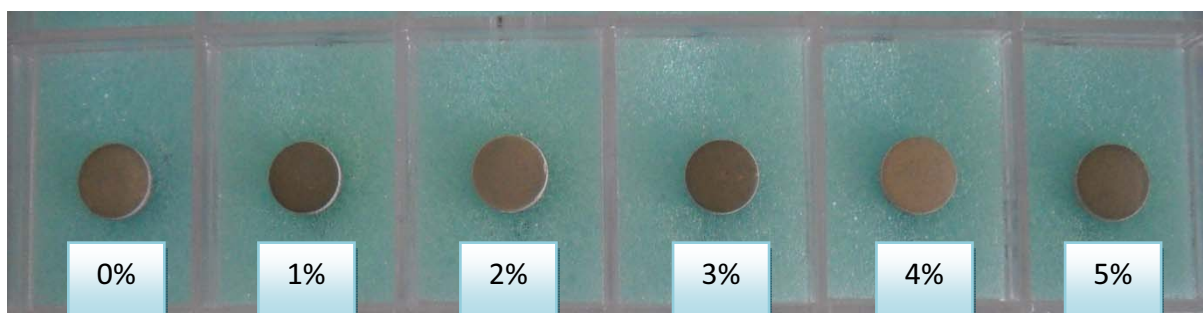
ผลจากการนำชิ้นงาน green body แต่ละชุดนำมาเผาเผาผืนึกที่อุณหภูมิต่างๆ โดยไม่ใช้สารกลบ พบว่า ที่ 400 °C ชิ้นงานจะมีลักษณะผิวค่อนข้างเรียบยกเว้นที่กรณีเจือซิงค์ออกไซด์ 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์ โดยส่วนใหญ่ชิ้นงานจะมีสีน้ำตาล (ดังรูป 4.61)



รูป 4.61 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์

ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิก เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C

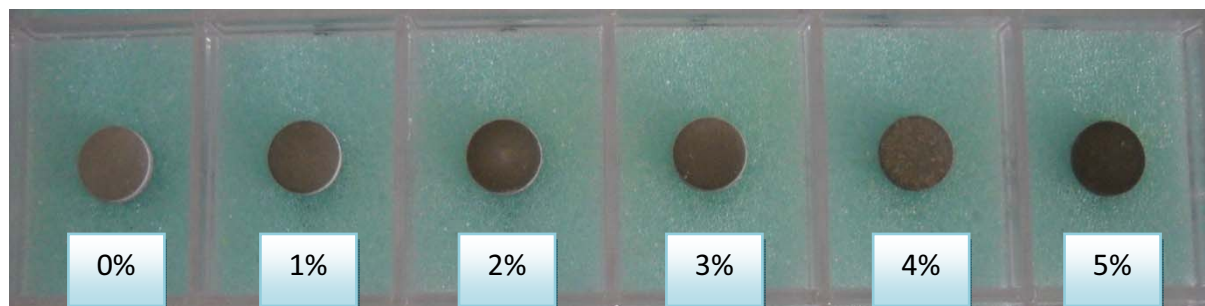
สำหรับการเผาที่ 500 °C พบว่าชิ้นงานทุกชิ้นมีลักษณะพื้นผิวค่อนข้างเรียบและจะมีลักษณะสีเป็นสีเทา (ดังรูป 4.62)



รูป 4.62 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์

ในปริมาณต่างๆ เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 500 °C

สำหรับการเผาที่ 600 °C พบว่าลักษณะผิวชิ้นงานค่อนข้างเรียบแต่จะน้อยกว่าในกรณีเผาที่ 500 °C ชิ้นงานที่ได้จะมีสีเป็นสีเทาออกดำและพบว่าชิ้นงานที่ 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์ชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะพื้นผิวที่แตกด้วยความร้อนที่สูงเกินไป (ดังรูป 4.63)



รูป 4.63 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ เเผเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C

- ผลการวัดความหนาแน่น

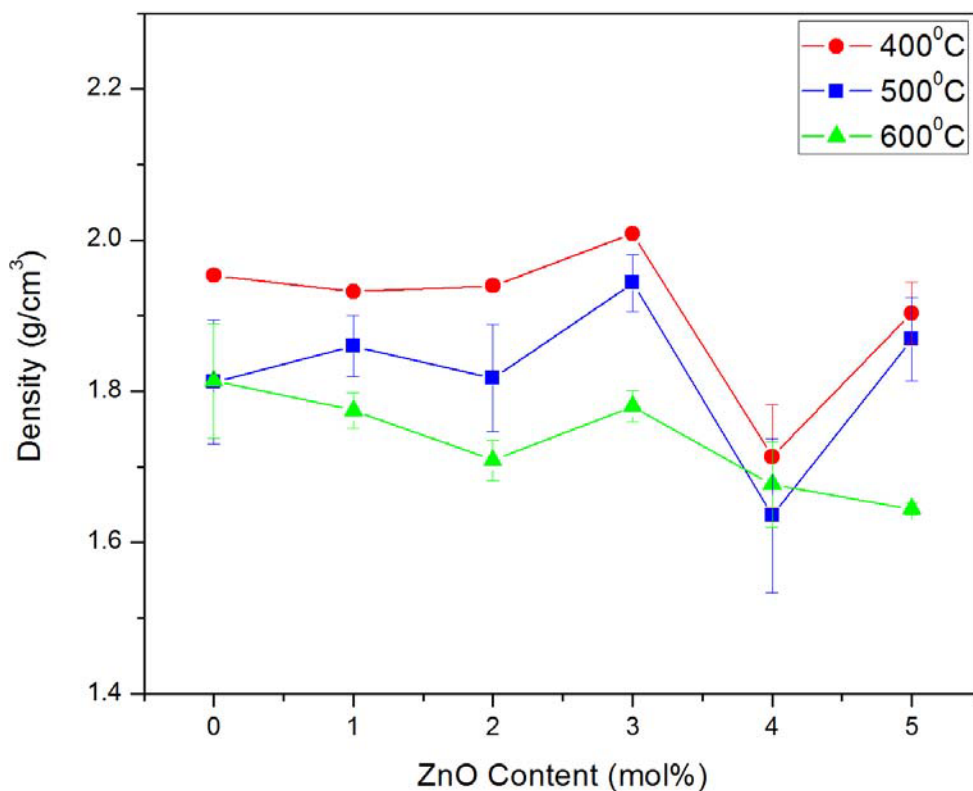
การวัดความหนาแน่นของชิ้นงานนี้จะใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes โดยมีการเปลี่ยนจากการใช้น้ำเป็นเอทานอล ซึ่งมีค่าความหนาแน่นเป็น 0.792 g/ml ทั้งนี้เนื่องจากว่าชิ้นงานมีปัญหาในเรื่องการทำปฏิกิริยากับน้ำจึงไม่สามารถใช้น้ำได้

ตาราง 4.5 แสดงความหนาแน่นเฉลี่ยของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ซึ่งได้จากการใช้ผงแก้วที่ผ่านการบดละเอียดโดยเครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) เป็นเวลา 1 วัน

อุณหภูมิ	ค่าความหนาแน่น (g/cm ³)					
	CNPไม่ผ่าน การเจือ ZnO	CNP เจือ ZnO 1%	CNP เจือ ZnO 2%	CNP เจือ ZnO 3%	CNP เจือ ZnO 4%	CNP เจือ ZnO 5%
400°C	1.95	1.93	1.94	2.01	1.71	1.90
500°C	1.81	1.86	1.82	1.94	1.64	1.87
600°C	1.81	1.77	1.71	1.78	1.68	1.65

***หมายเหตุ CNP คือ แก้วในระบบ Calcium Sodium Phosphate

ซึ่งเมื่อนำค่าความหนาแน่นที่ได้จากตาราง 4.5 มาทำเป็นกราฟเปรียบเทียบก็จะได้เป็นกราฟดังรูป 4.64



รูป 4.64 กราฟแสดงความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

จากกราฟถ้าพิจารณาแยกเป็นแต่ละอุณหภูมิจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 400 °C ชิ้นงานมีแนวโน้มที่จะมีค่าความหนาแน่นสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของ ZnO ทั้งนี้เนื่องจากว่า Zn มีขนาดของรัศมีไอออนน้อยกว่า Ca, Na และ P ซึ่งอาจเป็นเพราะว่า ZnO ที่เติมลงไปในปริมาณที่เหมาะสมสามารถกระจายตัวอยู่ในเฟสหลักอย่างสม่ำเสมอ และเป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิ 400 °C ทำให้ไอออนของ Zn (Zn^{2+}) บางส่วนจะมีการเข้าไปแทรกในบริเวณขอบเกรนของแก้วระบบนี้ทำให้แก้วที่ได้มีแนวโน้มความหนาแน่นสูงขึ้นแต่ในกรณีซิงค์ออกไซด์ 4 เปอร์เซ็นต์ พบว่า

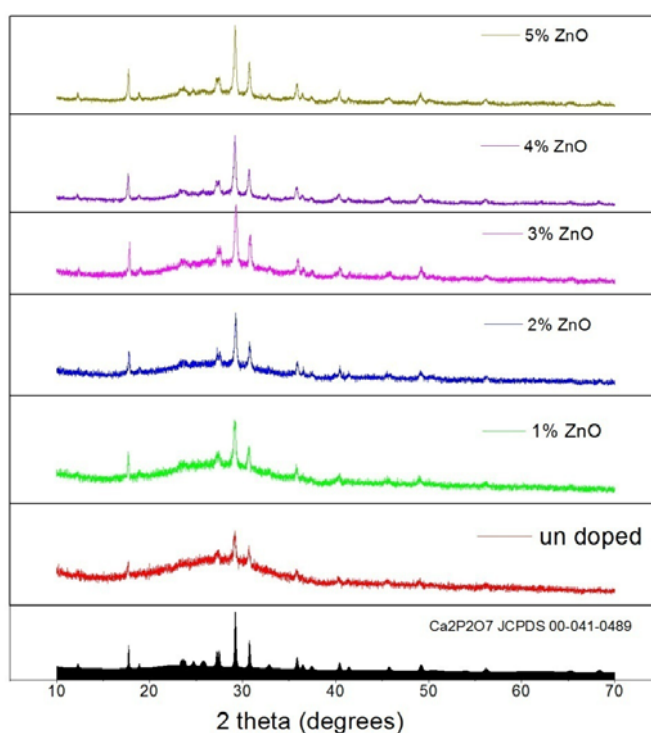
ความหนาแน่นมีค่าลดต่ำมาก ซึ่งจากข้อมูลการวิเคราะห์ที่ได้ยังไม่สามารถระบุสาเหตุได้อย่างชัดเจนอาจจะเนื่องมาจากความผิดพลาดในการเตรียมชิ้นงานก็ได้

ที่อุณหภูมิ 500 °C ความหนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเหมือนกับในกรณีที่อุณหภูมิ 400 °C แต่จะมีค่าที่ต่ำกว่า และพบปัญหาความหนาแน่นที่ต่ำในกรณีซึ่งคือออกไซด์ 4 เปอร์เซนต์เหมือนกัน

ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้เนื่องจากว่าอุณหภูมิที่ใช้สูงเกินไปซึ่งจะทำให้ชิ้นงานพองตัว ซึ่งสาเหตุนี้อาจเป็นต้นเหตุที่ทำให้ค่าความหนาแน่นลดลงอย่างเห็นได้ชัด

- ผลการตรวจสอบชนิดของเฟสองค์ประกอบที่ปรากฏ

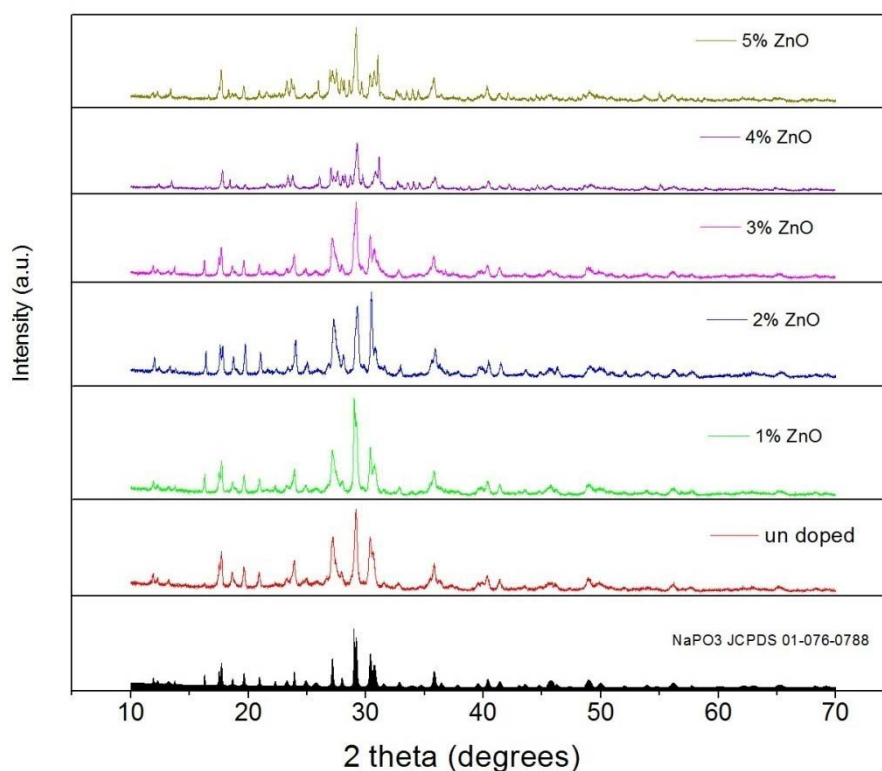
เฟสหลักที่อุณหภูมิ 400°C



รูป 4.65 กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ หลังการเผาเผาผนึกที่ 400 °C

จากกราฟจะเห็นได้ว่าการเกิดผลึกเกิดขึ้นในแก้วระบบนี้ ซึ่งเมื่อมีการเติมซิงค์ออกไซด์ลงไปปริมาณมากขึ้นจะสังเกตเห็นได้ว่าพีคที่ได้จะมีลักษณะสูงขึ้น ซึ่งอาจจะสรุปได้ว่าซิงค์ออกไซด์ส่งผลต่อการเกิดผลึกของแก้วระบบนี้ และเมื่อนำกราฟที่ได้นำมาเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ากราฟที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลพื้นฐาน JCPDS หมายเลข 00-041-0489 ซึ่งก็คือเฟสของ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ โดยมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) และจากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบครั้งนี้ไม่พบเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์

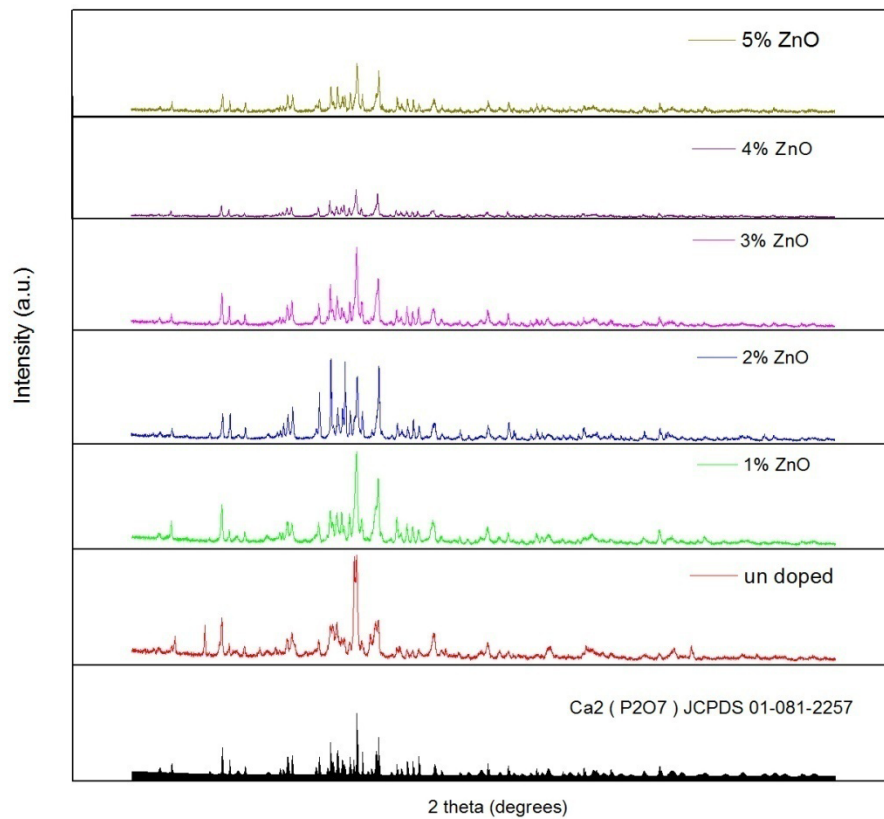
แผนภาพที่อุณหภูมิ 500°C



รูป 4.66 กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์โดยใช้ผงแก้ว หลังการเผาเผาผนึกที่ 500 °C

จากกราฟจะเห็นได้ว่าพีคที่เกิดขึ้นเมื่อนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ากราฟที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลพื้นฐาน JCPDS หมายเลข 01-076-0788 ซึ่งก็คือเฟสของ NaPO_3 โดยมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) และจะสังเกตเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซิงค์ออกไซด์จะปรากฏเฟสที่นอกเหนือจากเฟสที่ระบุข้างต้น ซึ่งไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นเฟสขององค์ประกอบอะไร จากการศึกษาที่อุณหภูมิการเผาเผาผนึก 500 °C ไม่พบเฟสขององค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์

เผาผนึกที่อุณหภูมิ 600°C



รูป 4.67 กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ หลังการเผาเผาผนึกที่ 600 °C

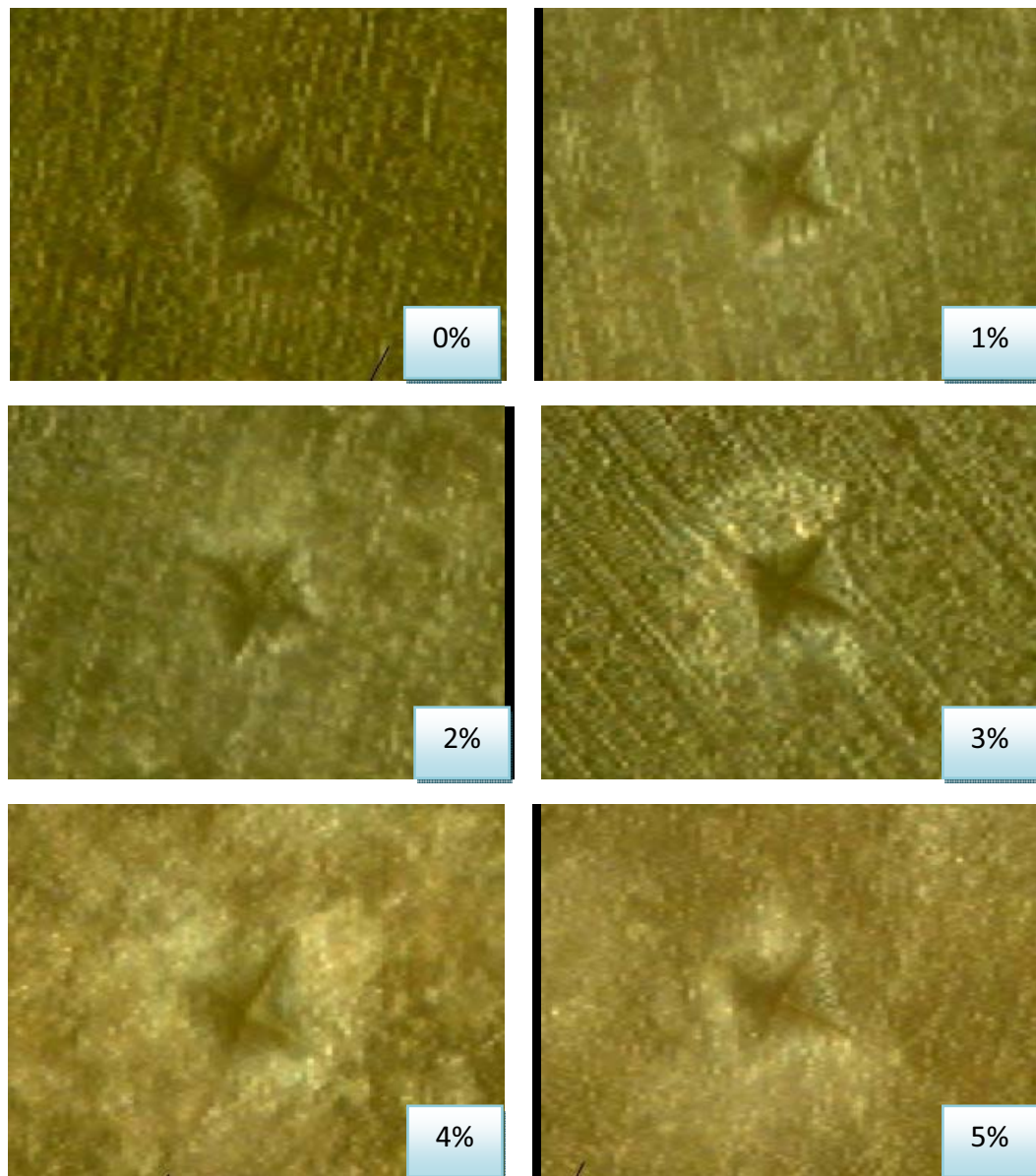
จากกราฟเมื่อนำกราฟที่ได้นำมาเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ากราฟที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลพื้นฐาน JCPDS หมายเลข 01-081-2257 ซึ่งได้แก่เฟสของ $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และเมื่อมีการเพิ่มปริมาณซิงค์ออกไซด์จะพบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นโดยเฉพาะที่ซิงค์ออกไซด์ 2 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นเฟสขององค์ประกอบอะไร และจากการศึกษาอนุกรมการเผาเผานี้ก็ยังไม่พบเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์

- การหาค่าความแข็งของชิ้นงาน

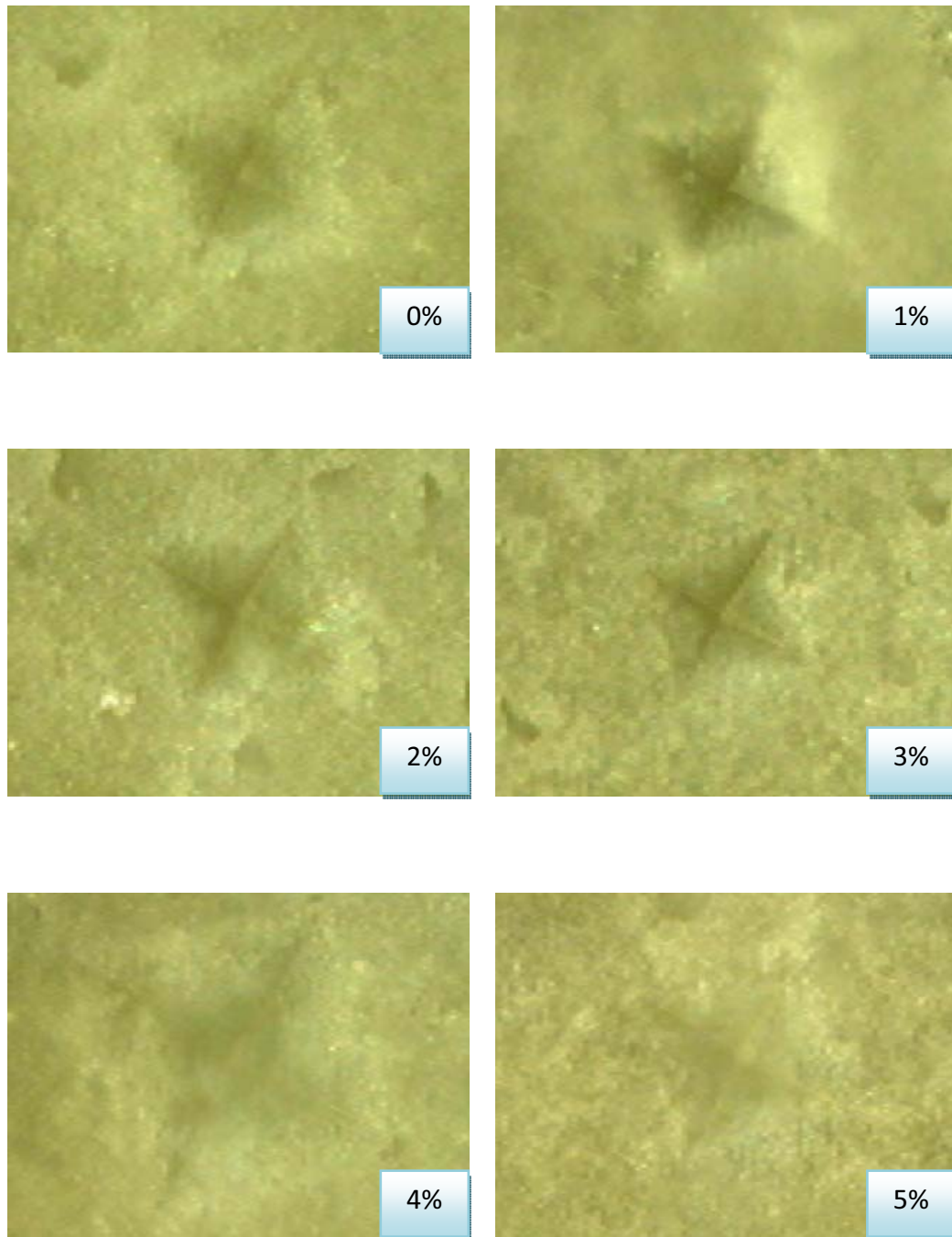
ในการวัดค่าความแข็งของชิ้นงาน จะวัดโดยใช้เทคนิคการกดแบบวิกเกอร์ (Vickers indentations) โดยได้เปลี่ยนค่าคงที่จากสูตรตามทฤษฎีจาก 1.854 เป็น 2718.268 เนื่องจากผลของเครื่องวัดไม่ตรงกับมาตรฐาน ซึ่งจะได้สมการ (4.1) ดังนี้

$$HV = 2718.268 \frac{F}{d^2} \quad (4.1)$$

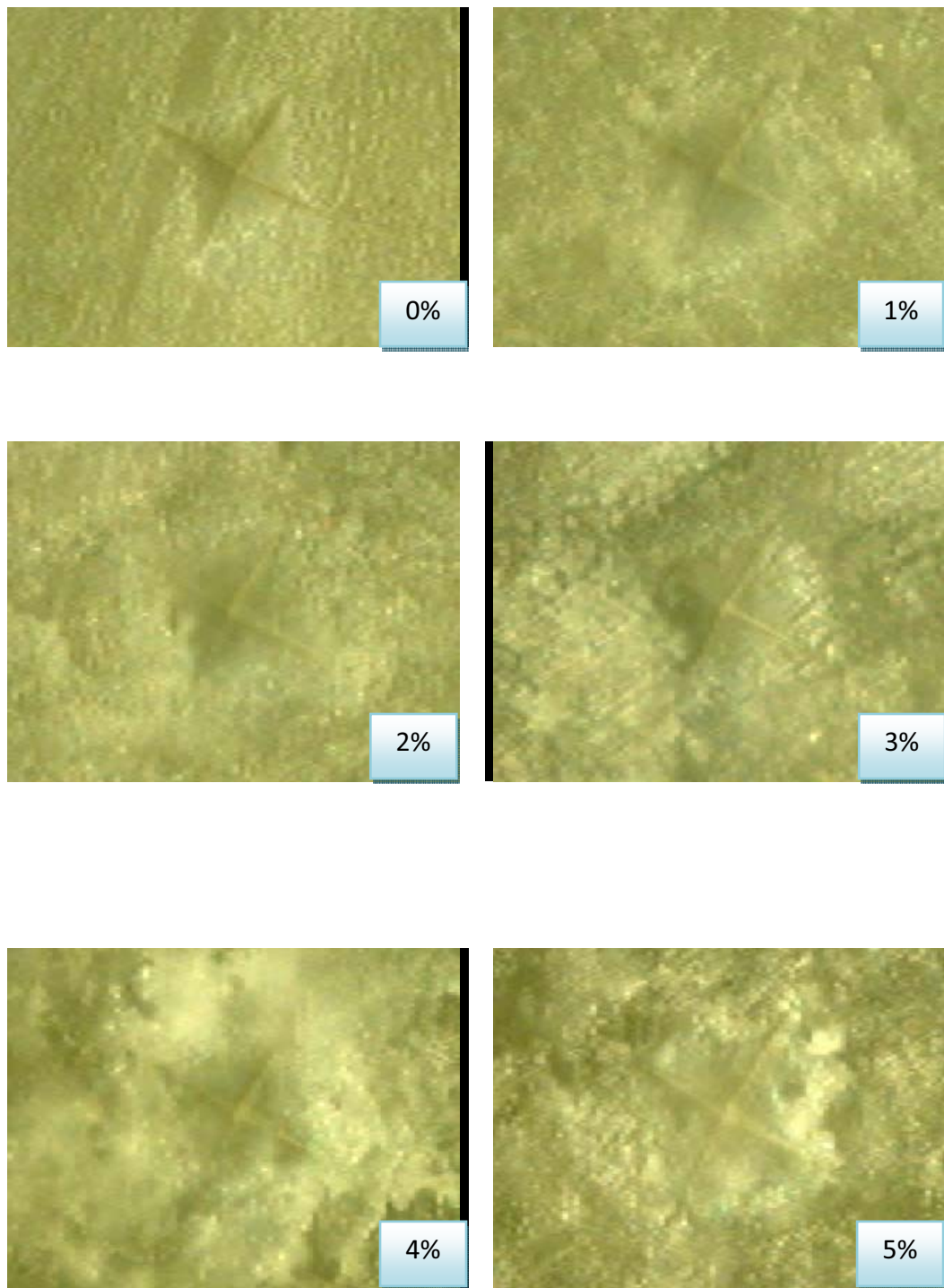
โดยการวิเคราะห์หาความแข็งจากเทคนิคการกดแบบวิกเกอร์นี้ในการทดสอบจะทดสอบโดยแรงกด 200 N เป็นเวลา 15 วินาที ซึ่งรอยกดที่ได้จะมีลักษณะเป็นกากบาทไขว้กัน เป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัสดังรูป 4.68-4.70



รูป 4.68 แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วเคลือบโซเดียมฟอสเฟตผ่านการเผาที่ 400 °C



รูป 4.69 แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้ว
แคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาผนึกที่ 500 °C

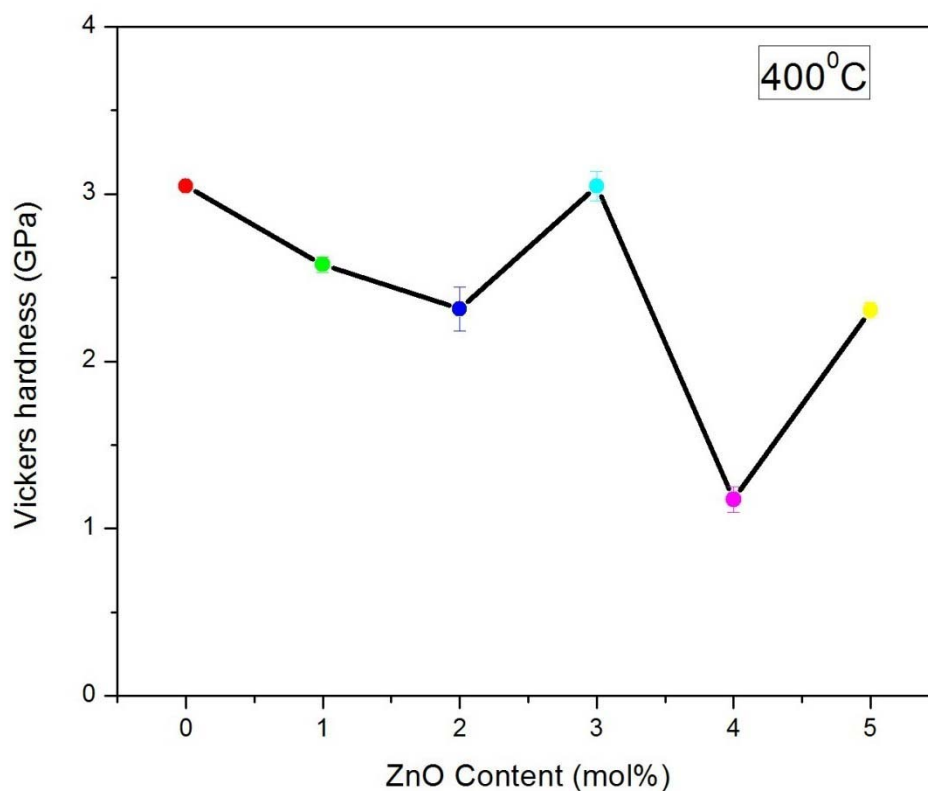


(จ)

(ฉ)

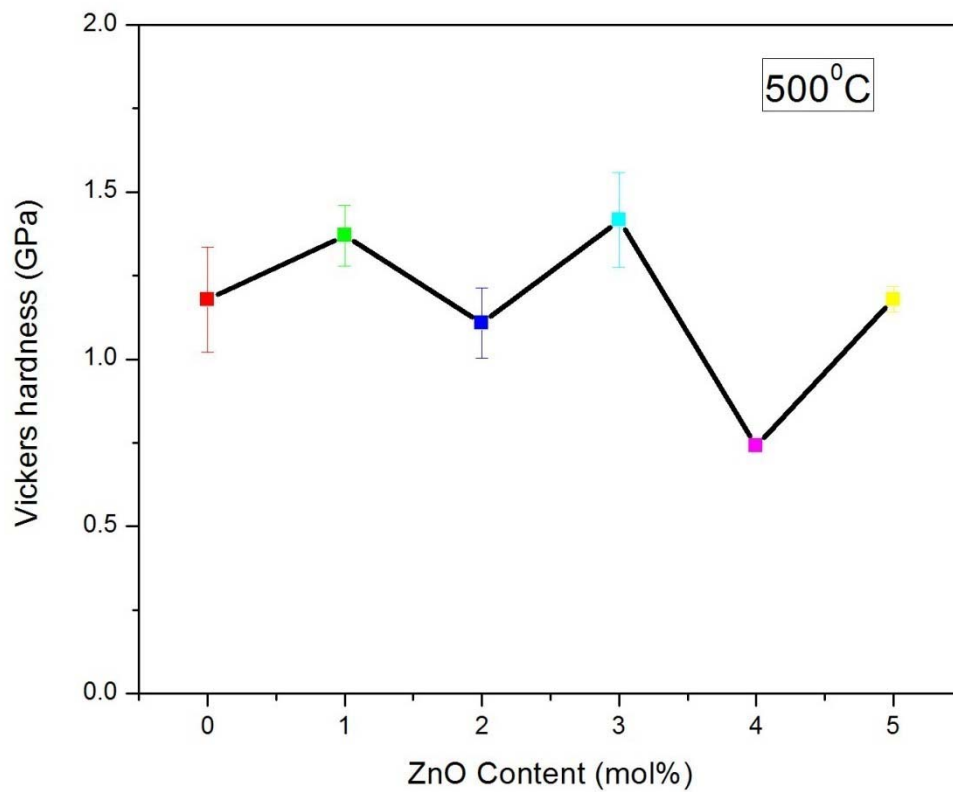
รูป 4.70 แสดงลักษณะของรอยกัดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาผืนที่ 600 °C

จากรูปได้เมื่อนำความยาวของรอยกดที่ไขว้กันมาคำนวณหาค่า Vickers hardness แล้วนำค่าที่ได้มาทำเป็นกราฟดังรูป 4.71-4.73



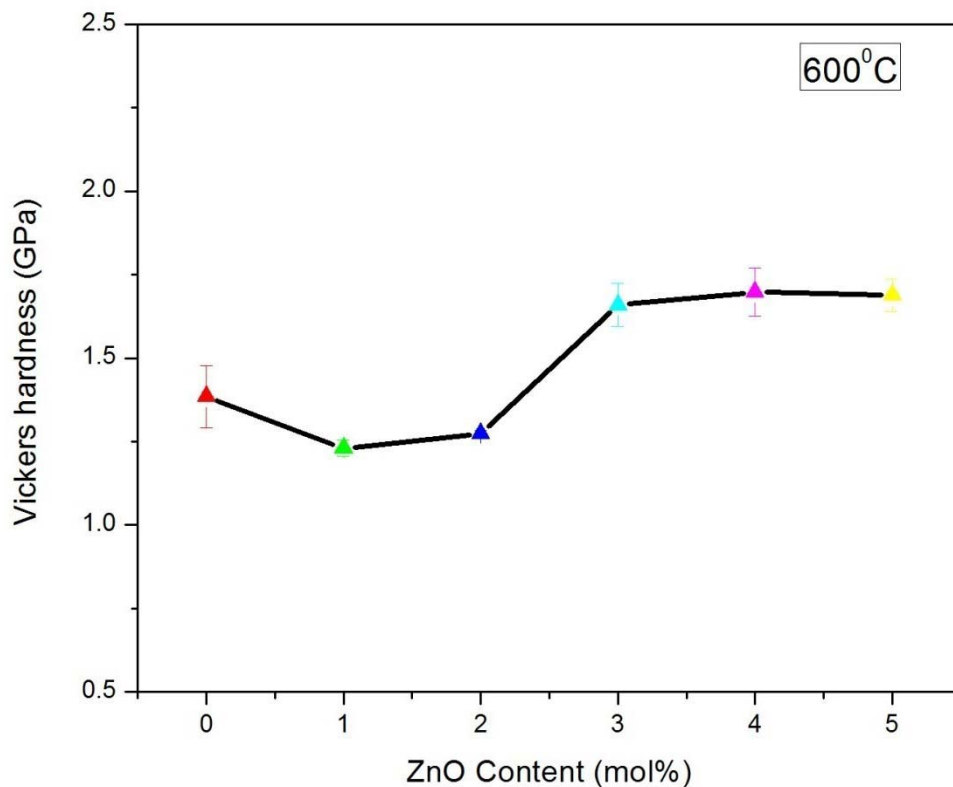
รูป 4.71 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C

จากกราฟจะเห็นได้ว่าค่าความแข็งที่ได้นั้นมีแนวโน้มที่จะลดลงทั้งนี้อาจจะเนื่องจากว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่ำเกินไปทำให้ซิงค์ออกไซด์ไม่สามารถสลายตัวเป็นซิงค์ไอออนและเข้าไปแทรกบริเวณขอบเกรนได้ ซึ่งจากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อไม่มีการเติมซิงค์ออกไซด์ลงไปจะทำให้มีค่าความแข็งสูงสุดอันเนื่องมาจากไม่มีผลกระทบทั้งในเรื่องอุณหภูมิและปริมาณซิงค์ออกไซด์



รูป 4.72 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ซึ่งผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 500 °C

จากกราฟจะเห็นได้ว่าค่าความแข็งของชิ้นงานมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นแต่มีค่าที่ต่ำกว่าในกรณีเผาที่ 400 °C และที่ 2 และ 4 เปอร์เซ็นต์พบว่าค่าความแข็งมีค่าลดลงทั้งนี้อาจจะเนื่องจากว่าเกิดรูพรุนภายในชิ้นงานมากจึงทำให้ค่าความแข็งของชิ้นงานลดลง

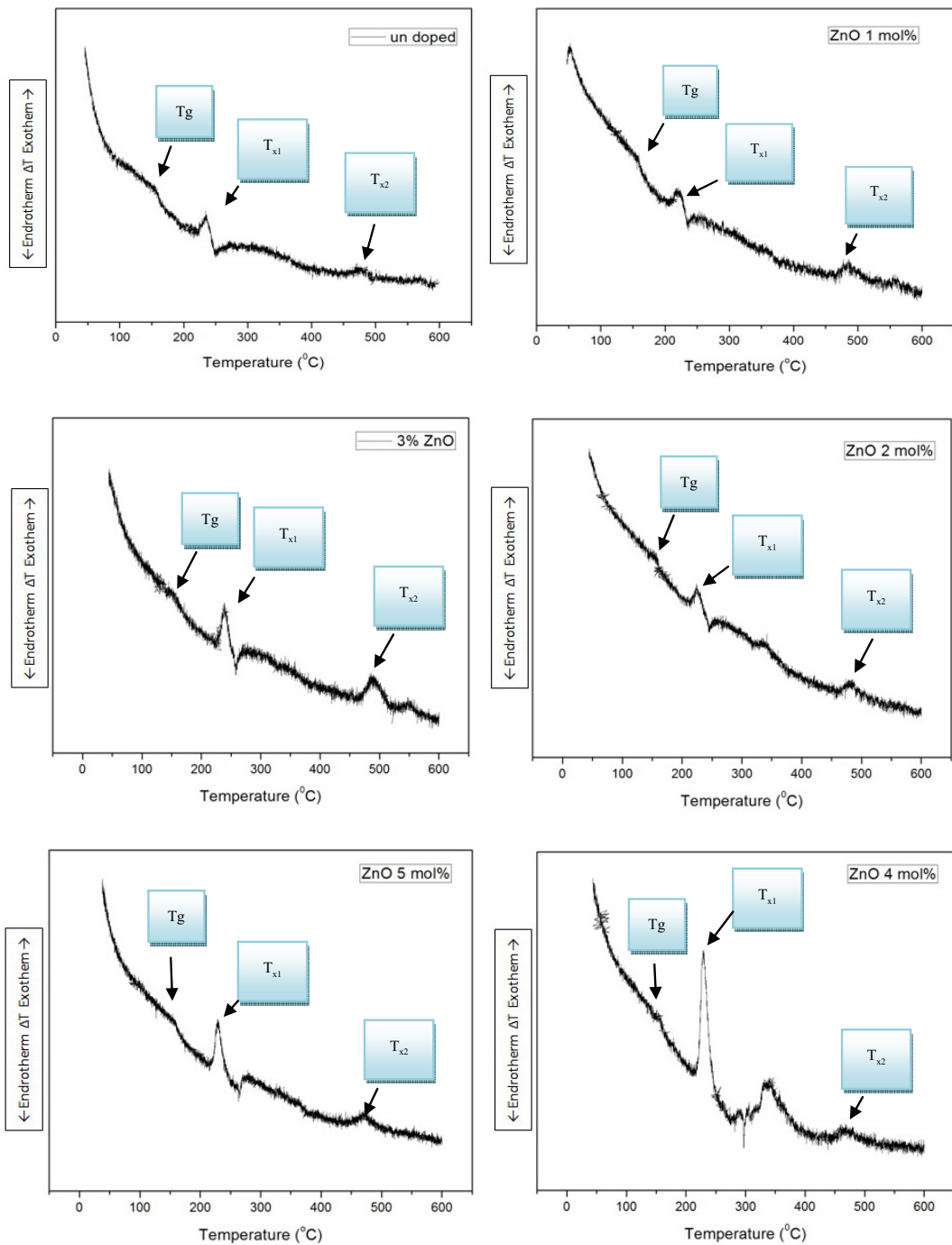


รูป 4.73 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ซึ่งผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C

จากกราฟจะเห็นได้ว่าค่าความแข็งมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นและมีค่าใกล้เคียงกับในกรณีที่เผาด้วยอุณหภูมิ 500 °C แต่ที่กรณีเติมซิงค์ออกไซด์ไป 5 เปอร์เซ็นต์ พบว่าค่าความแข็งจะเริ่มลดลงทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณของซิงค์ออกไซด์ที่เติมมีปริมาณมากเกินไป

เมื่อวิเคราะห์กราฟความแข็งของชิ้นงานทั้งสามกราฟจะเห็นได้ชัดเจนว่าซิงค์ออกไซด์ไม่ได้ช่วยให้ค่าความแข็งดีไปจากเดิมแต่ในทางกลับกันทำให้ค่าความแข็งลดลง และเนื่องจากว่าค่าความแข็งที่มีค่ามากที่สุดคือในกรณีไม่มีการเติมซิงค์ออกไซด์และเผาที่อุณหภูมิ 400 °C

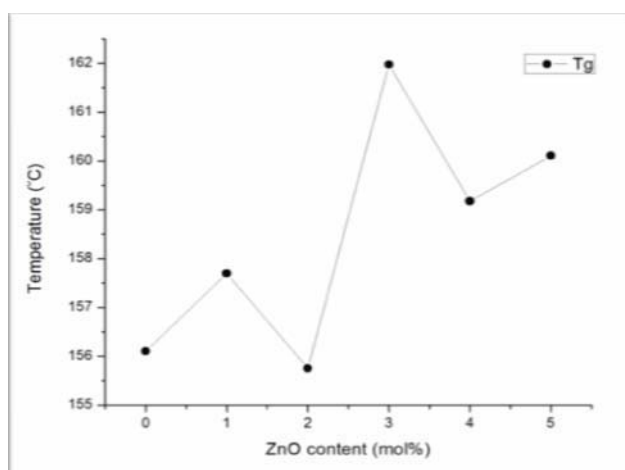
- การตรวจสอบด้วยเทคนิค DTA



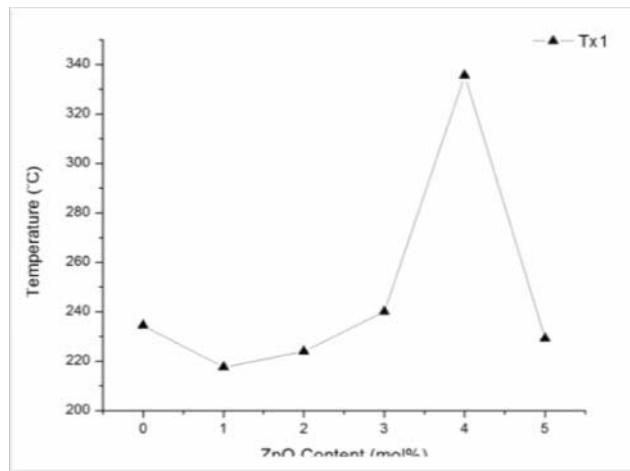
รูป 4.74 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชิ้นงานแก้วเคลือบเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือจางคือออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

จากรูปที่ 4.73 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของสารตั้งต้นกลายเป็นแก้ว หรือว่า T_g อาจอยู่ในช่วงของอุณหภูมิ $150 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งก็ถือได้ว่าเป็นช่วงที่อุณหภูมิต่ำอย่างมาก และจากกราฟยังเห็นได้ว่าอาจมีการเปลี่ยนเฟสในระบบอีกในช่วงของอุณหภูมิ $200 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $450 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่ในกราฟที่ระบบมีการเจือจางซิงค์ออกไซด์เข้าไปในปริมาณ $4\text{ mol}\%$ จะเห็นได้ว่ากราฟมีการคลายพลังงานที่สูงมากในอุณหภูมิในช่วง $200 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าระบบมีการเกิดการตกผลึกเกิดขึ้น

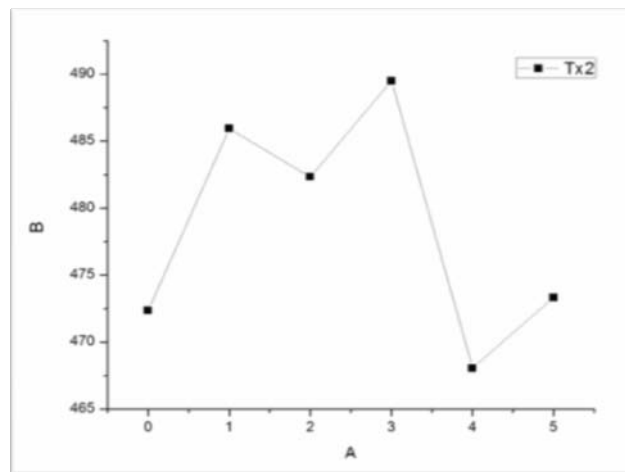
เมื่อนำค่า T_g , T_{x1} และ T_{x2} มาเทียบดูแนวโน้มของอุณหภูมิที่เกิด จะได้ดังกราฟ รูป 4.75 -4.77



รูป 4.75 กราฟแสดงค่า T_g เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต



รูป 4.76 กราฟแสดงค่า T_{x1} เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต



รูป 4.77 กราฟแสดงค่า T_{x2} เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต

จากกราฟทั้งสามจะเห็นได้ว่าการเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์ลงไปมากขึ้น ค่า T_g , T_{x1} และ T_{x2} มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น ยกเว้นในกรณีที่ 4 เปอร์เซนต์ซิงค์ออกไซด์ ทั้งนี้อาจจะเนื่องจากการตกผลึกเกิดขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมแก้วเซรามิกทางไฟฟ้าที่ประกอบด้วยผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกไรต์สารตะกั่วในระบบ $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2$ และ $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ด้วยวิธีการเตรียมแบบแก้วเซรามิก รวมถึงการประดิษฐ์แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบ $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า

- ระบบ $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2$

1. การหลอมแก้วฐานจากระบบ $(1-x)\text{LiNbO}_3\text{-xSiO}_2$ โดยที่ x มีค่าอยู่ระหว่าง 10 ถึง 60 ร้อยละโดยโมล พบว่าสามารถเตรียมแก้วที่มีความใสออกสีเหลืองได้ในสูตรที่มีร้อยละโดยโมลของ SiO_2 ในช่วง 20 ถึง 35 ส่วนแก้วที่มีปริมาณ SiO_2 เท่ากับร้อยละ 10 40 50 และ 60 จะมีสีขาวขุ่น
2. จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกระบวนวิธีทางจุลทรรศน์ศาสตร์พบว่าการเกิดนิวคลีเอชันของเฟส LiNbO_3 ที่มีขนาดเล็กมากๆ โดยมีขนาดอยู่ในช่วง 80 ถึง 150 นาโนเมตร และยังพบการเกิดการแยกตัวของเฟสแก้ว เมื่อมีปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ในปริมาณสูงตั้งแต่ 40 ร้อยละโดยโมลเป็นต้นไป
3. ผลของการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบอนุพันธ์ พบว่าสามารถกราฟที่ได้มาหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึก ซึ่งมีอุณหภูมิการตกผลึกที่น่าสนใจอยู่สองช่วงคือ 650 ถึง 700 และ 970 ถึง 990 แล้วจึงสามารถทำแผนการทำให้เกิดผลึก ด้วยกระบวนทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อไป

4. หลังจากการทำให้แก้วตกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ จนกลายเป็นแก้วเซรามิกแล้ว พบว่าผลึกที่ได้เป็นเฟส LiNbO_3 ด้วยการวิเคราะห์แบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ นอกจากนี้ยังสามารถผลิตแก้วเซรามิกที่มีการตกผลึกของเฟส LiNbO_3 ที่มีขนาดอยู่ในช่วงนาโนเมตร และยังคงความใสอยู่ได้ จากแก้วที่มีปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ 25 ร้อยละโดยโมล

- ระบบ $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$

1. แก้วหลอมในระบบโซเดียมโพแทสเซียมซิลิเกต ที่มีปริมาณซิลิกาน้อย ๆ (10, 20, 25, 30 และ 40 mol%) มีความเป็น amorphous ส่วนแก้วที่มีปริมาณซิลิกาสูง (50, 60 และ 70 mol%) มีการตกผลึกเกิดขึ้น ผลึกที่ได้เป็นเฟสของ $\text{K}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ PDF file 701148 และเฟสของ $\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$ PDF file 871856 ปั่นกันอยู่
2. ความหนาแน่นของแก้วหลอมในระบบแปรผกผันกับปริมาณของซิลิกา
3. อุณหภูมิการตกผลึกปรากฏอยู่ 3 ช่วง และมีค่าแปรผันตามปริมาณของซิลิกา
4. โครงสร้างจุลภาคของแก้วหลอมไม่ปรากฏนิวคลีเอชันในระดับไมโคร ถึงนาโนเมตร
5. ความโปร่งแสงของแก้วเซรามิกแปรผกผันตามอุณหภูมิการ heat treatment
6. ความหนาแน่นของแก้วเซรามิกแปรผันตามอุณหภูมิ heat treatment
7. อุณหภูมิ heat treatment 575 ถึง 650 องศาเซลเซียส ปรากฏเฟส $\text{K}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ PDF file 701148 , อุณหภูมิ heat treatment 700 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส ปรากฏเฟสของ $\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$ PDF file 871856
8. ขนาดของเฟสผลึกแปรผันตามอุณหภูมิ heat treatment
9. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วสูตร A1-A5 มีค่าสูงสุดอยู่ที่ 1000 , 1000, 1000, 800 และ 1,000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
10. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นกับเฟสที่ปรากฏ

11. ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงสุดของแก้วเซรามิกสูตร A1-A5 อยู่ที่ อุณหภูมิ heat treatment 1000, 800, 1000, 800 และ 600 องศาเซลเซียส และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 600, 600, 700 ,700 ,800 องศาเซลเซียส โดยสรุป ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าอยู่ในช่วง 0-0.05

5.1.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ

- แก้วชีวภาพในระบบ $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$

1. ในการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ไม่สามารถเตรียมได้ในอัตราส่วนเหมือนกับสูตร hydroxyapatite ได้ คือในอัตราส่วน Ca/P เป็น 10/6 โดยใช้อุณหภูมิในการหลอม 1000°C และ 1200°C ได้ เนื่องจากว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมซึ่งตามความเป็นจริงแล้วต้องใช้อุณหภูมิที่สูงมาก
2. ผลจากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของแก้วชีวภาพข้างต้นโดยการเพิ่มปริมาณของ Na_2O โดยใช้การหลอมที่ 1300°C ไม่สามารถทำการหลอมได้เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะของสสารมีอุณหภูมิที่สูง

- แก้วชีวภาพในระบบ $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

1. ในการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ สามารถเตรียมที่อัตราส่วนของ Na/P เท่ากับ 25:45 โดยใช้อุณหภูมิในการหลอม 1000°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงซึ่งหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมินาได้
2. แก้วชีวภาพในระบบ $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ จะไม่เกิดเป็นผลึกแต่เมื่อผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์จะทำให้มีผลึกเกิดขึ้น โดยที่ 400°C จะเกิดผลึกของเฟส $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่ 500°C จะเกิดผลึกของเฟส NaPO_3 และที่ 600°C จะเกิดผลึกของเฟส $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$
3. ในการศึกษาแก้วชีวภาพในระบบนี้ไม่พบเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์

4. แก้วชีวภาพในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดคือแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์ โดยผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 400°C ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.01 g/cm^3
5. แก้วชีวภาพในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ไม่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ซึ่งเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 400°C จะให้ค่าความแข็งแรงแบบวิกเกอร์สูงสุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.048 GPa
6. จากการวิเคราะห์เชิงความร้อนช่วงอุณหภูมิในการเกิดแก้วอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิ $150\text{-}200^{\circ}\text{C}$

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า

1. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิกในระบบ $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2$ และทางแสงเชิงไฟฟ้าสำหรับแก้วเซรามิกที่มีความใสเพื่อให้ได้ข้อมูลในการนำไปพัฒนาสมบัติของแก้วเซรามิกต่อไป
2. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการเติมไอออนหรือสารประกอบบางตัวลงไปในองค์ประกอบหลักของแก้ว เช่น สารในกลุ่ม Li K หรือ Nb เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมซึ่งจะมีผลทำให้สมบัติทางไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชนิดนี้ต่อไป
3. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนขององค์ประกอบหลักของแก้ว คือ ทำการเพิ่มปริมาณของ B_2O_3 ขึ้นเล็กน้อย เพื่อให้แก้วมีความเสถียรมากขึ้น ซึ่งจะช่วยลดการเกิดการตกผลึกขณะทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วได้
4. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก โดยศึกษาถึงผลของการเปลี่ยนแปลงของค่าสนามไฟฟ้าที่ให้ หรือ อุณหภูมิที่ใช้ในการสร้างขั้วต่อค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก เพื่อให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด

5.2.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ

1. ในงานวิจัยชิ้นนี้ในการวัดหาค่าความแข็งของชิ้นงานควรที่จะวัดให้ละเอียดและใช้การ
สุมแบบหลายๆจุด
2. ในงานวิจัยชิ้นนี้ควรมีการศึกษาการใช้เวลาในการเผาผนึกที่เวลา 4 ชั่วโมงด้วย
3. ในงานวิจัยชิ้นนี้ควรมีการวิเคราะห์ดูลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค
4. ในงานวิจัยชิ้นนี้ควรมีการวัดในเรื่องสมบัติทางแสงและไฟฟ้าเข้าไปด้วย
5. ควรมีการทดสอบสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพของวัสดุที่เตรียมได้ด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Stookey S D. *Ind. Eng. Chem.*, 1959; **51**: (7) 805.
2. McMillan, P.W., 1979, *Glass-Ceramics*, Academic Press, London, U.K., 285 pp.
3. ภาควงุมิ จารุมิ, “การพัฒนสมบัตืเพืยโซอ์ล็กทริกของโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตเซรามิกไร้สารตะกั่ว”, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณัฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม้, 2550
4. Hartling,G.H., “Ferroelectric Ceramics: History and Technology” ,J. A. Ceram .Soc., 82 , 1999, pp. 797-818 .
5. G.A. Smolenskii , V.A. Isupov , A.I. Agranovskaya and N.N. Krainik., *Sov. Phys. Solid state* , 2 , 2651 1961.
6. Moulson, A. J. and Herbert, J.M., *Electroceramics; Material, Properties and application* 2nd ed. John Willy & Sons, West Sussex, 2003.
7. C. Jullian., “Investigation of Polarization Switching Over Broad Time and Field Domain in Various Ferroelectrics”, Master’s Thesis. Science in Materials Science and Engineering, University of Compiègne, 2003.
8. I. R. Henderson., *Piezoelectric Ceramics: Principle and Applications*, USA; APC international, Ltd, 2002.
9. สุมิตรา พงษ์ศิริ, “การใช้กระดูกเทียมในงานศัลยกรรมช่องปาก”, คณะทันตแพทยศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม้, เชียงใหม้, 2543, หน้า 48-79
10. I. Sopyan, M. Mel, S. Ramesh, and K.A. Khalid, “Porous hydroxyapatite for artificial bone applications”, *Science and Technology of Advanced Materials* 8 (2007) 116-123.
11. Beall G H et al. *Umschan Verag.* 1972; **72**: (14) 468.
12. Min H A, Ming L K, Peng F, Liang W G and Hua S. *Thermochimica Acta.* 2004; **413**: 53-55.

13. Thwin M O, Kastenbein E L, Smoke E J and DiVita S. *American Ceramic Society Bulletin*. 1960; **39**: 197.
14. Anderson R C and Friedberg A L. *Symposium on Nucleation and Crystallisation in Glasses and Melts*. 1962; 29.
15. Allen R E and Herczog A. US patent. 1963; Service Number 3,114,066.
16. Laton M M and Herzog A. *Glass Technology*. 1967; **10**: (2) 50.
17. Komatsu T, Shioya K and Matusita K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991; **135**: 105.
18. Arujo E B, Paiva J A C and Sombra A S B. *J. Phys. Condens. Mat.* 1995; **7**: 9723.
19. Singh K and Rokde S. *J. Power Sources*. 1984; **13**: 151.
20. Singh K, Gandhi P R and Chaudhari B M. *Solid State Ionics* 1988; **28-30**: 752.
21. Varma K B R Shankar M V and Subbanna G N. *Mater. Res. Bull.* 1996; **31**: (5) 475.
22. Riebling E G. *Mat. Res. Bull.* 1975; **10**: 23.
23. Hasegawa H, Shimada M, Kanamaru F and Koizumi M. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1977; **50**: (2) 529.
24. Rulmont A and Tarte P. *J. of Solid State Chem.* 1988; **75**: 244.
25. Pernice P, Aronne A, Sigaev V N, Sarkisov P D, Molev V I and Stefanovich S Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999; **82**: 3447.
26. Sigaev V N, Sarkisov P D, Stefanovich S Y, Pernice P and Aronne A. *Ferroelectrics* 1999; **233**: (3-4) 165.
27. Pengpat K and Holland D. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003; **23**: 1599.
28. Pengpat K and Holland D. *Phys. Chem. Glasses* 2004; **45**: 79.
29. L. L. Hench, "Bioceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** [7], 1705-1728.
30. Innvista, "Major elements in the human body" [Online], Available: <http://www.innvista.com/health/anatomy/elements.htm> [2007, June 25].

31. E. Uthman, "Elemental composition of the human body" [Online], Available: http://web2.airmail.net/uthman/elements_of_body.html [2007, June 25].
32. J. C. Knowles, "Phosphate based glasses for biomedical applications", *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2395-2401.
33. I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen and J. C. Knowles, "Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based P_2O_5 -CaO- Na_2O glass system", *Biomaterials*, 2004, **25**, 491-499.
34. I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen and J. C. Knowles, "Phosphate glasses for tissue engineering: Part 2. Processing and characterisation of a ternary-based P_2O_5 -CaO- Na_2O glass fibre system", *Biomaterials*, 2004, **25**, 501-507.
35. I. Ahmed, M. P. Lewis, S. N. Nazhat and J. C. Knowles, "Quantification of anion and cation release from a range of ternary phosphate-based glasses with fixed 45 mol% P_2O_5 ", *J. Biomater. Appl.*, 2005, **20**, 65-80.
36. D. Carta, J. C. Knowles, M. E. Smith and R. J. Newport, "Synthesis and structure characterization of P_2O_5 -CaO- Na_2O sol-gel materials", *J. Non-Cryst. Solids.*, 2007, **353**, 1141-1149.
37. D. Carta, D. M. Pickup, J. C. Knowles, I. Ahmed, M. E. Smith and R. J. Newport, "A structural study of sol-gel and melt-quenched phosphate-based glasses", *J. Non-Cryst. Solids.*, 2007, **353**, 1759-1765.
38. K. Franks, I. Abrahams, G. Georgiou and J. C. Knowles, "Investigation of thermal parameters and crystallization in a ternary CaO- Na_2O - P_2O_5 -based glass system", *Biomaterials*, 2001, **22**, 497-501.
39. M. Uo, M. Mizuno, Y. Kuboki, A. Makishima and F. Watari, "Properties and cytotoxicity of water soluble Na_2O -CaO- P_2O_5 glasses", *Biomaterials*, 1998, **19**, 2277-2284.

Output จากโครงการวิจัย

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

ฐานข้อมูล ISI

1. Yongsiri P., Eitssayeam S., Intatha U., Rujijanagul G., Sirisoonthorn S., Tunkasiri T, **Pengpat K.***, Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-SiO_2-Al_2O_3$ Glass System, *Ferroelectrics* 2011. (*impact factor: 0.447*) ; In press
(ภาคผนวกที่ 1: **Accepted Manuscript**)
2. Pisitpipathsin N., Kantha P., Intatha U., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Holland D. and **Pengpat K. ***, The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate $((Pb_3Bi_2(GeO_4)_3)$, *Ferroelectrics* 2011. (*impact factor: 0.447*) ; In press
(ภาคผนวกที่ 2: **Accepted Manuscript**)
3. Kantha P., Pisitpipathsin N., Leenakul W., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Tunkasiri T. and **Pengpat K.***, Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing, *Ferroelectrics* 2011. (*impact factor: 0.447*) ; In press
(ภาคผนวกที่ 3: **Accepted Manuscript**)
4. Intatha U., Eitssayeam S., **Pengpat K.**, Rujijanagul G. and Tunkasiri T., The structural and electrical properties of $(1-x)BaTiO_3-xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics; *Ferroelectrics* 2011. (*impact factor: 0.447*) ; In press
(ภาคผนวกที่ 4: **Accepted Manuscript**)
5. Pisitpipathsin N., **Pengpat K. ***, Kantha P., Leenakul W., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Tunkasiri T., Dielectric properties of lead-free solid solution of $Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3$ and $BaTiO_3$, *Phase Transitions*, 83 (10-11) 2010, 875-883. (*impact factor: 0.935*) ; Published
(ภาคผนวกที่ 5: **Reprint**)

6. Tawichai N., Eitssayeam S., **Pengpat K.**, Rujijanagul G. and Tunkasiri T., Phase transition behavior in $(1 - X)\text{PZT-xBiAlO}_3$ ceramics, Phase Transitions, 83 (10-11) 2010, 994-1000 (*impact factor: 0.935*) ; Published
(ภาคผนวกที่ 6: Reprint)
7. Kruea-in C., Eitssayeam S., **Pengpat K.**, Rujijanagul G. and Tunkasiri T., Effects of vibro-milling on relaxor ferroelectric behavior and phase transition of lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ ceramics, Phase Transitions, 83 (10-11) 2010, 942-949 (*impact factor: 0.935*) ; Published
(ภาคผนวกที่ 7: Reprint)
8. Jarupoom P., **Pengpat K.** and Rujijanagul G., Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ by B_2O_3 addition, Current Applied Physics, 10 (2010) 557-560. (*impact factor: 1.586*); Published
(ภาคผนวกที่ 8: Reprint)
9. Tawichai N., Intatha U., Eitssayeam S., **Pengpat K.**, Rujijanagul G. and Tunkasiri T., Influence of B_2O_3 on electrical properties and phase transition of lead-free $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics, Phase Transitions, 83 (1) 2010, 55-63 (*impact factor: 0.935*) ; Published
(ภาคผนวกที่ 9: Reprint)
10. Ruksudjarit A., **Pengpat K.**, Rujijanagul G. and Tunkasiri T., Processing and Properties of Nanoporous Hydroxyapatite Ceramics, Materials and Design, 31 (2010) 1658-1660. (*impact factor: 1.518*) ; Published
(ภาคผนวกที่ 10: Reprint)
11. Eitssayeam S., Intatha U., **Pengpat K.**, Rujijanagul G., MacKenzie K.J.D., and Tunkasiri T., Effect of the solid-state synthesis parameters on the physical and electronic properties of perovskite-type $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$ ceramics. Current Applied Physics, 2009. 9(5): p. 993-996. (*impact factor: 1.586*) ; Published
(ภาคผนวกที่ 11: Reprint)

12. Kantha P, **Pengpat K**, Jarupoom P, Intatha U, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Phase formation and electrical properties of BNLT-BZT lead-free piezoelectric ceramic system. Curr. Appl. Phys. 2009; **9(2)**:460-6. (*Impact Factor* = 1.586) ; Published
(ภาคผนวกที่ 12: Reprint)
13. Potong R, Rianyoi R, Jarupoom P, **Pengpat K**, Chaipanich A. Effect of particle size on the dielectric properties of sodium potassium niobate - portland cement composites. Ferroelectrics, Letters Section 2009;**36(3-4)**;76-81 (*Impact Factor* = 0.733); Published
(ภาคผนวกที่ 13: Reprint)
14. Prapitpongwanich P, Harizanova R, **Pengpat K**, Rüssel C. Nanocrystallization of ferroelectric lithium niobate in LiNbO₃-SiO₂ glasses. Mater. Lett. 2009; **63(12)**:1027-9. (*Impact Factor* = 1.940) ; Published
(ภาคผนวกที่ 14: Reprint)
15. Prapitpongwanich P, **Pengpat K**, Russel C. Phase separation and crystallization in LiNbO₃/SiO₂ glasses. Mater. Chem. Phys. 2009; **113(2-3)**:913-8. (*Impact Factor* = 2.015) ; Published
(ภาคผนวกที่ 15: Reprint)
16. Eitssayeam S, Intatha U, **Pengpat K**, Rujijanagul G, Thavornytikarn P, Tunkasiri T. Ferroelectric and Pyroelectric Properties of 0.8PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃-0.2BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ Ceramics. Ferroelectrics, 2008; **376**:116–121. (*Impact Factor* = 0.447) ; Published
(ภาคผนวกที่ 16: Reprint)
17. Jarupoom P., **Pengpat K.**, Pisitpipathsin N., Eitssayeam S., Intatha U., Rujijanagul G., and Tunkasiri T., “Development of electrical properties in lead-free bismuth sodium lanthanum titanate–barium titanate ceramic near the morphotropic phase boundary”, Current Applied Physics, 8 (2008) 253–257. (*impact factor*: 1.586) ; Published
(ภาคผนวกที่ 17: Reprint)

18. Jarupoom P, **Pengpat K***, Eitssayeam S, Intatha U, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Structures and properties of lead-free NKN piezoelectric ceramics. *Ferroelectrics, Letters Section* 2008; **35(5-6)**:119-27. (*Impact Factor* = 0.733) ; Published
(ภาคผนวกที่ 18: Reprint)
19. Ruksudjarit A, **Pengpat K***, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone. *Curr. Appl. Phys.* 2008; **8(3-4)**:270-2. (*Impact Factor* = 1.586) ; Published
(ภาคผนวกที่ 19: Reprint)
20. Sutjarittangtham K, Eitssayeam S, **Pengpat K**, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Satittada G, Intatha U. Structural and piezoelectric properties of (1 - x)PZT-xBFN (x = 0.1 - 0.2) solid solution. *International Journal of Modern Physics B* 2008; **22(25-26)**:4724-9. (*Impact Factor* = 0.408) ; Published
(ภาคผนวกที่ 20: Reprint)
21. Pisitpipathsin N, **Pengpat K***, Eitssayeam S, Tunkasiri T, Sirisoonthorn S, Budchan S, Intatha U, Tunkasiri T. Low sintering temperature of lead magnesium niobate-lead titanate (0.9PMN-0.1PT) by adding oxide additives. *International Journal of Modern Physics B* 2008; **22(25-26)**:4749-57. (*Impact Factor* = 0.408) ;Published
(ภาคผนวกที่ 21: Reprint)
22. **Pengpat K***, Jarupoom P, Kantha P, Eitssayeam S, Intatha U, Rujijanagul G. Phase formation and electrical properties of lead-free bismuth sodium titanate-potassium niobate ceramics. *Curr. Appl. Phys.* 2008; **8(3-4)**:241-5. (*Impact Factor* = 1.586) ; Published
(ภาคผนวกที่ 22: Reprint)

ฐานข้อมูล SCOPUS

23. Tawichai N., Eitssayeam S., Intatha U., **Pengpat K.**, Rujijanagul G., Properties of barium stannate titanate with boron oxide addition. *Key Engineering Materials* 2010; 421-422, : 239-242 ; Published
(ภาคผนวกที่ 23: Reprint)

24. Booppha B, Eitssayeam S, **Pengpat K**, Chantawannakul P. Development of bioactive ceramics to control mite and microbial diseases in bee farms. Advanced Materials Research 2010; **93-4**:553-557. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 24: Reprint)
25. Rachtanapun P., Eitssayeam S., Pengpat K., Study of carboxymethyl cellulose from papaya peels as binder in ceramics . Advanced Materials Research 2010; **93-94**:17-21. (*Impact Factor* = 0.2334)
(ภาคผนวกที่ 25: Reprint)
26. Sutjarittangtham K., Tawichai N., Intatha U., Eitssayeam S., Pengpat K. and Rujijanagul G., Electrical Properties and Phase Transition Behaviors of Sn Doped 0.45PZT- 0.55PNN Ceramics, AIP Conference Proceeding 1151:174-176, 2009; Published
(ภาคผนวกที่ 26: Reprint)
27. Tawichai N., Pengpat K., Rujijanagul G., Characterization of lead-free B₂O₃ doped barium stannate titanate ceramics, AIP Conference Proceeding 1151:162-165, 2009; Published
(ภาคผนวกที่ 27: Reprint)
28. Jarupoom P., **Pengpat K.**, Eitssayeam S., Rujijanagul G., Phase transition and dielectric properties of B₂O₃ doped BZT ceramics, AIP Conference Proceeding 1151:25-27, 2009; Published
(ภาคผนวกที่ 28: Reprint)
29. Kantha P., **Pengpat K.**, Rujijanagul G., Tunkasiri T., Eitssayeam S., Intatha U., Sirisoonthorn S., Effect of heat treatment conditions on properties of lead- free Bi₂GeO₅ ferroelectric glass ceramics, AIP Conference Proceeding 1151:166-168, 2009; Published
(ภาคผนวกที่ 29: Reprint)
30. Intatha U., Eitssayeam S., **Pengpat K.**, Rujijanagul G., Tunkasiri T., Phase evolutions and electrical properties in BaTiO₃-BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ ceramics, AIP Conference Proceeding 1151:28-31, 2009 ; Published
(ภาคผนวกที่ 30: Reprint)

31. Prapitpongwanich P., Pengpat K., Tunkasiri T., Niyompan A., Tipakontitikul R., Sirisoonthorn S.,_Fabrication of glass-ceramics containing nano-sized lithium niobate crystals, AIP Conference Proceeding 1151:169-173 , 2009 ; Published
(ภาคผนวกที่ 31: Reprint)
32. Kantha P, Sirisoonthorn S, **Pengpat K.** The effect of processing parameters on properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:437-40. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 32: Reprint)
33. Munpakdee A, **Pengpat K**, Tunkasiri T, Holland D. Ferroelectric glass-ceramics from the $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ system. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:473-6. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 33: Reprint)
34. Raengthon N, **Pengpat K**, Tunkasiri T. Electrical properties and microstructures of $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ glasses. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:705-8. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 34: Reprint)
35. Niyompan A, Srisurat K, Tipakonhtitikul R, **Pengpat K**, Tunkasiri T. Sintering behavior of the β -alumina solid electrolyte for battery applications. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:793-6. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 35: Reprint)
36. Intatha U, Sathitada K, Eitssayeam S, **Pengpat K**, Rujijanagul G, Thavornyuttakarn P. Effects of potassium fluoride salt additive on the sintering temperature and dielectric properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:885-8. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 36: Reprint)
37. Jarupoom P., Rujijanagul G., **Pengpat K.** and Tunkasiri T., Preparation and Properties of B_2O_3 -Doped $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ Ceramics, Advanced Materials Research, 55-57 (2008) 149-152. (*impact factor*: 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 37: Reprint)

38. **Pengpat K***. Fabrication of ferroelectric bismuth titanate glass-ceramic by incorporation method. *Advanced Materials Research* 2008; **55-57**:461-4. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 38: Reprint)
39. Thongsaeng S, Niyompan A, Tipakontitikul R, **Pengpat K**. Formation of NaNbO_3 crystals in dielectric glass and glass-ceramics of a $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Advanced Materials Research* 2008;**55-57**:229-232. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 39: Reprint)
40. Intatha U, Eitssayeam S, **Pengpat K**, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Effect of ZrO_2 doping in physical properties of barium iron niobate ceramics. *Advanced Materials Research* 2008;**55-57**:889-92. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 40: Reprint)
41. Pisitpipathsin N, Koontasing W, Eitssayeam S, Intatha U, Rujijanagul G, **Pengpat K***, Tunkasiri T. Morphotropic phase boundary of lead-free piezoelectric ceramics from BNT-KN system. *Advanced Materials Research* 2008; **55-57**:225-8. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 41: Reprint)
42. Prapitpongwanich P, Harizanova R, Rüssel C, **Pengpat K**. Transparent glass ceramics from $65\text{LiNbO}_3\text{-}35\text{SiO}_2$ glass composition. *Advanced Materials Research* 2008; **55-57**:313-6. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 42: Reprint)
43. Ruksudjarit A, **Pengpat K***, Rujijanagul G, Tunkasiri T. The fabrication of nanoporous hydroxyapatite ceramics. *Advanced Materials Research* 2008; **47-50(2)**:797-800. (*Impact Factor* = 0.2334) ; Published
(ภาคผนวกที่ 43: Reprint)
44. Prapitpongwanich P, **Pengpat K**, Singjai P. Synthesis of silicon carbide/aluminium tetroxycarbide nanofibres for reinforcement of glass matrix composites: *Journal of*

Materials Processing Technology 2008 ; **205 (1-3)**;168-172. (*Impact Factor* = 1.420)
 ; Published
 (ภาคผนวกที่ 44: Reprint)

*** Corresponding Author**

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ เป็นไปโดยอ้อมมากกว่าโดยตรง เนื่องจากงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ของสารในกลุ่มไรต์แก้วเพื่อนำไปเป็นชิ้นส่วนทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญในวงการอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังทำการพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากสารในกลุ่มที่ไม่มีซิลิกาอยู่ในองค์ประกอบ ซึ่งคาดว่าจะสามารถต่อยอดพัฒนาสารสองกลุ่มนี้ให้มีสมบัติทัดเทียมวัสดุที่มีอยู่แล้วในเชิงพาณิชย์ น่าจะสามารถผลิตวัสดุใช้เองได้ในประเทศ ซึ่งน่าจะเป็นการลดการนำเข้าวัสดุจากต่างประเทศได้อีกต่อหนึ่ง

- เชิงนโยบาย

ในอนาคตถ้าสามารถพัฒนาสมบัติของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่ไรต์แก้วให้มีสมบัติทัดเทียมกับสารในกลุ่มที่มีแก้วที่ยังใช้งานกันในปัจจุบัน น่าจะสามารถมีผลต่อการส่งเสริมนโยบายการงดใช้สารตะกั่วในโรงงานอุตสาหกรรมโดยเฉพาะทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ได้มากยิ่งขึ้น

- เชิงสาธารณะ

ได้มีการสร้างเครือข่ายความร่วมมือในการพัฒนาสารในกลุ่มไรต์แก้วที่มีสมบัติทางด้านไพโรอิเล็กทริก กับกลุ่มวิจัยระดับนานาชาติ อาทิที่ประเทศเยอรมันนี้ กับ Prof. Dr. Christian Rüssel สถาบัน Otto-Schott มหาวิทยาลัย Friedrich-Schiller และที่ประเทศสหรัฐอเมริกา กับ

Prof. Dr. Amar Bhalla มหาวิทยาลัย Texas at San Antonio และกับศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

- **เชิงวิชาการ**

งานวิจัยนี้มีส่วนในการพัฒนาการเรียนการสอนในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์เป็นอย่างมาก และได้ผลิตบัณฑิตที่มีความเชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านอิเล็กทรอนิกส์โพรรามิก เป็นจำนวน 8 คน มหาบัณฑิตอีก 2 คน และดุษฎีบัณฑิตอีก 1 คน ซึ่งการสนับสนุนจาก สกว. และ สกอ. มีส่วนช่วยเป็นอย่างมากในการทำงานวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

3. ผลงานอื่นๆ

สิทธิบัตร

เรื่องนาโนเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์และกระบวนการประดิษฐ์วัสดุดังกล่าว ยื่นขอจดวันที่ 12 พฤศจิกายน 2551 เลขที่คำขอ 0801006016

สิทธิพร บุญนิติย์ กอบบุฒิ รุจิจนากุล อนิรุทธิ์ รักสุจริต ทวี ตันขศิริ กมลพรรณ เพ็งพั๊ด

การเสนอผลงานในการประชุมสัมมนาระดับนานาชาติ

การเสนอผลงานในการประชุมสัมมนาระดับนานาชาติ

1. Prapitpongwanich, P., **Pengpat, K.**, Tunkasiri, T., Niyompan, A., Tipakontitikul, R., Sirisoonthorn, S. (2009). Fabrication of glass-ceramics containing nano-sized lithium niobate crystals, *AIP Conference Proceedings*, 1151, pp. 169-173.
2. Kantha, P., **Pengpat, K.**, Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Eitssayeam, S., Intatha, U., Sirisoonthorn, S. (2009). Effect of heat treatment conditions on properties of lead-

free Bi_2GeO_5 ferroelectric glass ceramics, *AIP Conference Proceedings*, 1151, pp. 166-168.

3. P. Jarupoom, **K. Pengpat**, S. Eitssayeam, and G. Rujijanagul, (2009). Phase transition and dielectric properties of B_2O_3 doped BZT ceramics, *AIP Conference Proceedings*, 1151, pp. 25-27.

เอกสารประกอบการสัมมนาระดับนานาชาติ

1. P.Kantha, **K. Pengpat**, W. Leenakul, N. Pisitpipathsin, G. Rujijanagul, J.Tontrakoon and S. Sirisoonthorn, Phase formation and electrical properties of lead-free Bi_2GeO_5 relaxor ferroelectric ceramics, XIX Czech-Polish seminar, Telč, Czech Republic, May 24-28, 2010.
2. P.Kantha, **K. Pengpat**, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U.Intatha, G. Rujijanagul, and T.Tunkasiri, Dielectric and ferroelectric properties of $\text{BaGe}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{O}_3$ ceramics, XIX Czech-Polish seminar, Telč, Czech Republic, May 24-28, 2010.
3. N. Pisitpipathsin, P.Kantha, W. Leenakul and **K. Pengpat**, Electrical properties and phase transition of lead free $\text{Bi}_{0.489}\text{Na}_{0.487}\text{La}_{0.017}\text{TiO}_3$ ceramics by BaTiO_3 addition, XIX Czech-Polish seminar, Telč, Czech Republic, May 24-28, 2010.
4. P. Yongsiri, **K. Pengpat**, S. Sirisoonthorn, Effect of Boron Oxide on Phase and Electrical properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ based ferroelectric Glass Ceramics, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010
5. P. Yongsiri, **K. Pengpat**, S. Sirisoonthorn, Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass system, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010

6. N. Pisitpipathsin, **K. Pengpat**, P. Kantha, Effect of BaTiO₃ on the Mechanical and electrical properties of Lead-Free Bi_{0.489}Na_{0.487}La_{0.017}TiO₃ Ceramics, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010
7. N. Pisitpipathsin, **K. Pengpat**, P. Kantha, D. Holland, The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical properties of Glass-ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ((Pb₃Bi₂(GeO₄)₃), RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010
8. P. Kantha, W. Leenakul and **K. Pengpat**, Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi₂GeO₅ Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010
9. P. Kantha, N. Pisitpipathsin and **K. Pengpat**, Electrical Characteristics OF BNLT-BZT Ceramics under Annealing Temperature Variation, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010
10. U. Inthata, H. Maimon, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri and G. Satittada, Phase evolution and dielectric properties of Barium zirconate titanate-Barium iron niobate ceramics, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010
11. U. Inthata, S. Eitssayeam, **K. Pengpat**, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri' Morphotropic phase boundary and Piezoelectric properties of (1-x) BaTiO₃-xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ ceramics, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010
12. S. Thonglem, **K. Pengpat**, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Phase formation in P₂O₅-CaO-Na₂O glass ceramics, 6th MSAT, August 26-27 2010.

13. T. Phatugthane, C. Kruea-In, **K. Pengpat**, G. Rujijanagul, Synthesis of Lead-free Solid Solution $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-(x)LiSbO}_3$ Nano Powder by Molten-salt Method, Nano Thailand 2010
14. K. Sutjarittangtham, N. Tawichai, U. Intatha, S. Eitssayeam, **K. Pengpat**, G. Rujijanagul¹ and T. Tunkasiri, Electrical Properties and Phase Transition Behaviors of Sn Doped 0.45PZT- 0.55PNN Ceramics, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, NewZealand.
15. N. Tawichai, **K. Pengpat** and G. Rujijanagul Characterization of Lead-Free B_2O_3 Doped Barium Stannate Titanate Ceramics, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, NewZealand.
16. P. Prapitpongwanich , **K. Pengpat**, T. Tunkasiri, A. Niyompan, R. Tipakontitikul and S. Sirisoonthorn, Fabrication of Glass-Ceramics Containing Nano-sized Lithium Niobate Crystals, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, New Zealand.
17. P.Kantha, **K. Pengpat**, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, S. Eitssayeam, U. Intatha and S. Sirisoonthorn, Effect of Heat Treatment Conditions on Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics, AMN4 – The Mac Diamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, NewZealand.
18. P. Jarupoom, **K. Pengpat**, S. Eitssayeam, and G. Rujijanagul, Phase transition and dielectric properties of B_2O_3 doped BZT ceramics, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, New Zealand.
19. U. Intatha,^a S. Eitssayeam, **K. Pengpat**, G. Rujijanagul^b and T. Tunkasiri, Phase evolutions and electrical properties in the binary system of $\text{BaTiO}_3\text{-BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

ceramics, AMN4 – The Mac Diamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, New Zealand.

20. A. Ruksudjarit, R. Muanghlua, **K. Pengpat**, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Characterization of hydroxyapatite thin film prepared by radio frequency sputtering technique, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, NewZealand.
21. A. Ruksudjarit, **K. Pengpat**, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, Processing of hydroxyapatite nanoceramics by conventional sintering, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, NewZealand.

ภาคผนวก 1

Accepted Manuscript

GFER #577990, VOL 416, ISS 01

Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-SiO_2-Al_2O_3$ Glass System

~~Ploypailin Yongsiri, Kamonpan Pengpat, and Somnuk Sirisoonthorn~~

QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

There are no Editor Queries for this paper.

TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-SiO_2-Al_2O_3$
Glass System

~~Ploypailin Yongsiri, Kamonpan Pengpat, and Somnuk Sirisoonthorn~~

Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - SiO_2 - Al_2O_3 Glass System

PLOYPAILIN YONGSIRI,¹ KAMONPAN PENGPAT,^{1,*}
AND SOMNUK SIRISOONTHORN²

¹Department of Physic Material, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand

²National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang,
Pathumthani 12120, Thailand

In this research, the fabrication of glass ceramics containing ferroelectric KNN crystals has been carried out in aluminosilicate glass system by using conventional mixed oxide technique in alumina crucible. Alumina was chosen to increase mechanical robust and the stability of KNN glass ceramic in ratio 0, 5, 10 and 15 mol%. The received glass ceramics were all transparent. The glasses were subjected to heat treatment processes at the temperature between 600 and 700°C in order to form the glass ceramics with desired crystal phases. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used for phase identification and microstructural studies, respectively. The bulk crystallization of $KAlSiO_2$ phase was observed in the glass ceramics with heat treatment temperatures from 600–675°C while KNN phase started to appear at higher temperature of 700°C. The glass ceramic containing 23.75 mol% SiO_2 possesses the optimum values of dielectric constant (ϵ_r): ~260 and low dielectric loss ($\tan\delta$): ~0.02 at 10 kHz in room temperature.

22 Introduction

Ferroelectric glass ceramics have long been studied as alternative ferroelectric materials for decades, because the combination of electric property of ferroelectric crystals and transparency of glass matrices. This combined property makes them useful in many applications especially electronic parts, such as electro—optical, microwave and pyroelectric devices. The varieties of ferroelectric crystals: for examples, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $(Sr, Ba)Nb_2O_6$, $LiNbO_3$, $KNbO_3$, $NaNbO_3$ and $BiGeO_5$ [1–11], were introduced to merge into many of glass systems. Among them, Nb_2O_5 based ferroelectric crystals are of particular interest, because of their good nonlinear photonic properties [11].

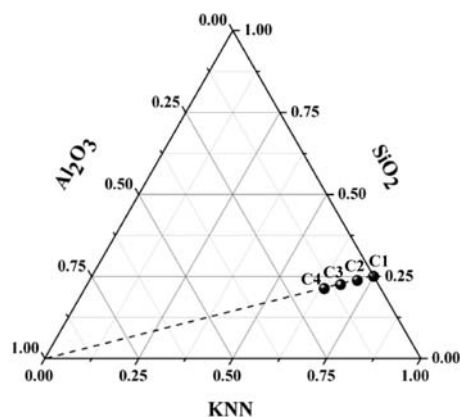
Potassium sodium niobate $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$: KNN solid solution has been recently subjected to intensive investigation as a promising lead-free ferroelectric [12]. Because of the increased environmental awareness, lead-free materials have become the most attractive material for electrical utilities, which promises environmental friendly products. This brought out the original idea of combining the KNN crystals in some selected glass systems.

Received June 20, 2010; in final form July 13, 2010.

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

2/[2]

P. Yongsiri et al.



	KNN (mol%)	SiO ₂ (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)
C1	75	25	0
C2	71.25	23.75	5
C3	67.5	22.5	10
C4	63.75	21.25	15

Figure 1. Ternary diagram showing 4 glasses from KNN-SiO₂-Al₂O₃ system and the table of chemical compositions.

37 In this research, the fabrication of glass ceramics containing ferroelectric KNN crystals
 38 has been carried out in aluminosilicate glass system by using glass ceramic method in alu-
 39 mina crucible. Alumina ratio of 0, 5, 10 and 15 mol% were added in to the (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-
 40 SiO₂-Al₂O₃ system. Heat treatment process was used for controlled crystallization in tem-
 41 perature range of 600–700°C for 4 h. The crystallization in the resulting glass ceramics
 42 was studied by XRD and SEM. Dielectric property of the glass ceramics was studied and
 43 reported.

44

45 Experimental Procedure

46 KNN based glass ceramics were prepared by conventional melt quenching technique. The
 47 oxide powders of K₂CO₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅, SiO₂ and Al₂O₃ were mixed according to
 48 the glass formula as shown in Fig. 1 in an alumina crucible. Then, the prepared mixtures
 49 were melted in an electric furnace at 1300°C for 1 h with heating rate of 10°C min⁻¹.
 50 The melts were then quenched between the stainless steel plates at room temperature.
 51 The resulting glasses were subjected to the heat treatment schedule between 600–700°C
 52 for crystallization. Density values of the prepared glass and glass ceramic samples were
 53 measured using Archimedes' method. The X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron
 54 Microscopy (SEM) techniques were used to investigate the phase formation and to observe
 55 the microstructure of the glass ceramic samples, respectively. Two parallel surfaces of
 56 the glass ceramics were polished and coated with silver paste as electrodes for electrical
 57 contact. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of glass
 58 ceramics were measured at various frequencies from 10 to 1 MHz using an LCZ meter
 59 (HP4276 A).

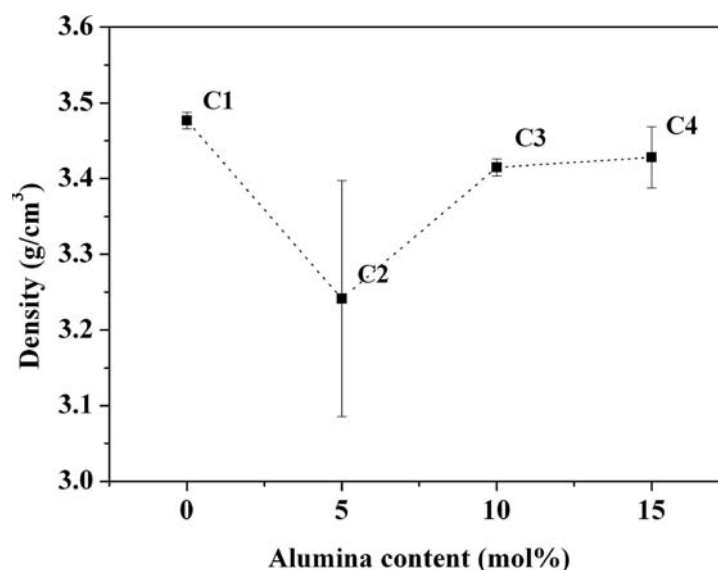


Figure 2. Variation in density of quenched glasses C1–C4.

60 Results and Discussion

61 The resulting glasses prepared from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - SiO_2 - Al_2O_3 system with various
 62 contents of alumina ranging from 0, 5, 10 and 15 mol% were transparent and mechanically
 63 robust. All glasses were subjected to the heat treatment schedules at the temperature ranging
 64 between 600–700°C for 4 h. The transparent property of the glass ceramics depended very
 65 much on the heat treatment temperature. It was found that the transmission of light tended
 66 to decrease with increasing temperature. The highest heat treatment temperature of 700°C
 67 resulted in the opaque samples in all conditions.

68 Figure 2 shows the variation in density with alumina content of the quenched glasses
 69 and Fig. 3 illustrates the density values versus heat treatment temperature of all conditions.
 70 It can be clearly seen that the density values of all heat treatment samples are higher
 71 than that of the quenched glasses and the amount of added alumina has insignificantly
 72 affected the density of the quenched samples. In Fig. 3, it is seen that the density tend
 73 to increase linearly with increasing heat treatment temperature in all conditions (C1–C4).
 74 The maximum values of density were found in the glass ceramic samples subjected to heat
 75 treatment at 700 °C.

76 Figure 4 shows the example of XRD result of the glass ceramic samples with the
 77 amount of alumina equal to 10 mol% (C2), after subjected to the heat treatment at various
 78 temperatures. The XRD results of other conditions: C1, C3 and C4, were found to exhibit
 79 similar trends to that of the C2 condition. It can be found from the XRD result that
 80 the glass ceramic samples subjected to the heat treatment between 600–675°C contained
 81 only one potassium alumino silicate phase ($KAlSiO_2$). Moreover, the crystallinity of this
 82 $KAlSiO_2$ phase increases with increasing heat treatment temperature as the intensity of
 83 the corresponding diffraction peak increases. The possible explanation is that at higher
 84 temperature the growth rate is high which enhanced the growth of $KAlSiO_2$ crystals in the
 85 glass matrices. However, the proper thermal analysis such as differential thermal analysis

4/[4]

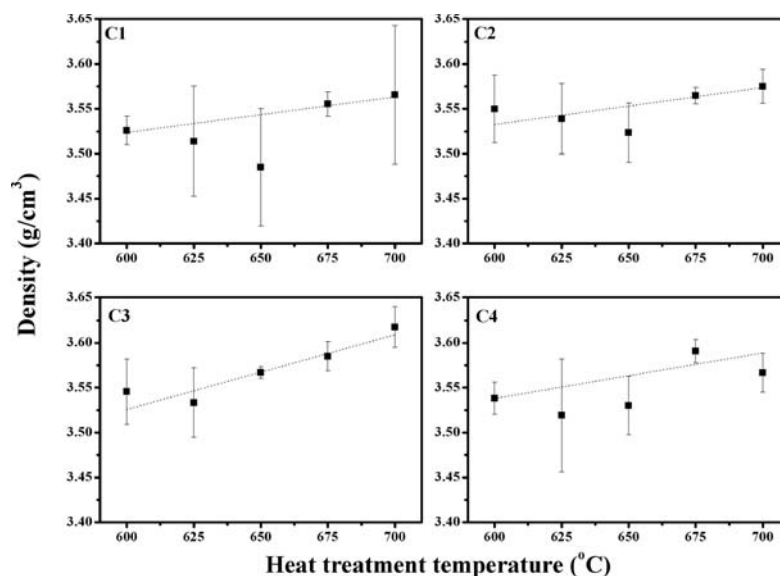
P. Yongsiri et al.

Figure 3. Density of glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures.

86 (DTA) is needed in order to clarify this point. Additionally, the glass ceramic samples of all
 87 conditions which subjected to the heat treatment at 700 °C contained the perovskite sodium
 88 potassium niobate ((K,Na)NbO₃: KNN) phase. This explains the maximum density value
 89 of all samples heated at this temperature as the KNN crystal has higher theoretical density
 90 than that of KAlSiO₂.

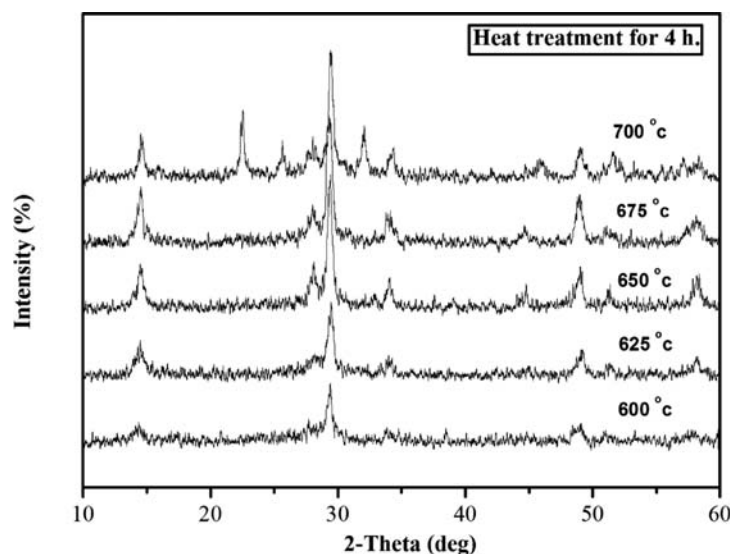


Figure 4. XRD patterns of glass ceramic sample with 5 mol% alumina (C2) subjected to heat treatment at various temperatures.

Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-SiO_2-Al_2O_3$ Glass System

[5]/5

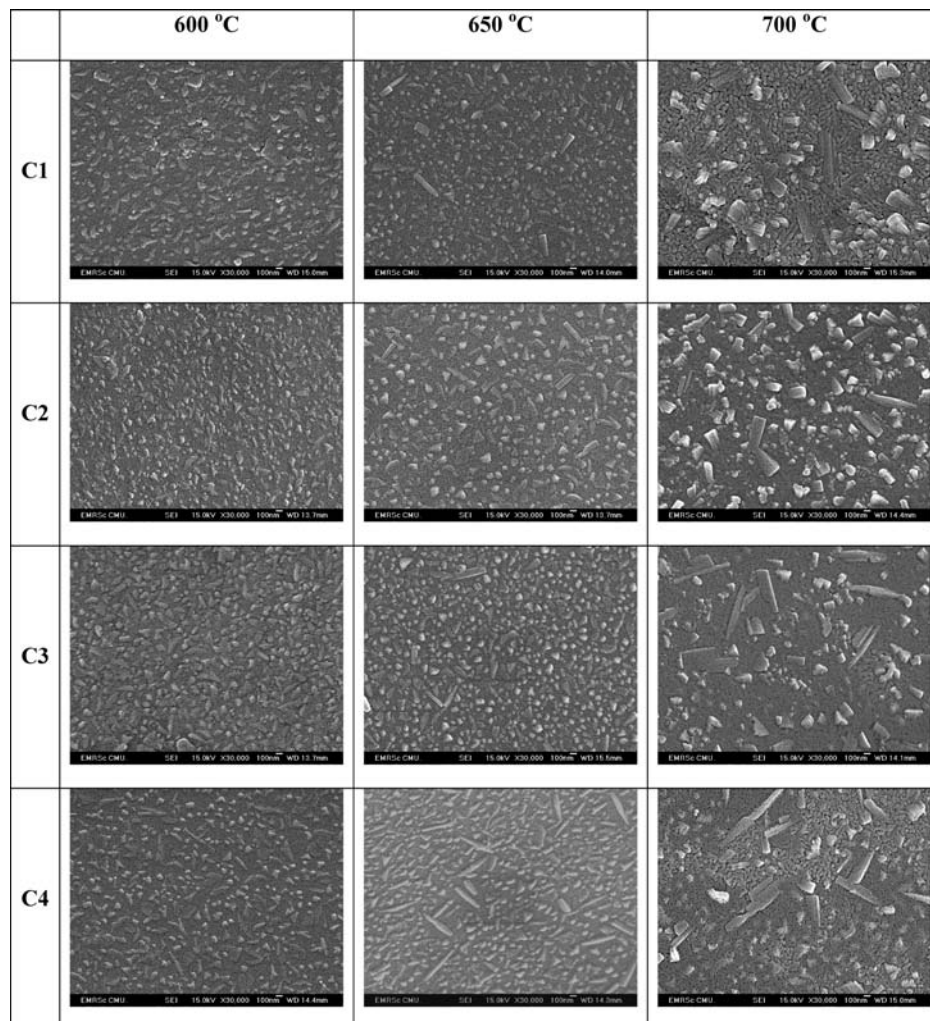


Figure 5. SEM micrographs of the glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures.

91 The effects of glass composition and heat treatment temperature on the characteristic
 92 of crystallization in the glass ceramics were investigated by SEM and the results are shown
 93 in Fig. 5. The bulk crystallization were started to appear in the glass ceramic samples heated
 94 at 600 °C and higher in all conditions, confirming the existence of the $KAlSiO_2$ crystals
 95 embedded in these glass ceramics. The crystals become more rectangular in shape with
 96 higher heat treatment temperature of 650 °C. In all conditions, the glass ceramic samples
 97 heated at 700 °C contained the noticeable nano crystals of less than 100 nm dispersed
 98 homogeneously throughout the glass matrix. This may be resulted from the phase separation
 99 of high-niobate phase regions at high temperature. This phase separation was more stable
 100 during 4 h period of heating time and become crystals during crystallization process when
 101 the samples were cooled to room temperature. This is consistent with the work done by

6/[6]

P. Yongsiri et al.

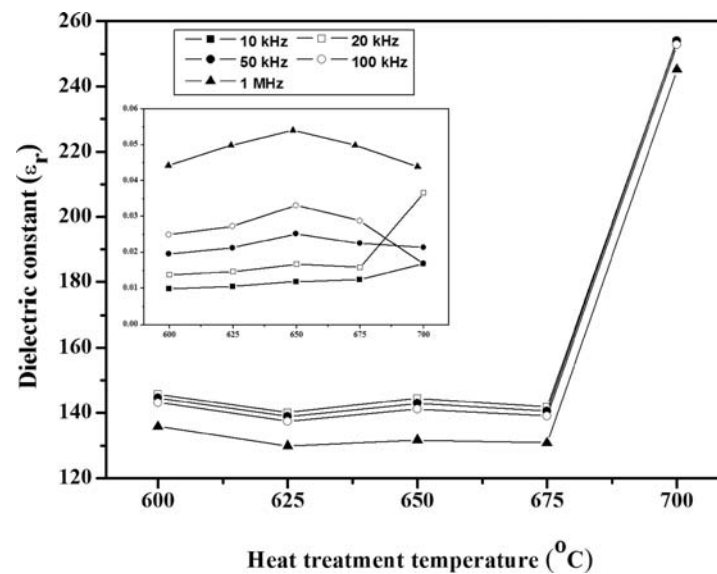


Figure 6. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of C2 glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures.

Petrovskii et al. [13] who studied the phase separation and crystallization in glasses of the $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system. They reported the crystallization in high niobate phase regions resulted in the formation of the microinhomogeneous structure in their electron micrographs of the sample heated at 700 °C for 1 h. In our work, considering the XRD results and SEM micrographs of the samples heated at 700 °C, it may be assumed that the nano crystals observed in the glass ceramics could be identified as the KNN phase.

Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) at various frequencies of C2 glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures are shown in Fig. 6 and the inset of Fig. 6, respectively. These C2 glass ceramics of all conditions were chosen to represent the optimum dielectric properties found in this work. It can be clearly revealed that the maximum dielectric constant was obtained from the glass ceramics heated at 700 °C. This result confirmed the existence of perovskite KNN phase in these glass ceramics. The overall dielectric loss values are pretty low and lied between 0.01–0.05 depending on frequency. The maximum values of dielectric constant (ϵ_r): ~260 and low dielectric loss ($\tan\delta$): ~0.02 at 10 kHz in room temperature, make this KNN glass ceramics a good candidate among other ferroelectric glass ceramics, such as LiNbO_3 and BaTiO_3 .

Conclusions

Glass ceramics embedded with KNN nano crystals were successfully fabricated from the $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass system with a wide range of Al_2O_3 concentrations from 0–15 mol%. However, the crystals of KAlSiO_2 phase were found to co-precipitate along with the KNN phase in the sample heated at 700 °C. Further study should be done in order to fabricate the glass ceramic containing only perovskite KNN phase. This may be done either by careful control of heat treatment method or by changing based glass composition.

Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - SiO_2 - Al_2O_3 Glass System [7]/7

125 The optimum values of dielectric property in this work, promise the bright future of this
126 KNN glass ceramic in electro-optical applications.

127 **Acknowledgments**

128 The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), Office of the Higher
129 Education Commission (OHEC) Thailand, National Metal and Materials Technology Cen-
130 ter (MTEC) and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. P. Yongsiri
131 would like to express her thanks to the Thailand Graduate Institute of Science and Tech-
132 nology for financial support.

133 **References**

- 134 1. A. Herczog, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 107 (1964).
- 135 2. D. G. Grossman and J. O. Isard, *J Am Ceram Soc.* **52**, 230 (1969).
- 136 3. S. W. Lee, K. B. Shim, K. H. Auh, and P. Knott, *Mater. Lett.* **38**, 356 (1999).
- 137 4. M. S. Al-Assiri, M. M. El-Desoky, A. Al-Hajry, A. Al-Shahrani, A. M. Al-Mogeeth, A. A.
138 Bahgat, *Physica B: Condensed Matter* **404**, 1437 (2009).
- 139 5. A. Tarafder, K. Annapurna, R. S. Chaliha, V. S. Tiwari, P. K. Gupta, and B. Karmakar, *J. Alloy.*
140 *Compd.* **489**, 281 (2010).
- 141 6. Xu. Wang, X. Yao, and Hiroshi Ishiwara, *Mat. Sci. Eng. B.* **137**, 278 (2007).
- 142 7. P. Prapitpongwanich, R. Harizanova, K. Pengpat, and C. Rüssel, *Mater. Lett.* **63**, 1027 (2009)
- 143 8. N. F. Borrelli, A. Herczog, and R. D. Mauer, *Appl. Phys. Lett.* **7**, 117 (1965)
- 144 9. M. M. Layton and A. Herczog, *Glass Technol.* **10**, 50 (1969).
- 145 10. K. Pengpat and D. Holland, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1599 (2003).
- 146 11. J. S. de Andrade, A. G. Pinheiro, I. F. Vasconcelos, M. A. B. de Araujo, M. A. Valente, and A.
147 S. B. Sombra, *J. Phys Chem. Solids.* **61**, 899 (2000)
- 148 12. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura,
149 *Nature*, **432**, 84 (2004).
- 150 13. G. T. Petroskii, V. V. Golubkov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, and M. P. Shepilov, *Glass Physics*
151 *and Chemistry*, **29**, 243 (2003)

GFER #577991, VOL 416, ISS 01

**The Influence of Heat Treatment Condition
on Electrical Properties of Glass-Ceramics
Containing Ferroelectric Lead Bismuth
Germanate ((Pb₃Bi₂(GeO₄)₃)**

~~Nuttapon Pisitpipathsin, Kamonpan Pengpat, Puripat Kantha, and Diane Holland~~

QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

Q1. Au: Cite Table 1 in text

TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics
Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ((Pb₃Bi₂(GeO₄)₃)

~~Nuttapon Pisitpipathsin, Kamonpan Pengpat, Puripat Kantha, and Diane Holland~~

The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ((Pb₃Bi₂(GeO₄)₃)

NUTTAPON PISITPIPATHSIN,[‡] KAMONPAN PENGPAT,^{1,*}
PURIPAT KANTHA,[‡] AND DIANE HOLLAND²

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Thailand 50200

²Department of Physics, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, UK

Glasses have been formed from PbO-Bi₂O₃-GeO₂ system by conventional melt-quenching method. The glasses were melted in Pt crucible in an air atmosphere. The resulting glass pieces were subjected to the heat treatment schedule at various crystallization temperatures. The glass and glass-ceramics samples were then investigated by XRD and SEM spectroscopy. The dielectric and ferroelectric properties were also measured. Moreover, DTA analysis has been used to examine the crystallization temperatures of glasses. The controlled heat treatment process has been applied to the crystallization temperatures and glass-ceramic samples were obtained. The XRD showed that the crystals of ferroelectric phase, hexagonal Pb₃Bi₂(GeO₄)₃;PBG, were precipitated in the glass matrix and this is the dominant phase in the region of 34.50 mol% PbO : 11.49 mol% Bi₂O₃ : 54.01 mol% GeO₂ on the heat treatment temperature at 527°C. The dielectric constant (ϵ_r) and P-E loop of Pb₃Bi₂(GeO₄)₃ glass-ceramic confirmed that this material may have high possibility to be ferroelectric at room temperature with coercive field (E_c) of 30.9 kV/cm. However, the remanent polarization (P_r) = 1.36 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ is rather small, therefore it is quite difficult to confirm that the P-E loop is the feature of truly ferroelectric, it may represent a lossy capacitor behavior.

Keywords Pb₃Bi₂(GeO₄)₃; Dielectric properties; Ferroelectric hysteresis loop; Glass-ceramics

Introduction

Ferroelectric materials are used world-wide in many applications of electronic devices as a result of their specific properties, such as their large piezoelectric values, particularly near the transition temperature, which make them usable as transducers. The first Multilayer Ceramic Capacitors (MLC) were made from polycrystalline BaTiO₃ (Barium Titanate), which has become the basic ceramic dielectric capacitor in various forms made by sintering routes [1, 2].

However, some researchers have attempted to make transparent ceramics with ferro-electrical properties for which such a sintering method is not appropriate. Therefore, the

Received June 20, 2010; in final form July 9, 2010.

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

glass-ceramic method is of interest. Glass- ceramics have several advantages, particularly the fact that they are made from a pore free precursor glass and have good thermal, mechanical and electrical properties. It can be seen that glass-ceramics have a unique combination of properties. As a result of this, they are able to replace the traditional materials in applications where the requirements of better cost and improved performance are needed.

Recently, many researchers have been interested in the glass-ceramic method and have attempted to open up entirely new fields. Unfortunately a number of applications still wait for industrial exploitation [3]. One of the interesting phase is $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$:PBG which was first reported by Otto and Lierheim [4]. They found that the crystal may be ferroelectric because the cations of Pb^{2+} and Bi^{3+} have asymmetric coordination which can possess the electric dipole moment in the molecule. Moreover, the composition of this phase already contains a good glass former of GeO_2 which should ease the preparation of the PBG based glass from the stoichiometric composition $3\text{PbO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$.

This project is aimed at investigating the electrical properties of glass-ceramics formed from the lead bismuth germanate system at various heat treatment temperatures. The glass-ceramic method has been used to prepare the sample and devitrification of the glass is being studied by ~~x-ray~~ powder diffraction analysis. The thermal behavior has been examined using differential thermal analysis (DTA). SEM analysis is used to confirm the crystallinity information from XRD of ~~heat-treated sample~~. Measurement of ferroelectric property of the glass and crystalline samples has commenced.

Experimental

Materials Preparation

The $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ glasses (34.50 mol% PbO : 11.49 mol% Bi_2O_3 : 54.01 mol% GeO_2) were melted in a Pt crucible at 1000°C placed in an electric furnace at air atmosphere for 15 mins using reagents of red lead (Pb_3O_4), bismuth oxynitrate ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), and 99.999%germanium dioxide (GeO_2). They were quenched between stainless steel plates at room temperature. The thermal properties of selected samples were investigated using differential thermal analysis (DTA) with a stanton redcroft DTA model 673-4, employing a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ and with quartz as the reference. The resulting glasses were subjected to heat treatment schedules for crystallization at temperature ranging between $500-608^\circ\text{C}$ with heating and cooling rates of 5°C min^{-1} and $10^\circ\text{C min}^{-1}$ respectively and with 4 h dwell at the crystallization temperature.

Materials Characterization

X-ray diffraction (XRD: Siemen D-500) experiment was used to investigate the phase composition in glasses and glass ceramics. Scanning electron microscope (SEM: JSM-6335F) was used to observe the microstructures of glass-ceramic samples. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and loss ($\tan\delta$) of $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$ glass ceramics were measured using LCZ meter (Model 4276A, Hewlett Packard) at 10, 100 and 500 kHz, respectively. The room temperature ferroelectric properties were examined using a ferroelectric tester (RADIANT TECHNOLOGIES INC.) at 50–90 kV/cm.

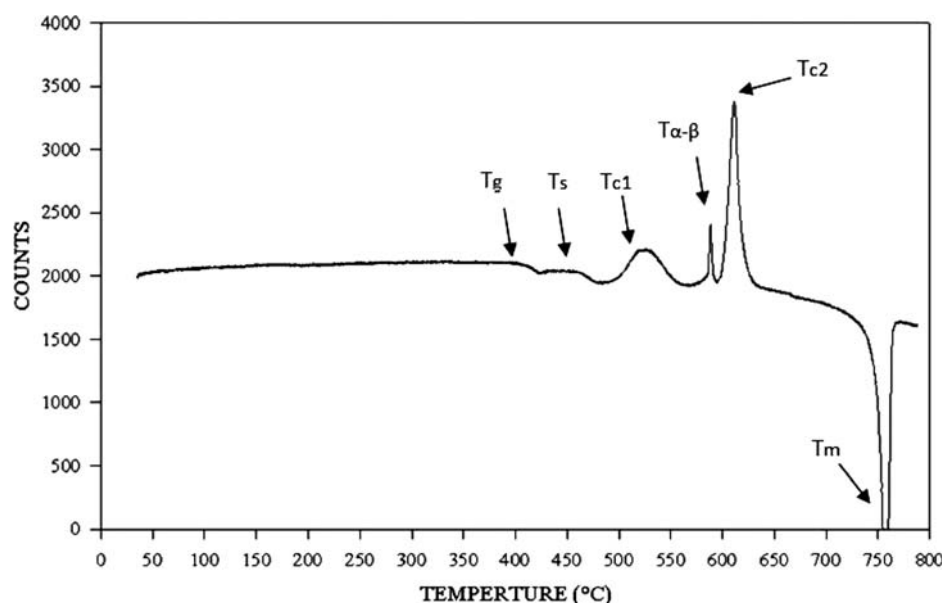


Figure 1. DTA trace of PBG glass.

79 Results and Discussion

80 The DTA trace of the resulting glass is shown in Fig. 1. Two exothermic peaks at 527°C
 81 (T_{C1}) and 608°C (T_{C2}) were observed. This may imply that there are two phases obtained
 82 at the two different temperatures. The glass transition temperature: T_g is found at 408°C
 83 while the melting temperature (T_m) is found at 757°C. (~~Glass transition temperature~~); ~~T_c~~
 84 (~~Crystallisation temperature~~) and ~~T_m~~ (~~Melting temperature~~). This glass has density value
 85 of about 6.84 g/cm³. In addition, the softening temperature (T_s) observed in the DTA trace
 86 is equivalent to 488°C while the crystallization temperature is as high as 650°C. Therefore,
 87 it is difficult to form a desired shape of glass-ceramic without distortion.

88 Glasses were subjected to the heat treatment schedules with the temperature ranging
 89 from 500–608°C based on the observed T_{C1} and T_{C2} from the DTA trace (Fig. 1). Density
 90 values and XRD patterns of the resulting glass ceramics are then obtained and illustrated in
 91 Figs. 2 and 3, respectively. From the density data, it can be clearly seen that the precipitation
 92 of crystals in glass enhanced the overall density of the glass ceramics, especially for the
 93 glass-ceramic sample heat treated at 527°C. It can be noted that the glass ceramic samples
 94 heated at 500°C and 527°C contained only single phase which was $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$:PBG of
 95 JCPDS file No. 00-0341021 with hexagonal structure and residual glass in the amorphous
 96 background. However, the crystallinity of the PBG crystals was found to enhance at higher
 97 heat treatment temperature of 527°C. This temperature corresponds to the peak of T_{C1} from
 98 the DTA trace, implying that the exothermic peak at T_{C1} is attributed to the crystallization
 99 of PBG phase.

100 The higher heat treatment temperature of 550°C resulted in the precipitations of four
 101 secondary phases, including $Bi_4Ge_3O_{12}$, Bi_2GeO_5 , $Pb_3Bi_2GeO_8$ and $PbGeO_3$. This may
 102 be due to the compositional fluctuation from the thermal vibration of atoms near T_{C2} ,
 103 causing the transformation of PBG crystals to the more thermodynamic stable phase such

4/[4]

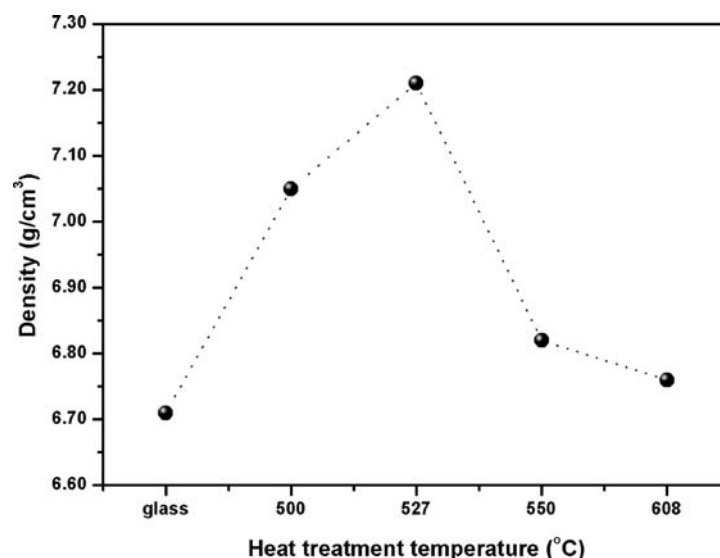
N. Pisitpipathsin et al.

Figure 2. Density of PBG glass ceramics subjected to various heat treatment temperatures.

104 as $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ at high temperature. It can be clearly seen that the amount of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
 105 increases in the glass ceramic sample heated at the peak temperature (608°C), and become a
 106 major phase while that of the PBG phase decreases dramatically. This may be assumed that
 107 the transformation from $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{GeO}_8$ to $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ nearly completes at the peak of T_{C2} .
 108 However, small amount of other phases, such as $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{GeO}_8$ and PbGeO_3 still remains
 109 in the glass ceramic heated at 608°C , while that of Bi_2GeO_5 disappears. This is probably

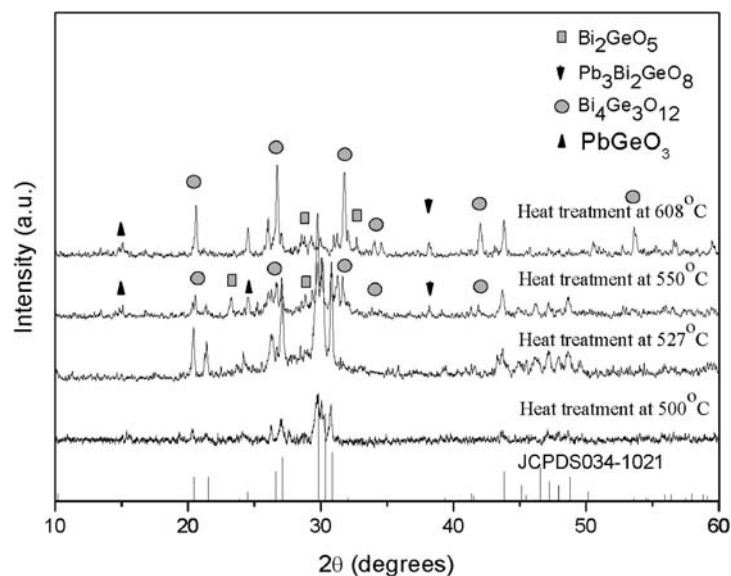


Figure 3. XRD patterns of PBG glass ceramics subjected to various heat treatment temperatures.

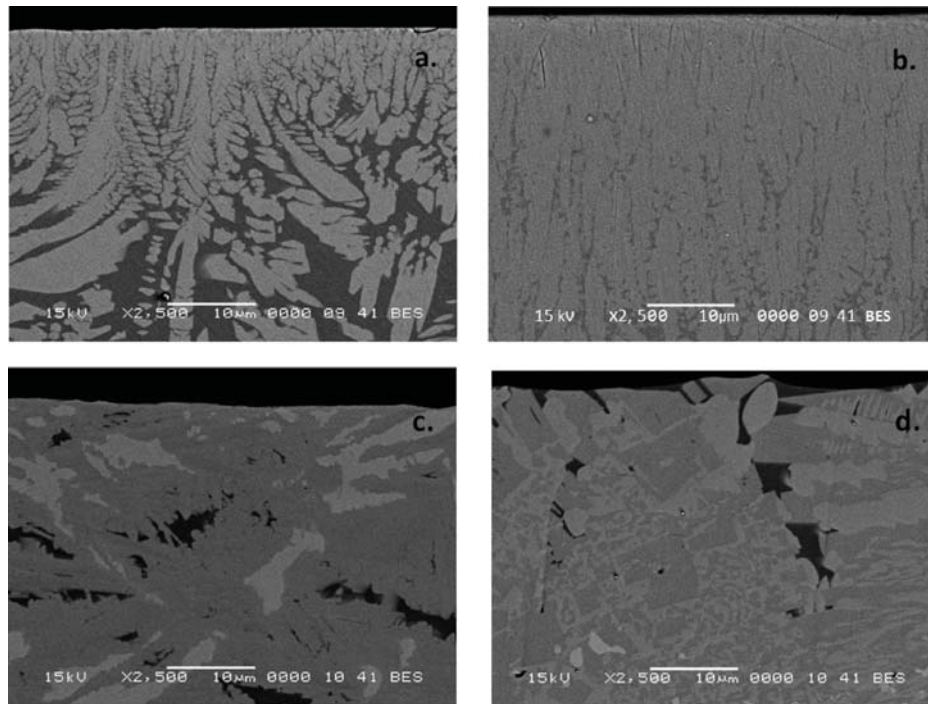


Figure 4. SEM micrographs of PBG glass ceramics subjected to various heat treatment temperatures: (a) 500°C, (b) 527°C, (c) 550°C and (d) 608°C.

110 explained that the Bi_2GeO_5 phase is a metastable form at 550°C and could not be retained
 111 at higher temperature. This particular phase was reported elsewhere [5, 6] as a metastable
 112 phase among other bismuth germanate compounds in the Bi_2O_3 - GeO_2 binary system.

113 The cross sections of the PBG glass ceramics at various heat treatment temperatures
 114 were clearly revealed in the corresponding SEM micrographs as shown in Fig. 4. The
 115 surface crystallization of the single PBG phase was observed in both glass ceramic samples
 116 heat treated at 500°C and 527°C, while the higher amount of residual glass was found
 117 in the lower temperature sample than that found in the higher temperature one. This is
 118 consistent with the density data and XRD result where the sample heated at 527°C has
 119 higher density value and better crystallinity than that heated at 500°C. The glass ceramic
 120 samples heated at higher temperature of 550°C and 608°C, contained high porosity and
 121 non-uniform crystals within the glass matrix. This explains the drop of density values of
 122 the related samples. The brightest phase may be attributed to the $Bi_4Ge_3O_{12}$ phase as its
 123 amount was found to increase when the temperature increased from 550°C to 608°C. More
 124 careful study such as high resolution energy dispersive analysis (EDS) will be needed in
 125 order to confirm this hypothesis. However, no evidences of other secondary phases was
 126 observed in the corresponding SEM micrograph due to a small amount of those phases
 127 existed in the glass ceramics.

128 The dielectric properties in terms of dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$)
 129 of all glass ceramic samples are illustrated in Fig. 5. It is found that the maximum dielectric
 130 constant with low dielectric loss was achieved from the glass ceramic sample heated at the
 131 peak of T_{C1} (527°C), implying that this PBG phase has high potential to be ferroelectric. In

6/[6]

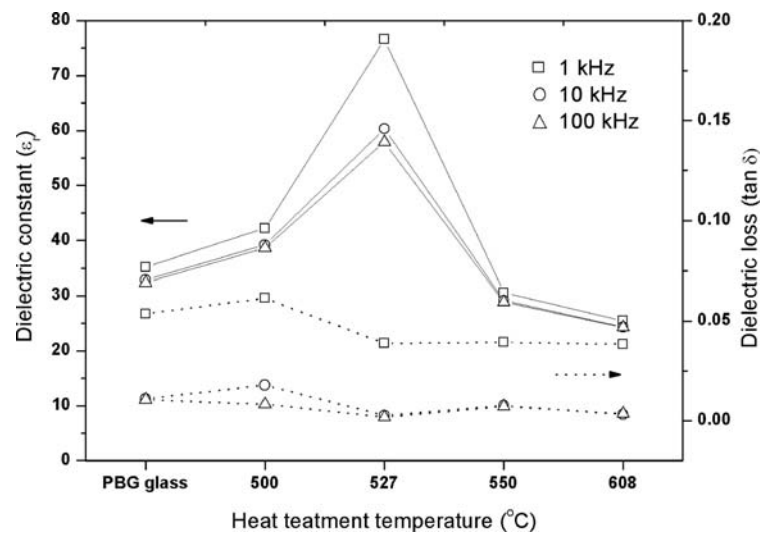
N. Pisitpipathsin et al.

Figure 5. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) at various frequencies ranging from 1–100 kHz of the PBG glass ceramics.

132 order to prove that hypothesis, the polarization-electric field (P-E) hysteresis loop at 5 kV/cm
 133 of this sample was measured and the result is shown in Fig. 6. The result shows a rather lossy
 134 capacitor behavior, which is difficult to confirm the ferroelectric property of this PGB phase.
 135 However, this may be due to the small amount of the PGB phase present in the bulk sample
 136 used for the ferroelectric measurement as this glass ceramic contains the PGB crystals

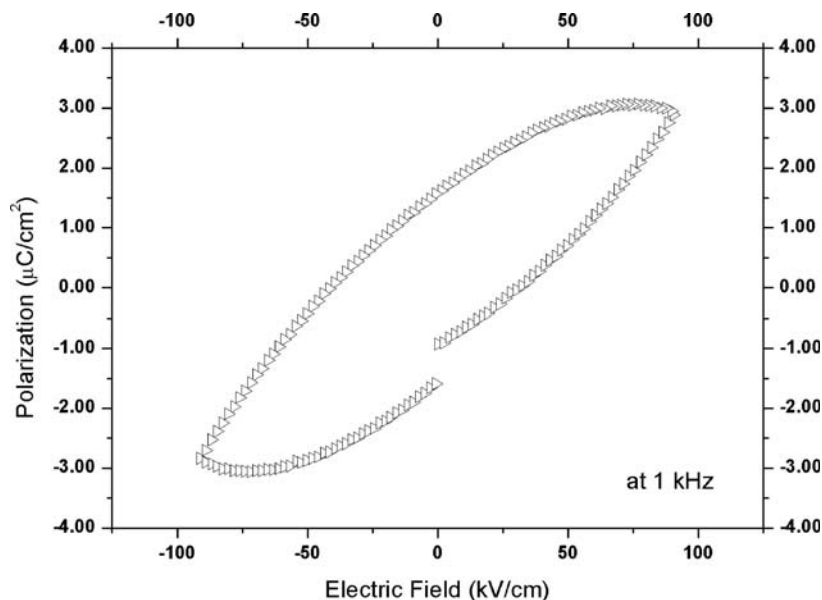


Figure 6. P-E loop of the PBG glass ceramic subjected to heat treatment at 527°C.

Table 1
Density and dielectric properties of PBG glass ceramics

Heat treatment temperature (°C)	Density (g/cm ³)	ϵ_r (Troom/1 kHz)	$\tan \delta$
PBG glass	6.71	35.12	0.0537
500	7.05	42.21	0.0614
527	7.21	76.63	0.0389
550	6.82	30.57	0.0394
608	6.76	25.48	0.0384

Q1

137 mostly in the surface area. It may be possible that during electrode preparation, the PGB
 138 crystals on the surface might be polished away, leading to the decrease in ferroelectricity
 139 of the measured glass ceramic bulk. Thus, to prove the ferroelectric property of this PGB
 140 phase, single crystal sample may be needed. The further study in distribute the crystals
 141 homogenously throughout the bulk glass matrix may be of particular interest.

142 Conclusions

143 Glass-ceramics embedded $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$:PBG crystals were successfully fabricated by the
 144 glass ceramic method. Heat treatment temperature played an important role in controlling
 145 both amount and type of the crystals precipitated in the bulk glass ceramics. Surface
 146 crystallization of the PBG crystals gave the difficulty in preparing the bulk pieces with
 147 homogenous distribution of the crystals throughout the bulk. This resulted in the lossy
 148 capacitor behavior of the P-E hysteresis loop of the glass ceramic sample having even the
 149 largest amount of PBG crystals. However, the maximum dielectric constant of this sample
 150 may imply that this PBG phase may have high potential to be ferroelectric, but further study
 151 is needed to confirm this hypothesis.

152 Acknowledgments

153 The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Ma-
 154 terials Technology Center (MTEC), Office of the Higher Education Commission (OHEC),
 155 the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, and Faculty of Science, Chiang Mai University,
 156 Thailand for financial support. N. Pisitpipathsin would like to express his thanks to the
 157 Graduate School Chiang Mai University for financial support.

158 References

- 159 1. M. Levinson, *Electronic Ceramics*, 1987 (Marcel Dekker INC, New York Basel).
- 160 2. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 1990 (Chapman & Hall).
- 161 3. P. W. McMillan, *Glass Ceramics*, 1979 (Academic Press).
- 162 4. H. Otto and W. M. Lierheim, *J. Appl. Cryst.* **11**, 158 (1978).
- 163 5. K. Pengpat and D. Holland, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1599 (2003).
- 164 6. K. Pengpat and D. Holland, *Phys. Chem. Glasses.*, **45**, 79 (2004).

GFER #577993, VOL 416, ISS 1

Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing

~~Puripat Kantha, Kamonpan Pengpat, Nuttapon Pisitpipathsin, Wilaiwan Leenakul, and Somnuk Sirisoonthorn~~

QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

There are no Editor Queries for this paper.

TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by
Thermal Annealing

~~Puripat Kantha, Kamonpan Pengpat, Nuttapon Pisitpipathsin, Wilaiwan Leenakul,
and Somnuk Sirisoonthorn~~

Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing

PURIPAT KANTHA,¹ KAMONPAN PENGPAT,^{1,*}
NUTTAPON PISITPIPATHSIN,¹ WILAIWAN LEENAKUL,¹
AND SOMNUK SIRISOONTHORN²

¹Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science,
Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

²National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang,
Pathumthani 12120, Thailand

To study the effect of thermal annealing on the electrical properties of lead-free Bi_2GeO_5 ferroelectric glass ceramics, the glass ceramics with composition of Bi_2GeO_5 were prepared by the conventional melt-quenching and heat-treatment methods subsequently. Glass ceramics of Bi_2GeO_5 was produced by subjecting the glass from $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$ system to the heat treatment schedule at 475°C for 18 h. After that, the resulting samples were separately annealed at 275 and 375°C for 4, 8, 12 and 18 h, respectively. The important properties of annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics such as physical properties, phase formation and electrical properties were then investigated. It was found that the annealing treatment played an important role on electrical properties of these glass ceramics. The XRD patterns confirm the secondary phase of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ co-existed with Bi_2GeO_5 which increased at higher annealing temperature and time. This caused a change in density and related electrical properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics. Both annealing temperature of 275 and 375°C with various times can improve dielectric properties and ferroelectric behavior of resulting Bi_2GeO_5 glass ceramics when comparing with that of un-annealed sample. The optimum annealing temperature and time for the improvement of dielectric properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics was found at $375^\circ\text{C}/12$ h, where the maximum values of the dielectric constant (ϵ_r) of 246 and low dielectric loss ($\tan\delta$) of 0.024 were obtained. Moreover, the ferroelectric property of all annealed glass ceramics exhibited the slim P-E loop and P_r values slightly increased with increasing annealing temperature and time. However, the P-E loop are not the feature of truly ferroelectric, it may be represent a lossy capacitor behavior.

Keywords bismuth germanate; lead-free glass ceramics; ferroelectric property and thermal annealing

Introduction

Nowadays, ferroelectric glass ceramics, having properties between glass and crystal, have shown great potential in electroceramic design, preparation and application. Their lower temperature preparation and more homogeneous mixing of the ferroelectric and glass phases

Received June 20, 2010; in final form July 11, 2010.

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

2/[2]

P. Kantha et al.

make them useful in low temperature co-fired ceramics (LTCC) and conventional dielectric ceramic devices [1]. Thus many new glass ceramic compositions are intensively studied and developed.

Bismuth germanate glass ceramics, especially Bi_2GeO_5 phase, is of particular interest because of its good electrical properties and it is also environment friendly material [2–6]. Moreover, Bi_2GeO_5 phase having a high probability of being ferroelectric due to it shows a slim hysteresis loop with low remnant polarization as reported by K. Pengpat and D. Halland [7, 8]. Recently, the Bi_2GeO_5 glass ceramics have larger dielectric constant and lower dielectric loss were observed when crystallinity of the glass ceramics enhanced as reported by previous work [9, 10]. However, comparing with many ferroelectric materials, the electrical properties of these materials were still low.

In the order to improve the electrical properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics, thermal annealing was used due to many reports confirming that the annealing method could enhance electrical properties in various perovskite type ceramics [11]. Therefore, the influence of thermal annealing parameters, including annealing temperature and time on physical and electrical properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics have been investigated, reported and discussed in this work.

Experimental Procedure

The ternary glass system with composition of 60 mol% $\text{BiO}_{1.5}$: 20 mol% GeO_2 : 20 mol% $\text{BO}_{1.5}$ was used to prepare Bi_2GeO_5 glass ceramics following our previous work [9]. The starting materials of bismuth oxynitrate ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), puratonic germanium dioxide (GeO_2) and boric oxide (B_2O_3) were appropriate combined and conventional melted in a Pt crucible at 1075°C in air atmosphere, using an electric furnace. The melts were held at the melting temperature for 15 min and then were quenched between stainless steel plates

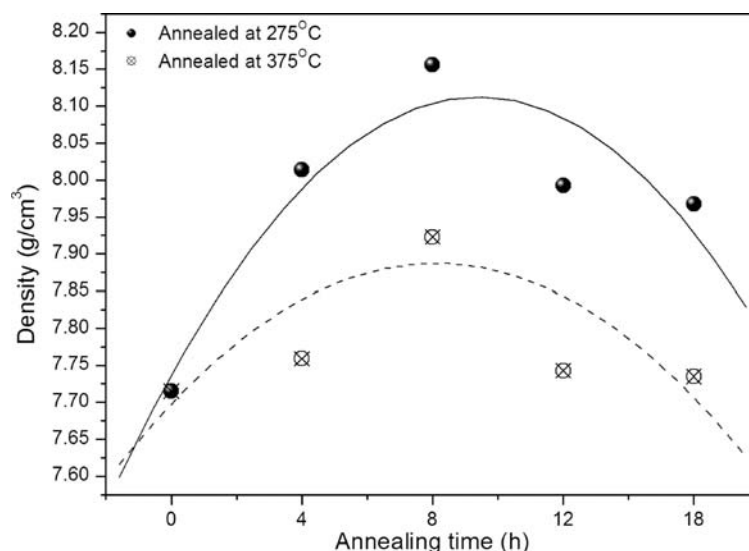


Figure 1. Density of the Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at 275 and 375°C with various dwell-times.

Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics [3]/3

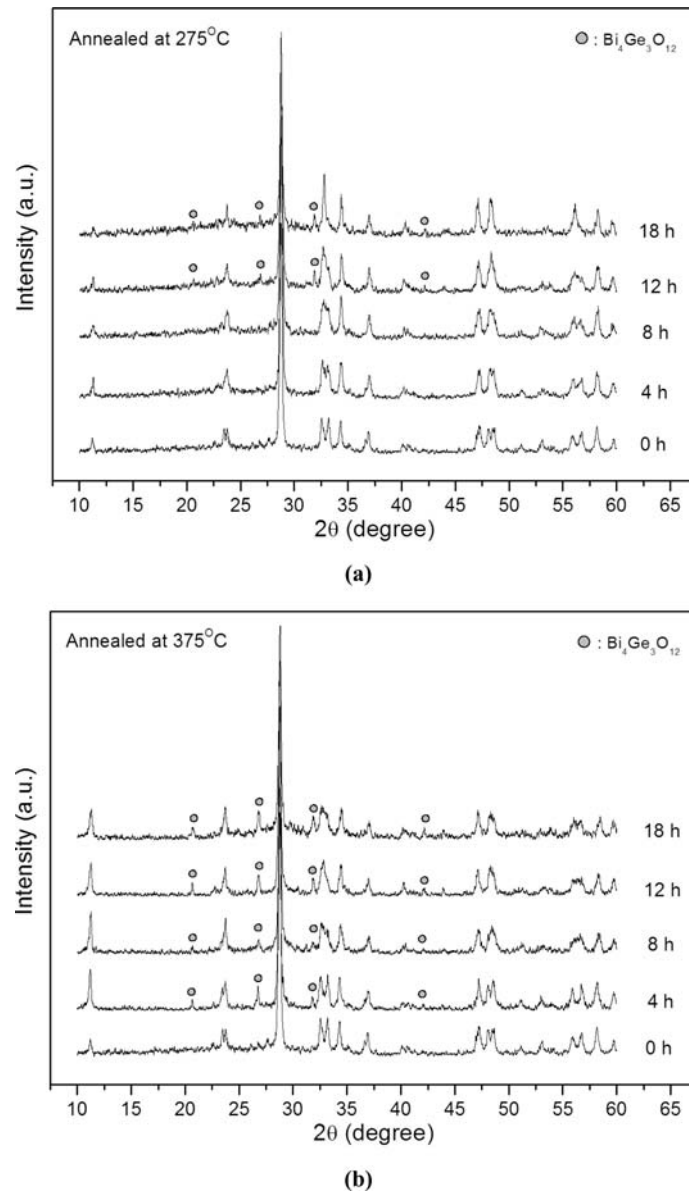


Figure 2. XRD patterns of all Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at (a) 275°C and (b) 375°C with various dwell-times.

63 at room temperature. After that, the resulting glasses were subjected to heat treatment
 64 schedule in order to form Bi_2GeO_5 phase at 475°C for 18 h using heating and cooling rate
 65 of 5 and 10°C/min, respectively. The Bi_2GeO_5 glass ceramics were subsequently thermal
 66 annealed at 275 and 375°C in an electric furnace under controlled heating and cooling rate
 67 of 5°C/min with dwell time for 4, 8, 12 and 18 h.

4/[4]

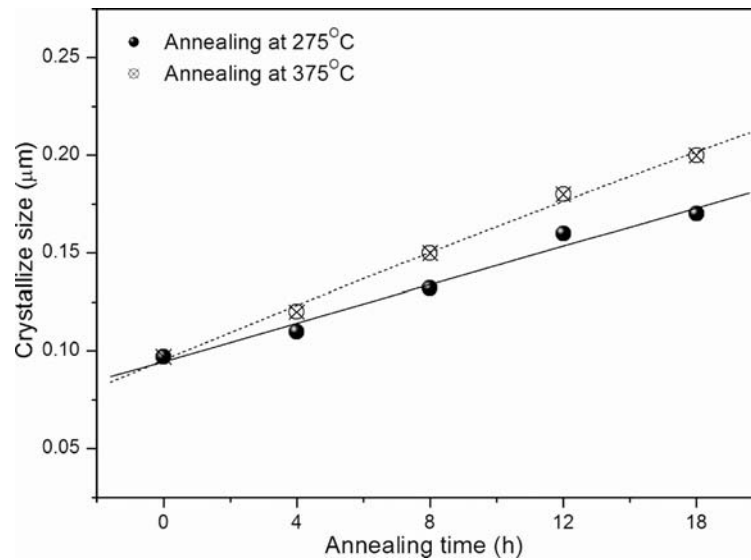
P. Kantha et al.

Figure 3. The average crystallite size of the Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at 275 and 375°C at various dwell-times.

68 The bulk density and phase formations of annealed glass ceramic samples were inves-
 69 tigated by Archimedes method and an X-ray diffractometer (XRD), respectively. From the
 70 broadening of X-ray diffraction peaks of Bi_2GeO_5 phase, the full width at half maximum
 71 (FWHM) values of each intense diffraction peaks of (311), (621) and (332) planes were
 72 measured by using computational analysis based on a Gaussian fit and the average crys-
 73 tallite sizes (diameter, d) were calculated by conventional procedure using the Scherrer's

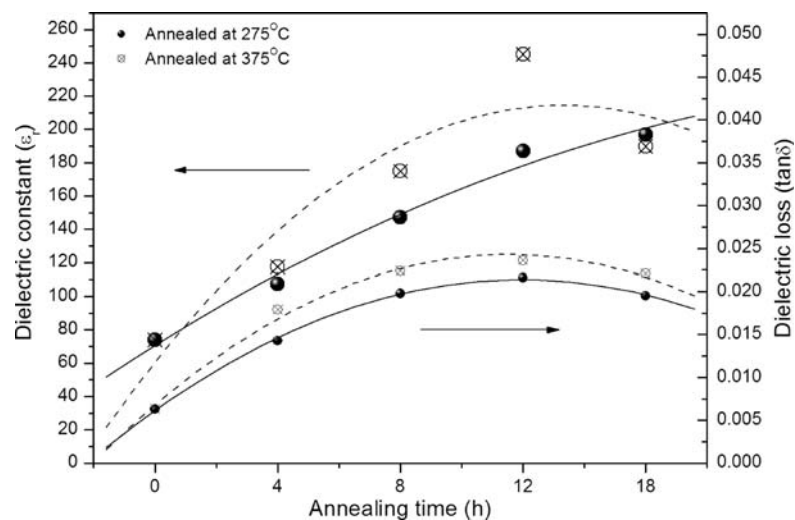


Figure 4. The dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) at room temperature of Bi_2GeO_5 glass ceramics at various annealing times.

Electrical Properties of Lead-Free Bi₂GeO₅ Ferroelectric Glass Ceramics [5]/5

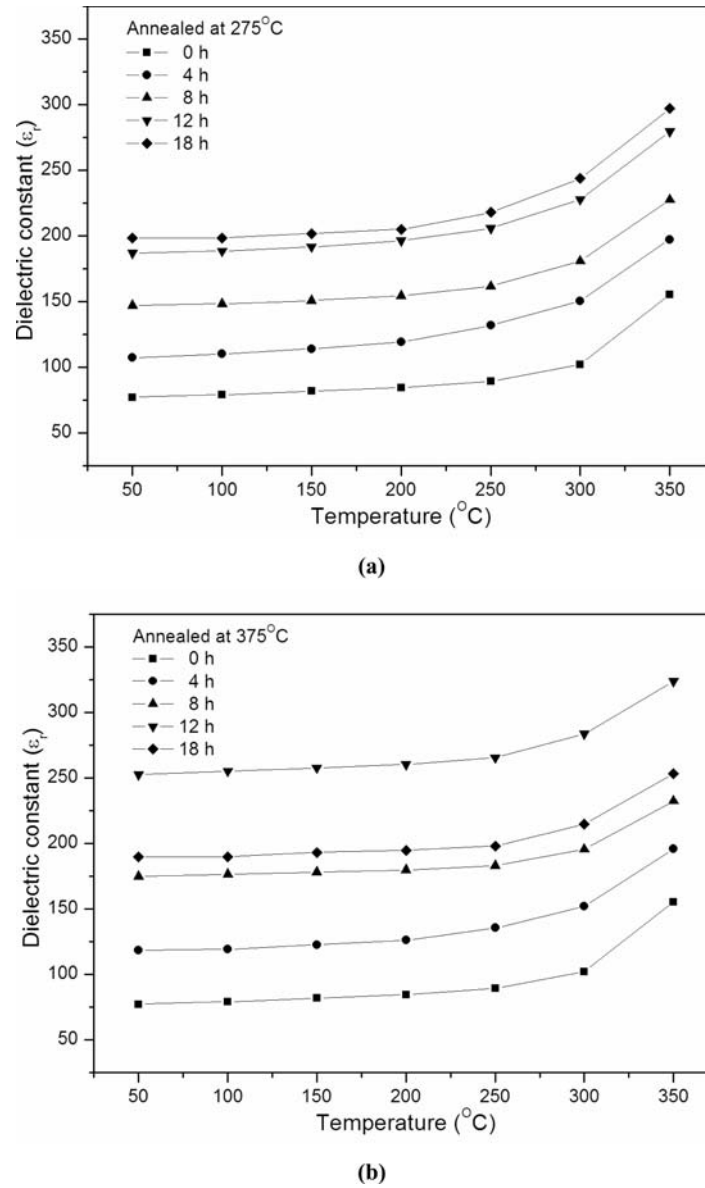
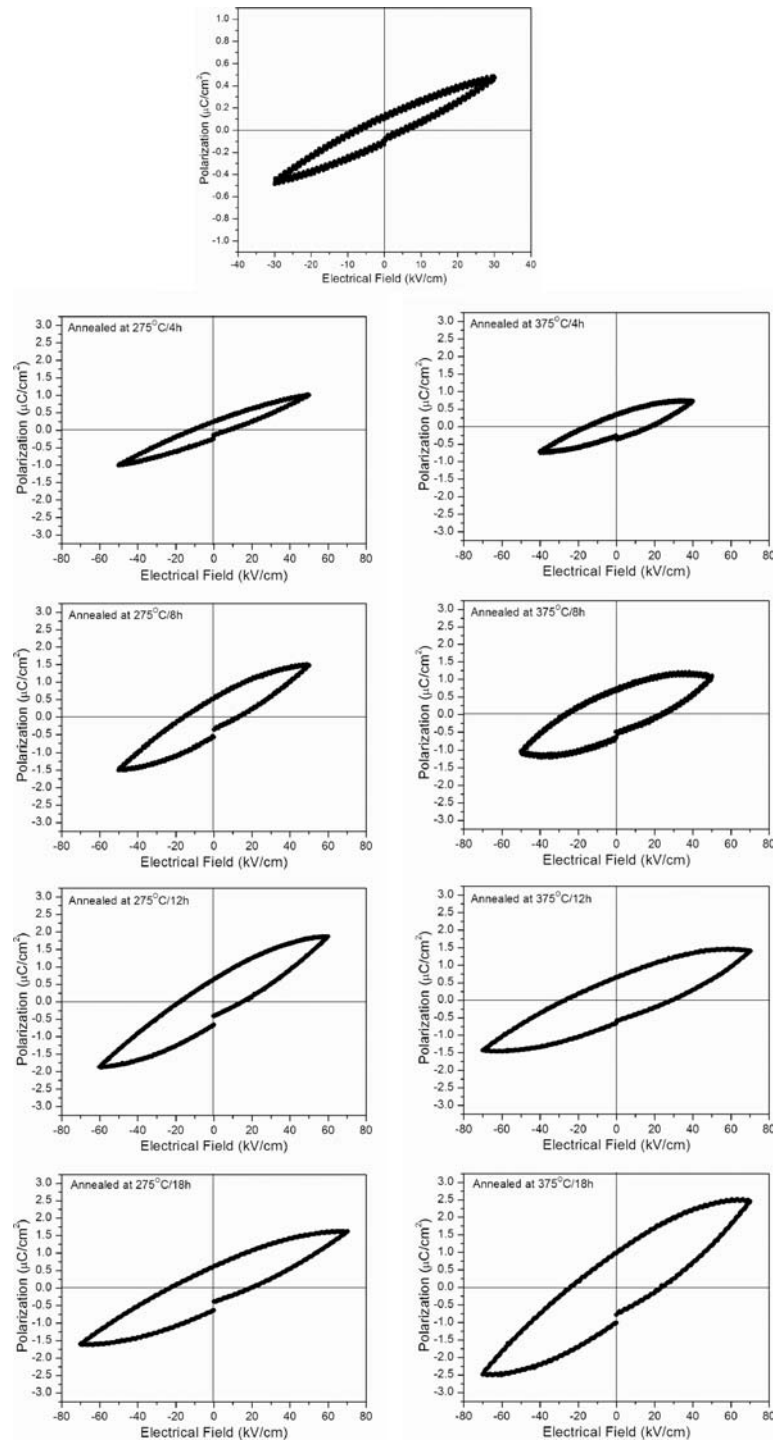


Figure 5. Temperature dependence of the dielectric constant (ϵ_r) of Bi₂GeO₅ glass ceramics annealed at (a) 275 and (b) 375°C.

74 formula $d = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$ where λ is the wavelength of X-ray radiation (Cu $K\alpha = 1.5406\text{\AA}$),
 75 β is the FWHM values of the peak at 2θ [12]. For measurement of electrical properties, the
 76 two circular surfaces of the annealed glass ceramics were polished and coated with silver
 77 paste as electrodes for electrical contact. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and
 78 dielectric loss ($\tan\delta$) at 1 kHz of annealed Bi₂GeO₅ glass ceramics were measured using
 79 LCZ meter. Temperature dependence of dielectric constant of these samples was observed

6/[6]

P. Kantha et al.**Figure 6.** Hysteresis loops at room temperature of un-annealed and annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics.

Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics [7]/7

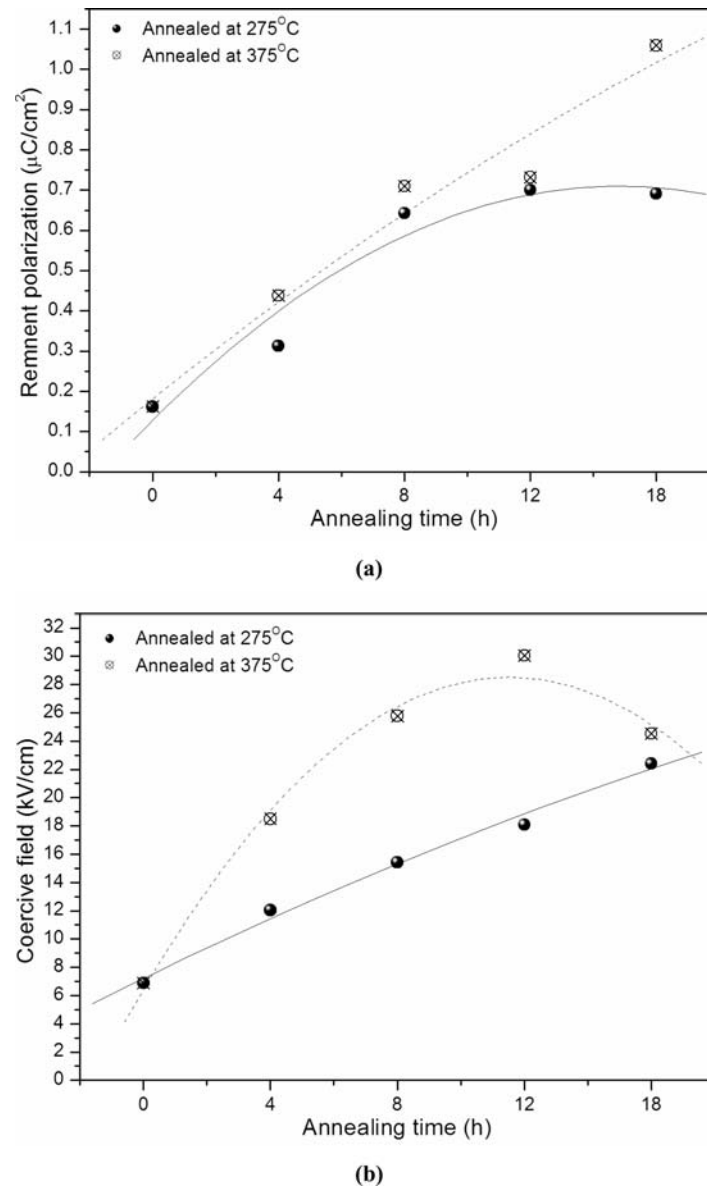


Figure 7. Room temperature (a) remnant polarization (P_r) and (b) coercive field (E_c) at various annealing parameters.

80 by using LCR meter at 1 kHz. Finally, the ferroelectric hysteresis loops were measured by
 81 using a ferroelectric tester at room temperature.

82 Results and Discussion

83 In order to clarify the effect of thermal annealing parameter on the densification of Bi_2GeO_5
 84 glass ceramics, the un-annealed and annealed Bi_2GeO_5 glass ceramic samples were

measured by the Archimedes technique, using distilled water as the liquid medium and their density data were illustrated in Fig. 1. It can be clearly seen that the higher annealing temperature is, the lower density values are observed. Moreover, the density values of these glass ceramics were found to increase from ~ 7.72 to ~ 8.16 and ~ 7.92 g/cm³ for the glass ceramic sample annealed at 275 and 375°C for 8 h, respectively when compared with the un-annealed sample. However, when the annealing time was higher than 8 hours, the densities of annealed glass ceramic samples were dropped with increasing annealing time. This may be probably due to the formation of extra network consisting of tetrahedra and octrahedra germanium coordinated by oxygens [13], leading to the increasing of oxygen vacancies in these glass ceramics.

Phase formation study of the Bi₂GeO₅ glass ceramics annealed at various temperatures and dwell-times was carried out by XRD and their diffraction peaks are illustrated in Fig. 2. For un-annealed glass ceramic sample, the only orthorhombic Bi₂GeO₅ phase was observed (JCPDS file no. 036-0289) in the XRD pattern while the major phase of orthorhombic Bi₂GeO₅ and the secondary phase of cubic Bi₄Ge₃O₁₂ (JCPDS file no. 034-0416) were found to exist in both XRD patterns of the annealed glass ceramics at 275 and 375°C. Moreover, the amount of Bi₄Ge₃O₁₂ started to increase with longer dwell-time. Considering the theoretical density of the pure orthorhombic Bi₂GeO₅ phase and cubic Bi₄Ge₃O₁₂ phase from the JCPDS data, it was found that the orthorhombic Bi₂GeO₅ phase has higher values (~ 8.14 g/cm³) than that of cubic Bi₄Ge₃O₁₂ phase (~ 7.11 g/cm³). Therefore, it clearly confirms the decrease in density values of the annealed Bi₂GeO₅ glass ceramics at higher annealing temperature and dwell-time as mentioned above. The broadening of X-ray diffraction peaks can lead to the average crystallites size embedded in the glass ceramics. The crystallite size of the Bi₂GeO₅ phase of each annealing condition was estimated using the Scherrer's equation [12]. The FWHM (full width at half maximum) values of the observed X-ray peaks of (311), (621) and (332) planes were measured by using computational analysis based on a Gaussian fit. After that, the Scherrer's equation was used to calculate the average crystallite size of Bi₂GeO₅ crystals in all annealed glass ceramics and plotted versus annealing time as shown in Fig. 3. It can be clearly seen that the crystallite size increases gradually with increasing annealing time in both glass ceramic samples annealed at 275 and 375°C. Furthermore, the overall crystallite size of the Bi₂GeO₅ crystals in the glass ceramic samples annealed at 375°C is higher than that of annealed at 275°C. This implies that the annealing conditions in both temperature and time affected the growth of Bi₂GeO₅ crystals in the glass ceramics. This difference in the average crystallite size after annealed may play a more important role in the variation of ϵ_r values and the appearance of ferroelectric behavior [14].

The experimental on dielectric measurements at room temperature of Bi₂GeO₅ glass ceramics with various annealing temperatures and annealing dwell-times are graphically present in Fig. 4. It can be clearly seen that the dielectric constant (ϵ_r) at room temperature of Bi₂GeO₅ glass ceramics annealed at 375°C are higher than that of Bi₂GeO₅ glass ceramics annealed at 275°C and then the values of dielectric constant dramatically increases with increasing annealing dwell-time. This result has a good consistency with the result of the average crystallite size of the Bi₂GeO₅ phase as described before. The maximum dielectric constant values of annealed Bi₂GeO₅ glass ceramics was found of about 200 at 18 hours and 246 at 12 hours for the annealing temperature of 275 and 375°C, respectively. The considerable increase in ϵ_r values of annealed samples may not be mainly due to the densification of the samples, but also the re-orientation of Bi₂GeO₅ crystals distributed homogeneously within the bulk glass matrix and the increase of the average crystallite size of the Bi₂GeO₅ crystals at higher annealing (375°C). Moreover, the presence of cubic